

Д. К. Возняк, В. Б. Соболев, Г. О. Кульчицька, В. М. Бельський,
Ю. А. Галабурда

**Вміст цирконію і рідкісних земель у природно
й експериментально загартованих стеклах первинних
магматичних включень у цирконії рудної зони
Азовського Zr-REE родовища (Приазовський мегаблок
Українського щита)**

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Пономаренком)

Кристалізація циркону відбувалася на магматичному етапі становлення Азовського родовища. Дві групи стекел магматичних включень з різною кількістю SiO₂ (перша — 34–50%, друга — 56–66%) істотно відрізняються за вмістом Zr, Y, REE. Підвищені концентрації ZrO₂ до $(3,30\text{--}3,35) \pm 0,21\%$ характерні для стекел першої групи як природно, так і експериментально загартованих. Крім того, підвищені кількості ZrO₂ до $(1,38 \pm 0,13)\%$ і $(2,12 \pm 0,18)\%$ зазвичай притаманні й стеклам другої групи, що містять фтор.

Виявлення генетичного зв'язку рідкіснометальної мінералізації з еволюцією процесів магматизму — важлива петрологічна проблема. Її суть зводиться до встановлення умов нагромадження рідкісних металів у мінералоутворювальній системі й формування відповідних ендегенних родовищ у певних ділянках земної кори. Важливим критерієм при її розв'язанні є величина розчинності рідкісних елементів у різних за хімічним складом розплавах — складових еволюції магми.

На Українському щиті (УЩ) з гіперсолвусними сієнітами пов'язані великі скупчення магматичного циркону в Азовському цирконій-рідкісноземельному (Zr-REE) родовищі та Яструбецькому масиві, проте дані про вміст рідкісних металів у силікатних розплавах різного складу, що брали участь у їх формуванні, відсутні. Така інформація вкрай необхідна для відтворення особливостей умов його нагромадження на вказаних об'єктах.

Концентрацію цирконію та інших рідкісних елементів у магматичних розплавах отримано за результатами експериментальних досліджень та результатами визначення її в магматичних включеннях.

Експериментально встановлено, що концентрація насичення цирконієм силікатних розплавів відносно циркону, баделейту залежить від мольного співвідношення $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, вмісту CaO, Fe₂O₃, температури та інших чинників. Вона змінюється у широких межах (% за масою): від 0,01–0,02 (кислі магми пересичені Al₂O₃) [1, 2] до 3,97 і 4,97 (1230 °C), 5,18 і 5,78 (1300 °C), 11,01 і 11,82 (1600 °C) (відповідно для толейтових і лужних базальтів) [3].

У лабораторних експериментах не можливо врахувати всі змінні фактори, які впливають на концентрацію цирконію у природних магмах, що є недоліком цього методу. У разі визначення концентрації цирконію за флюїдними включеннями (термін “флюїд” вживається-

