

УДК 550.4.641 (477)

С.Г. Кривдік, О.В. Дубина, А.І. Самчук, О.Г. Антоненко

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: kryvdik@igmof.gov.ua

ТИПОХІМІЗМ АПАТИТУ ІЗ БАГАТИХ ІЛЬМЕНІТОВИХ РУД КОРСУНЬ-НОВОМИРГОРОДСЬКОГО І КОРОСТЕНСЬКОГО АНОРТОЗИТ-РАПАКІВІГРАНІТНИХ ПЛУТОНІВ (УКРАЇНА)

Досліджено апатит із багатих ільменітових руд Корсунь-Новомиргородського (Носачівське родовище) і Коростенського (Пенізевицький рудопрояв) анортозит-рапаківігранітних плутонів. Руди з них представлені норитами з високим (25–50 %) вмістом ільменіту і порівняно низьким (1–3 %) апатиту. При цьому апатит кристалізувався переважно на пізньомагматичному етапі (часто приурочений до інтерстицій між ільменітом, гіперстеном і плагіоклазом або ж до гранофірових ділянок у нориті). На відміну від більшості рудних габроїдів анортозитових масивів України і світу досліджувані рудні норити не містять первинного магнетиту, а ільменіт в них практично без гематитового міналу. Апатит з цих порід виявився аномальним за хондритнормованими спектрами рідкісноземельних елементів. У них надзвичайно глибока (0,06–0,10) негативна Eu аномалія (в інших типових для анортозитових масивів апатит-магнетит-ільменітових і суттєво ільменітових рудах ця аномалія становить 0,30–0,45). Такі глибокі Eu аномалії в апатитах автори пояснюють відновними умовами формування рудних ільменітових норитів. За таких умов у рудогенерувальному базитовому розплаві не кристалізувався магнетит, а Eu перебував переважно у двовалентному стані та екстрагувався кумулятивним плагіоклазом. Інтенсивне плагіоклазове фракціонування (в Носачівському родовищі наявні анортозити) призвело до "дефіциту" Eu (глибокі негативні аномалії) у пізньому апатиті. Про відновні умови кристалізації цих рудних норитів, крім відзначених особливостей хімічного складу ільменіту та відсутності магнетиту, свідчить наявність графіту. Такі особливості хімізму апатиту та ільменіту можуть розглядатися як критерії діагностики та пошуків багатих ільменітових руд у базитах.

Вступ. Анортозит-рапаківігранітні та анортозит-чарнокітові плутони та масиви України і багатьох регіонів світу відомі наявністю родовищ апатит-магнетит-ільменітових або суттєво ільменітових руд. Особливо багатим на такі родовища виявився Коростенський плутон, тоді як у Корсунь-Новомиргородському плутоні та подібному до нього Південно-Кальчицькому масиві відкрито поки що по одному родовищу. Більшість цих родовищ характеризується магнетитвмісними рудами (інколи магнетит навіть переважає над ільменітом). Ці родовища досить добре вивчені попередніми дослідниками і авторами цієї статті [5–10]. Серед об'єктів виділяються суттєво ільменітові — родовище Носачівське (Кор-

сунь-Новомиргородський плутон) та два рудопрояви в межах Коростенського плутону — Пенізевиці та Граби-Меленівське [7–9]. Певною мірою вони подібні до відомого родовища Телнес у Норвегії [12], але відрізняються від нього повною відсутністю первинного магнетиту. Раніше нами було виконано детальний опис Носачівського родовища та його породотворювальних мінералів, у тому числі ільменіту [5]. У цій статті ми розглянули особливості хімізму апатиту з Носачівського родовища та Пенізевицького рудопрояву. Позаяк апатит з цих об'єктів несподівано виявився незвично аномальним за хондритнормованими спектрами рідкісноземельних елементів (REE), а саме глибокими негативними Eu аномаліями ($Eu/Eu^* = 0,06–0,10$), то це, на нашу думку, заслуговує на окрему коротку публікацію.