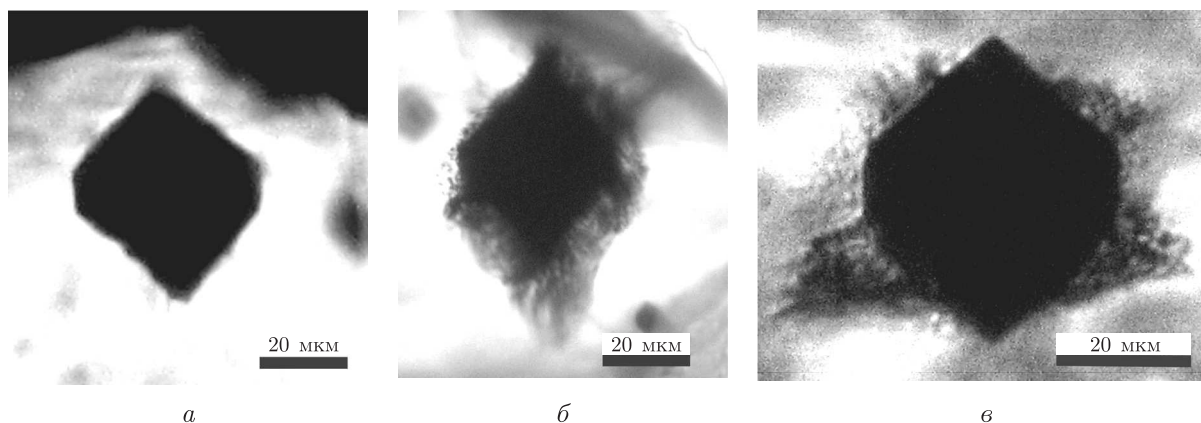


Рис. 1. Різний ступінь природного розтріскування первинних магматичних включень, що мають форму негативного кристала, в цирконі з рудної зони Азовського Zr-REE родовища. Ореоли дочірніх включень навколо розтрісканих включень в одних випадках є ледь помітними (а), в інших — великими (б, в).
Оптичний мікроскоп, прохідне світло

ся в його широкому значенні — газ, рідина, розплав) враховуються всі особливості хімічного складу та *PT*-параметри еволюції природних магматичних розплавів. Можливий перегрів включень відносно температури його захоплення в безцирконієвих [4] мінералах майже не вплине на вміст цирконію у склі включень (може лише трохи зменшити), тоді як перегрів включень у цирконі спричинить деяке збільшення концентрації цирконію в експериментально загартованому склі. Однак у такому випадку з'являється можливість визначати концентрацію цирконію у природному розплаві певного складу в заданому інтервалі температури.

Мета наших досліджень — оцінити концентрацію Zr й REE у магматичних розплавах, що брали участь у формуванні Азовського родовища, за хімічним складом природно й експериментально загартованих стекел первинних включень у кристалах циркону.

Загальна характеристика родовища. Азовське родовище за запасами Zr й REE наближається до найбільших родовищ світу [5–7]. Головним концентратором цирконію є циркон, а рідкісних земель — бритоліт з продуктами його заміщення та аланіт. Родовище відзначається складними умовами формування. Воно приурочене до однойменного штоку сієнітів, розташованого серед порід габро-сієнітової формації Південно-Кальчицького масиву (південна частина УЩ) [8].

Об'єкт і методи дослідження. Вивчалися первинні включення (від 10–20 до 40–70 мкм) переважно негативної форми, що законсервували магматичний розплав, у призматичних кристалах (1,5–2,0 мм за видовженням) циркону, як правило, II типу [8], відібраних із рудної зони родовища. Магматичні включення у цирконі здебільшого заповнені мінеральними і газовою фазами, іноді — ще й склом. Трапляються включення, заповнені лише склом та газовою фазою, які нерідко сильно розтріскані (рис. 1).

Скло утворилося внаслідок нагрівання включень високотермобаричними потоками CO₂-флюїду, які по тріщинах надходили у породу [9]. Температура потоків зазвичай забезпечувала не лише часткове або повне плавлення мінерального вмісту включень у цирконі, а й експлозивне (флюїдний тиск включення > зовнішній тиск) їх розтріскування. Оскільки флюїдні потоки спричинюють розтріскування включень, то їхня температура, найімовірніше, перевищувала температуру консервації включень, тобто $\geq 1030^{\circ}\text{C}$ [10]. Припинення

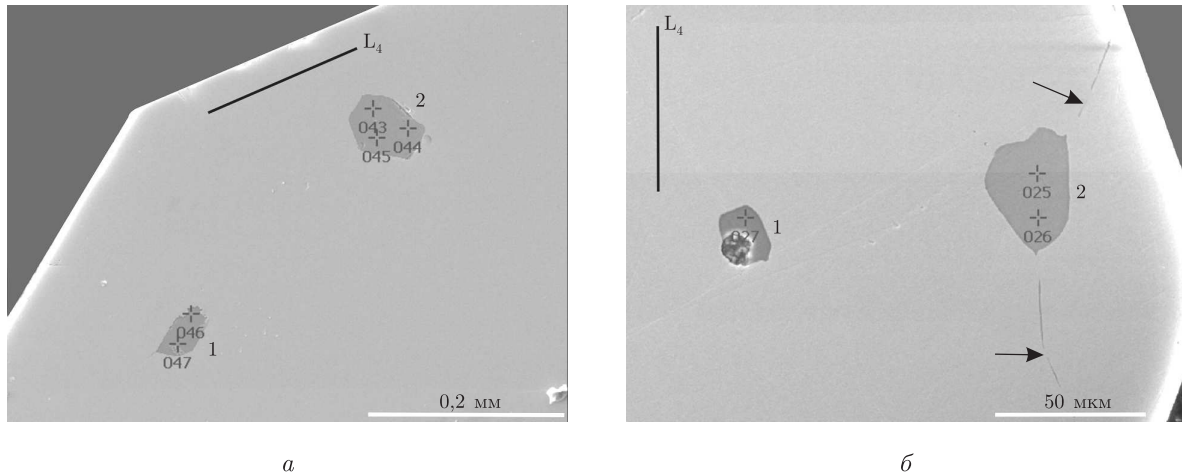


Рис. 2. Первинні магматичні вclusions в кристалах циркону з рудної зони Азовського Zr-REE родовища: *a* — природно загартовані стекла включень кристала Z-10: № 1 — другої групи; № 2 — першої групи; *б* — експериментально загартовані (1250 °С) стекла включень кристала Z-29: № 1 — другої групи; № 2 — першої групи. (Включения № 2 тріснуло в процесі нагрівання.) Заліковані тріщинки показано стрілками. РЕМ-зображення, сканувальний мікроскоп JSM-6700F (JEOL, Японія)

надходження флюїдних потоків супроводжується швидким охолодженням локально прогрітих ділянок до температури навколишньої породи. Утворене таким чином у включениях скло характеризується термінами: “скло природного загартування” або “природне скло”.

Для експериментально загартованих стекел тривалість нагрівання включень становила 6–8 год, іноді до 13 год, при цьому на останньому етапі нагрівання постійна температура (здебільшого в межах 1100–1250 °С) витримувалася впродовж 2–4 год.

Хімічний склад стекел включень було встановлено електронно-зондовим методом за допомогою мікроаналізатора типу WD/ED JXA-8200 (JEOL, Японія) в ЦТО НАН України (Київ). Растрові електронно-мікроскопічні зображення включень отримані О. А. Вишневським на електронному сканувальному мікроскопі JSM-6700F в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України.

Результати дослідження та їх обговорення. Циркон — один з найбільш ранніх магматичних мінералів родовища. Містить первинні флюїдні вclusions, що характеризуються великим розмаїттям хімічного складу як природно, так і експериментально загартованих стекел (табл. 1, 2). За масовим вмістом SiO₂ виділено дві групи стекел (відповідно й розплавів): перша — 34–50% (низько- і середньокремнеземисті), друга — 56–66% (середньокремнеземисті). Важливими для реконструкції умов формування родовища є кристали, що містять первинні вclusions із стеклами обох груп. Вони встановлені серед природно та експериментально загартованих стекел. Включения природних стекел характеризуються різним ступенем розтріскування, який корелює з гомогенністю їх вмісту: сильно розтріскані вclusions відзначаються більшою однорідністю хімічного складу скла.

Природно загартовані стекла просвічують і мають світло-коричневе забарвлення. Включения № 1 й № 2, що розташовані одне від одного на відстані дещо більше 0,2 мм (рис. 2, *a*), представляють обидві групи стекел. Включения № 1, заповнене склом, друга група, а включения № 2 — перша група (відповідно аналізу 1, 2 і 3–6 у табл. 1). Групи різко відрізняються між собою за масовим вмістом ZrO₂ (відповідно (0,65–0,66) ± 0,11% і

(2,17–2,20) ± 0,17%), F ((0,32–0,33) ± 0,04% і (2,37–2,43) ± 0,09%), CaO (1,44–1,58% і 13,46–13,75%), Nb₂O₅ ((0,11–0,12) ± 0,07% і (0,00–0,09) ± 0,06%). Тобто високі концентрації Zr, F, Ca приурочені до середньокремнеземистого (SiO₂ 49,42–50,18%) за хімічним складом скла (розплаву) включення № 2. Середньокремнеземисте скло (SiO₂ 58,92–60,27%) включення № 1 за ідентичних *PT*-умов містить також значні кількості ZrO₂ ((0,65–0,66) ± 0,11%). Еволюція магматичного розплаву в процесі росту кристала циркону йшла в напрямі зниження у ньому вмісту SiO₂, оскільки включення № 1 за відносним віком старше (більш раннє) за включення № 2. Стекла обох включень відзначаються великою нестачею (~4–13%) суми визначуваних елементів, що, імовірно, вказує на значний вміст летких, зокрема H₂O, CO₂, у магматичних розплавах.