© С.Г. КРИВДІК, О.В. ДУБИНА,
А.І. САМЧУК, О.Г. АНТОНЕНКО, 2012

Коротка характеристика апатитвмісних порід. Породи і головні мінерали Носачівського родовища розглянуто нами раніше [5], а короткий опис рудопрояву Пенізевиці наведено в роботах [7—9]. У табл. 1 наведено результати хімічних аналізів порід, апатити з яких ми дослідили. Зразок рудного нориту з рудопрояву Пенізевиці люб'язно надав О.В. Митрохін, якому ми щиро вдячні.

Породи, апатит з яких досліджено, являють собою багаті на ільменіт норити. Вміст ільменіту в них становить 25—50 % (у деяких зразках масивних руд досягає 60—65 %), а вміст апатиту є досить низьким (1—3 %) порівняно з більш поширеними рудоносними апатит-магнетит-ільменітовими габроїдами з Коростенського плутону [6, 7] і подібного до нього Південно-Кальчицького масиву [4, 6]. При цьому апатит у шліфах виглядає як пізньомагматичний мінерал, на чому наголошено в наших попередніх публікаціях. Він виділяється у двох формах: 1) в інтерстиціях між зернами більш ранніх породоутворювальних кумулятивних мінералів (ільменіт, гіперстен, плагіоклаз) і в таких випадках є ксеноморфним щодо них; 2) приурочений до пізніших гранофірових або навіть суттєво кварцових ділянок у породі, де ідіоморфні кристалики апатиту мають переважно короткопризматичний габітус з гранями біпіраміди (фото в роботі [5]). Ці спостереження та відомі експериментальні дані (Когарко и др., 1987) свідчать про недосиченість досліджуваних базитів (їхніх розплавів) фосфором і, як наслідок, пізньомагматичну кристалізацію апатиту. В насичених фосфором розплавах апатит кристалізується у вигляді ідіоморфних кристалів разом з іншими породоутворювальними мінералами або навіть дещо раніше за них.

На відміну від типових рудних габроїдів анортозит-рапаківігранітних плутонів, у досліджуваних рудних норитах повністю відсутній первинний магнетит. Як показують спостереження в шліфах і петрохімічні розрахунки, рудоносні породи мають у своєму складі модальний і нормативний кварц (табл. 1).

Серед габроїдів Носачівського родовища є також і різновиди з олівіном (олівінвмісні норити, норито-троктоліти, троктоліти), що містять більше апатиту (до 5 %). Проте взаємовідношення цих олівінових габроїдів з більш поширеними рудними ільменітовими норитами остаточно не з'ясовані.

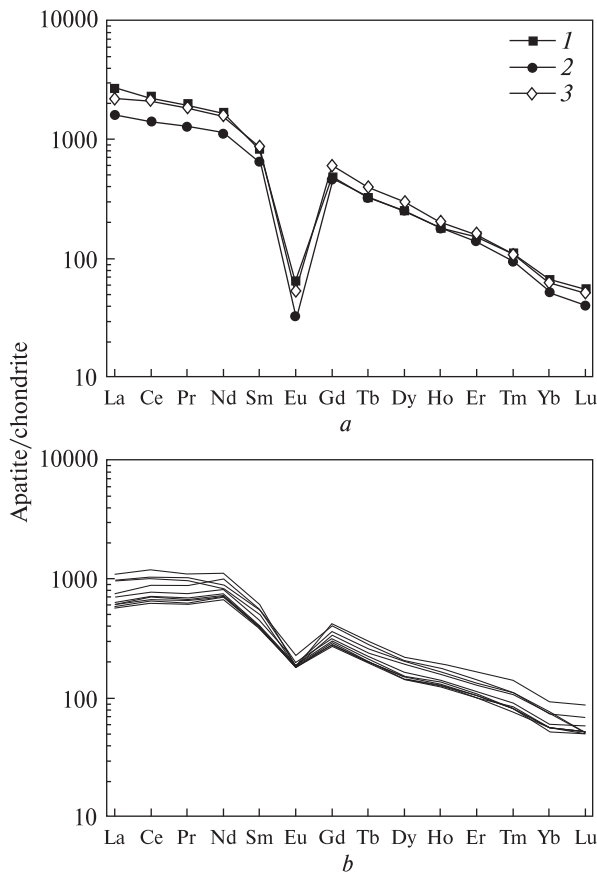
Таблиця 1. Хімічний та нормативний склад багатих на ільменіт габроїдів

Table 1. The chemical and normative composition of ilmenite-rich gabbroids

Порода	1	2	3
Номер зразка	1602/106,5	1703/145	68Д-7
SiO ₂	22,04	33,80	33,82
TiO ₂	26,08	18,40	16,71
Al ₂ O ₃	9,62	5,98	7,87
Fe ₂ O ₃	3,24	8,66	0,75
FeO	28,78	18,37	23,24
MnO	0,33	0,23	0,24
MgO	3,28	2,16	7,21
CaO	3,60	6,54	3,50
Na ₂ O	1,30	1,76	1,89
K ₂ O	0,75	0,90	1,22
P ₂ O ₅	0,64	0,94	0,23
S _{зар}	0,08	0,25	0,21
H ₂ O ⁻	0,05	0,99	—
В. п. п.	0,32	0,68	2,99
Сума	100,11	99,66	100,27
Na + K/Al	0,31	0,65	0,56
Fe/(Fe + Mg)	0,85	0,87	0,65
<i>Нормативний склад</i>			
Il	49,7	35,7	32,7
Mt	4,7	5,8	1,1
Нem	—	4,8	—
Pr	—	0,5	0,5
Ap	1,5	2,2	0,6
Cor	1,7	—	—
Fo	3,7	—	7,0
Fa	3,8	—	6,2
En	2,9	—	7,1
Fs	2,8	—	5,7
Wo	—	2,4	—
Di	—	11,8	3,2
Hed	—	—	2,3
An	13,7	5,9	9,7
Alb	11,0	15,2	16,5
Or	4,5	5,4	7,4
Q	—	10,2	—

П р и м і т к а. Тут і у табл. 2: 1, 2 — рудні габро-норити Носачівського родовища; 3 — рудний норит Пенізевицького рудопрояву. *Символи мінералів:* Alb — альбіт, An — анортит, Ap — апатит, Cor — корунд, Di — діопсид, En — енстатит, Fa — фаяліт, Fo — форстерит, Fs — феросиліт, Hed — геденбергіт, Нem — гематит, Il — ільменіт, Mt — магнетит, Or — ортоклаз, Pr — пірит, Q — кварц, Wo — воластоніт. Аналізи виконані в хімічній лабораторії ІГМР ім. М.П. Семеника НАН України, аналітик О.П. Красюк.

N o t e: 1, 2 — ore gabbro-norite of Nosachiv deposit; 3 — ore norite of Penezevychi occurrence. Analyses are carried out in the chemical laboratory of M.P. Semenenko IGMOF NAS of Ukraine by O.P. Krasuyuk.



Спектри розподілу REE в апатитах габроїдів: *a* — 1 — Пенizeвицький рудопрояр, 2, 3 — Носачівське родовище; *b* — Федорівське [10] і Стремигородське (дані авторів) родовища

REE distribution patterns in apatites from gabbroids: *a* — 1 — Penyzevychi occurrence, 2, 3 — Nosachiv deposit; *b* — Fedorivka [10] and Stremygorod (author's data) deposits

Для Носачівського родовища (як і для інших анортозитових масивів) характерними і часто більш розширеними породами є анортозити, хоча взаємовідношення цих анортозитів з навколишніми анортозитами Смілянського масиву також не досліджені. Відзначимо, що серед анортозитів родовища є різновиди з основним (переважно) і середнім (андезиніти) плагіоклазом. Останні описав В.С. Тарасенко [8]. Ще однією мінералогічною особливістю Носачівського родовища є наявність графіту в габроїдах. Він порівняно часто спостерігався в шліфах і аншліфах та під час мікрозондових досліджень. Графіт у габроїдах Корсунь-Новомиргородського плутону розглянутий у спеціальній роботі [3]. За усним повідомленням О.В. Митрохіна, графіт спостерігався також у породах, що оточують ільменітові норити Пенizeвицького рудопрояру.