Стекла другої групи включень № 3 – № 5 (див. аналізи 7–11 у табл. 1) відзначаються мінімальними концентраціями ZrO₂ і майже не містять фтору. Проте у сильно розтріска-

Таблиця 1. Хімічний склад природно загартованих стекол первинних включень (№ 1 – № 5) у цирконі рудної зони Азовського Zr-REE родовища, % за масою

Компоненти	№ 1 (Z-10)*		№ 2 (Z-10)*				№ 3 (Z-7)*	№ 4 (Z-21)*		№ 5 (Z-9)*	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	58,92	60,27	50,19	49,68	49,42	49,44	60,95	63,16	59,46	60,40	64,37
TiO ₂	0,08	0,05	0,16	0,16	0,14	0,15	0,06	0,02	0,05	0,02	0,00
ZrO ₂	0,66	0,65	2,17	2,20	2,17	2,19	0,14	0,01	0,07	0,06	0,07
HfO ₂	0,00	0,00	0,00	0,16	0,01	0,03	0,12	0,10	0,00	0,00	0,05
Al ₂ O ₃	17,54	18,11	14,67	14,64	14,50	14,46	17,77	19,18	17,74	18,11	19,42
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
FeO	3,85	3,85	5,50	5,58	5,46	5,63	0,71	0,04	0,08	0,18	0,12
MnO	0,19	0,19	0,08	0,18	0,11	0,17	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,04	0,05	0,27	0,28	0,27	0,27	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	1,44	1,58	13,76	13,60	13,48	13,46	1,62	0,00	0,02	0,04	0,05
Na ₂ O	1,64	1,64	1,91	2,06	1,88	1,94	2,78	10,81	1,61	0,85	11,67
K ₂ O	1,41	1,42	1,94	1,85	1,88	1,86	2,43	0,04	14,00	13,25	0,03
P ₂ O ₅	0,05	0,08	0,03	0,05	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Nb ₂ O ₅	0,12	0,11	0,05	0,00	0,09	0,00	0,00	0,04	0,00	0,05	0,00
F	0,32	0,33	2,43	2,37	2,45	3,88	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02
Cl	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,07	0,06	0,09	0,05	0,09	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
La ₂ O ₃	0,09	0,15	0,02	0,00	0,07	0,04	0,00	0,05	0,00	0,00	0,04
Ce ₂ O ₃	0,13	0,14	0,14	0,09	0,14	0,06	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Pr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,06	0,06	0,04	0,10	0,04	0,00	0,00	0,04	0,04
Nd ₂ O ₃	0,06	0,06	0,08	0,04	0,04	0,03	0,07	0,00	0,05	0,00	0,00
Sm ₂ O ₃	0,06	0,00	0,05	0,00	0,09	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	0,02
Eu ₂ O ₃	0,00	0,00	0,07	0,06	0,00	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,09	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02
Tb ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01
Dy ₂ O ₃	0,00	0,08	0,09	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ho ₂ O ₃	0,00	0,00	0,12	0,09	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Er ₂ O ₃	0,00	0,00	0,05	0,01	0,03	0,08	0,03	0,02	0,00	0,01	0,03
Yb ₂ O ₃	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,06
Сума	86,70	88,85	94,02	93,30	92,48	94,03	86,99	93,52	93,14	93,09	96,11

*Номер кристала.

ному включенні № 3 (хоча фтор відсутній) масовий вміст ZrO_2 становить $(0,14 \pm 0,07)\%$. Природно загартовані стекла не завжди відзначаються однорідністю хімічного складу. Хоча температура розтріскування включень, найімовірніше, перевищує температуру їх консервації, у кожному конкретному випадку тривалість дії високих температур не завжди була достатньою для отримання гомогенного скла. Так, скло включень № 1 — № 3 (див. табл. 1) є більш-менш однорідним за хімічним складом, а включень № 4 й № 5 — неоднорідним.

Експериментально загартовані стекла. Загартування стекел включень здійснювалося у діапазоні від 870 до 1250 °С. У кристалі Z-29 на відстані < 0,1 мм знаходяться включення № 1 й № 2 (див. рис. 2, б), що заповнені стеклами другої й першої групи (див. відповідно аналізи 1–3 у табл. 2). Включення зі склом другої групи більш раннє, тобто, як і в першому випадку (див. рис. 2, а), кристал у своєму рості зафіксував різку зміну хімічного складу магматичного розплаву у бік зменшення вмісту в ньому SiO_2 .

Таблиця 2. Хімічний склад експериментально загартованих стекел первинних включень у цирконі рудної зони Азовського Zr-REE родовища, % за масою

Компоненти	№ 1, № 2 (1250 °C), (Z-29)*		№ 3 (1250 °C), (Z-11)*				№ 4 (1100 °C), (Z-12)*	№ 5 (1100 °C), (Z-5)*		№ 6 (870– 895 °C), (Z-27)*	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	59,54	34,67	33,92	63,94	64,80	57,06	56,09	62,56	61,47	66,38	60,50
TiO ₂	0,11	0,00	0,00	0,12	0,17	0,17	0,19	0,01	0,00	0,01	0,06
ZrO ₂	1,53	3,30	3,35	0,69	0,70	1,00	1,00	0,30	0,44	2,12	1,38
HfO ₂	0,01	0,21	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	0,01
Al ₂ O ₃	17,04	18,60	18,59	18,49	18,09	16,12	16,12	18,08	17,82	17,71	18,45
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	2,65	2,49	2,47	4,75	4,45	4,68	4,56	3,13	3,69	0,85	1,31
MnO	0,00	0,04	0,00	0,11	0,07	0,11	0,11	0,09	0,04	0,09	0,10
MgO	0,11	0,22	0,19	0,31	0,32	0,33	0,31	0,16	0,16	0,33	0,37
CaO	0,96	13,58	13,40	1,46	1,30	1,72	1,66	0,93	0,98	1,81	2,36
Na ₂ O	1,18	0,84	0,88	1,14	0,98	1,87	1,64	1,84	1,76	0,12	2,74
K ₂ O	0,35	0,01	0,04	1,22	1,23	1,86	1,79	3,12	2,96	0,36	1,42
P ₂ O ₅	0,05	4,70	10,50	0,04	0,04	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01
Nb ₂ O ₅	0,03	0,00	0,00	0,08	0,05	0,06	0,00	0,03	0,02	0,09	0,04
F	0,20	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Cl	0,11	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Y ₂ O ₃	0,03	0,86	0,95	0,03	0,03	0,09	0,14	0,02	0,00	0,06	0,08
La ₂ O ₃	0,11	1,53	1,40	0,09	0,03	0,06	0,07	0,16	0,00	0,29	0,44
Ce ₂ O ₃	0,09	2,69	2,84	0,03	0,14	0,01	0,07	0,00	0,15	0,14	0,20
Pr ₂ O ₃	0,02	0,51	0,42	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,10
Nd ₂ O ₃	0,06	1,95	2,01	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,00	0,04	0,18
Sm ₂ O ₃	0,00	0,37	0,26	0,00	0,03	0,08	0,00	0,06	0,06	0,00	0,03
Eu ₂ O ₃	0,00	0,22	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,08
Gd ₂ O ₃	0,00	0,12	0,19	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,02	0,00
Tb ₂ O ₃	0,04	0,00	0,00	0,04	0,08	0,01	0,08	0,06	0,03	0,01	0,02
Dy ₂ O ₃	0,02	0,30	0,14	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,02	0,01	0,06
Ho ₂ O ₃	0,01	0,00	0,08	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,13	0,02	0,02
Er ₂ O ₃	0,04	0,18	0,05	0,10	0,06	0,00	0,04	0,08	0,04	0,00	0,00
Yb ₂ O ₃	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,07	0,00	0,08	0,04	0,00	0,16
Сума	84,29	87,48	91,99	92,71	92,68	85,41	84,00	90,81	89,91	90,56	90,14

*Номер кристала.

Скло першої групи у включенні № 2 (SiO_2 33,92–34,67%) (температура загартування ~ 1250 °C) містить максимальні кількості ZrO_2 (3,30–3,35) \pm 0,20%, великі концентрації Y й REE, P, CaO (13,40–13,58%), але не має F (див. аналізи 2, 3 у табл. 2). За масовим вмістом цих компонентів воно різко відрізняється від скла другої групи включення № 1, хоча в останньому також містяться значні кількості ZrO_2 (1,53 \pm 0,15)%, а концентрація F досягає (0,20 \pm 0,05)% (див. аналіз 1 у табл. 2). Оскільки температура загартування цих включень, імовірно, перевищує температуру їх захоплення, то, можливо, така різниця у їхньому складі пояснюється розчиненням невиявленого у включенні мінералу-супутника [11]. Не виключено, що на присутність його у склі включення № 2 вказує велика різниця у вмісті P_2O_5 (4,70 \pm 0,19)% і (10,50 \pm 0,32)% (див. аналізи 2, 3 у табл. 2). Проте у будь-якому випадку фосфатно-низькокремнеземистий розплав, близький за хімічним складом до скла включення № 2, що має форму негативного кристала, за високих температур може містити в розчиненому стані великі кількості ZrO_2 (3,30–3,35) \pm 0,20%, Y_2O_3 (0,86–0,95) \pm 0,13%, REE_2O_3 7,89–7,59% і формувати рудні поклади.

У стеклах другої групи (див. аналізи 4–11 у табл. 2) масовий вміст ZrO_2 знаходиться в межах від (0,30 \pm 0,08)% до (2,12 \pm 0,17)%, а F — (0,00–0,02) \pm 0,03%. Хоча скло включення № 3 не містить фтору, воно відзначається значною масовою концентрацією ZrO_2 (0,69–0,70) \pm 0,11% внаслідок, імовірно, вищої температури загартування відносно включень № 4 — № 6. Включення № 6 містить фази бритоліту (мінералу-супутника), а вміст La_2O_3 й Ce_2O_3 у склі відповідно становить (0,36 \pm 0,14)% і (0,17 \pm 0,14)%. Нестача суми визначуваних елементів у експериментально загартованому склі також є великою — 7–15%. Оскільки Zr є одним із найбільш ранніх магматичних мінералів родовища, то розмаїття складу флюїдних включень у цирконі рудної зони, яка, імовірно, зумовлена тим, що в її формуванні брали участь флюїди, збагачені F, P, котрі, як продукти дегазації глибинних осередків магми, імпульсами тривалий час надходили по зонах глибинних розломів. Магматичні розплави в значних кількостях містили, імовірно, також H_2O , CO_2 , оскільки нестача суми визначуваних елементів становить ~ 5 –15%.

Таким чином, кристалізація циркону на Азовському Zr-REE родовищі відбувалася на магматичному етапі його становлення. Дві групи стекел природно й експериментально загартованих первинних включень у цирконі, що різняться за вмістом SiO_2 (перша — 34–50% (середньо-, низькокремнеземиста); друга — 56–66% (середньокремнеземиста), містять різну кількість Zr, Y, REE).

Підвищені масові концентрації ZrO_2 до (3,30–3,35) \pm 0,21% характерні для стекел першої групи як природно, так і експериментально загартованих. Крім того, значні кількості ZrO_2 до (1,38 \pm 0,13)% і (2,12 \pm 0,18)% зазвичай притаманні й стеклам другої групи, що містять F. Оскільки температура загартування природних та експериментальних стекел перевищує температуру консервації включень, то концентрація цирконію у магматичному розплаві була здебільшого трохи нижчою за отримані значення.

Вміст Y, REE у склі включень є переважно незначним, що не дозволяє достовірно визначати їх електронно-зондовим аналізом, і лише в одному випадку — великим. Він стоїть на низькокремнеземистого (SiO_2 33,92–34,67%) скла, в якому вміст Y_2O_3 становить (0,86–0,95) \pm 0,13%, а REE_2O_3 — 7,59–7,89%. Крім того, скло концентрує і максимальні кількості цирконію.

Нагромадженню рудних елементів на родовищі сприяли продукти дегазації магми, передовсім F й P, які по зонах глибинних розломів надходили з її глибинних осередків.

1. *Watson E. B.* Zircon saturation in felsic liquids: experimental results and applications to trace element geochemistry // *Contrib. Miner. and Petrol.* – 1979. – **70**, No 4. – P. 407–419.
2. *Watson E. B., Harrison T. M.* Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 1983. – **64**, No 2. – P. 295–304.
3. *Козарко Л. Н., Лазуткина Л. Н., Кригман Л. Д.* Условия концентрирования циркония в магматических процессах. – Москва: Наука, 1988. – 122 с.
4. *Андреева И. А., Коваленко В. И.* Эволюция магм трахидацитов и пантеллеритов бимодальной ассоциации вулканитов проявления Дзарта-Худук, Центральная Монголия: по данным изучения включений в минералах // *Петрология.* – 2011. – **19**, № 3. – С. 363–385.
5. *Стрекозов С. Н., Васильченко В. В., Гурский Д. С. и др.* Геологическое строение и характер оруденения Азовского месторождения // *Мінерал. ресурси України.* – 1998. – № 3. – С. 6–9.
6. *Melnikov V. S., Kulchitskaya A. A., Kryvdik S. G. et al.* The Asov Deposit – a New Type of Rare-Metal Objects of Ukraine // *Mineral. J.* – 2000. – **22**, No 5. – /6. – P. 39–49.
7. *Панов Б. С., Панов Ю. Б.* Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометалльной области Украинского щита // *Мінерал. журн.* – 2000. – **22**, № 1. – С. 81–86.
8. *Мельников В. С., Возняк Д. К., Гречановская Е. Е. и др.* Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Там же. – 2000. – **22**, № 1. – С. 42–61.
9. *Voznyak D. K., Melnikov V. S., Chernysh D. S., Ostapenko S. S.* Influence of CO₂-fluid flows on forming of Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shield). 3rd Biennial Conf. of Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI III) and 14th Intern. Conf. on Termobarogeochemistry (TBG XIV), Novosibirsk, 15–20 Sept., 2010 / Ed. V. V. Sharygin / Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, V. S. Sobolev Inst. of Geology and Mineralogy: Publishing House of SB RAS, 2010. – P. 260–261.
10. *Voznyak D., Kulchitska G., Vyshnevskiy O., Ostapenko S.* Sing of magma liquation in minerals of the Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shid). Alkaline rocks: petrology mineralogy, geochemistry // Conf. dedicated to the memory of J. A. Morozewich, Kiev 19–21 Sept., 2010. – Kyiv: M. P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine, 2010. – P. 67–68.
11. *Каложный В. А.* Методи вивчення багатозафазових включень у мінералах. – Київ: Вид-во АН УРСР, 1960. – 168 с.

*Інститут геохімії, мінералогії та рудотворення
ім. М. П. Семененка НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 18.07.2011

**Д. К. Возняк, В. Б. Соболев, А. А. Кульчицкая, В. М. Бельский,
Ю. А. Галабурда**

**Содержание циркония и редких земель в природных
и экспериментально закаленных стеклах первичных включений
в цирконе рудной зоны Азовского Zr-REE месторождения
(Приазовский мегаблок Украинского щита)**

Кристаллизация циркона происходила на магматическом этапе становления Азовского месторождения. Две группы расплавленных включений с разным содержанием SiO₂ (первая — 34–50%, вторая — 56–66%) существенно разнятся по содержанию Zr, Y, REE. Повышенные концентрации ZrO₂ до (3,30–3,35) ± 0,21% характерны для стекол первой группы как естественно, так и экспериментально закаленных. Кроме того, повышенные количества ZrO₂ до (1,38 ± 0,13)% и (2,12 ± 0,18)% фиксируются и в стеклах второй группы, содержащих фтор.

D. K. Voznyak, V. B. Sobolev, H. O. Kulchytska, V. M. Belskyi,
Yu. A. Galaburda

Concentrations of zirconium and rare earth elements in naturally and experimentally hard-tempered glasses in primary inclusions in zircon of the ore zone of the Azov Zr-REE deposit (Azov megablock, Ukrainian Shield)

Zircon was crystallized on the magmatic stage of formation of the Azov deposit. Two groups of melt inclusions have different contents of SiO₂ (first – 34–50%, second – 56–66%) and they differ in the concentrations of Zr, Y, REE. The zirconium heightened concentrations $(3.30\text{--}3.35) \pm 0.21\%$ are characteristic of naturally and experimentally hard-tempered glasses of the first group. In addition, fluorine glasses of the secondary group have the heightened amount of ZrO₂: $(1.38 \pm 0.13)\%$ and $(2.12 \pm 0.18)\%$.