Геохімічні особливості апатиту. Результати мікрозондових досліджень апатиту Носачівського родовища з визначенням фтору, головних лантаноїдів, ітрію та стронцію коротко викладені раніше [5]. Відзначимо, що апатит Носачівського родовища належить до повністю насиченого фтором (до 3,6 % F) різновиду (F-apatit).

За допомогою методу *ICP MS* було проаналізовано два апатити з рудних норитів Носачівського родовища та апатит з подібних порід Пенizeвицького рудопрояру (табл. 2). Хоча цих результатів, на перший погляд, видається замало, однак щодо їхньої аномальності сумнівів не виникає. Нами виконано порівняння одержаних результатів з параметрами апатитів з більш поширених ("типових") рудоносних габроїдів Коростенського плутону (Федорівське, Стремигородське, Давидківське родовища) і Південно-Кальчицького масиву (Володарське родовище) та деяких закордонних масивів (провінція Рогаланд, Норвегія).

Таблиця 2. Концентрація стронцію, ітрію та рідкісноземельних елементів в апатитах, ppm
Table 2. Sr, Y and REE concentration in apatites, ppm

Порода	1	2	3
Номер зразка	1602/106,5	1703/145	68Д-7
Sr	321,48	324,75	271,84
Y	507,35	593,39	485,94
La	583,68	816,72	953,18
Ce	1350,64	2002,98	2148,25
Pr	175,87	252,32	270,45
Nd	801,34	1115,68	1179,35
Sm	147,27	200,26	193,55
Eu	2,79	4,60	5,59
Gd	139,72	184,21	145,10
Tb	18,95	23,18	18,83
Dy	95,29	114,15	97,69
Ho	15,44	17,32	15,71
Er	34,75	39,71	37,43
Tm	3,39	3,80	3,88
Yb	13,02	15,37	16,41
Lu	1,53	1,95	2,09
ΣREE	3383,67	4792,24	5087,52
Eu/Eu*	0,06	0,07	0,10
La/Yb	30,30	35,91	39,25

Примітка. Аналізи виконані за допомогою методу *ICP MS* (аналізатор *Element-2*) в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України.

Note. Rocks — see in Table 1. Analyses carried out by *ICP MS* (analyzer *Element-2*) in M.P. Semenenko IGMOF NAS of Ukraine.

У спектрах REE досліджуваних апатитів виявлено дуже глибокі (0,06—0,10) негативні Eu аномалії (рисунок), тоді як у "типових" рудних габроїдах вони становлять 0,30—0,45 [10]. Для порівняння наводимо спектри REE з апатитів найбільш вивченого Федорівського та Стремгородського апатит-титаномагнетит-ільменітових родовищ [10], подібних до спектрів REE з ільменітових родовищ провінції Рогаланд (Норвегія) [11, 12].

На даний час ми не маємо інформації щодо наявності подібних спектрів REE в апатитах з будь-яких інших габроїдів. Ці спектри дещо нагадують спектри REE з деяких диференційованих гранітів (коростенських, пержанських [1, 2]), проте відрізняються крутішим їх нахилом і, відповідно, співвідношенням легких і важких лантанодів. За співвідношенням останніх спектри REE з апатитів досліджуваних рудних норитів загалом подібні до таких з інших ("типових") габроїдів, суттєво відрізняючись за величиною Eu/Eu* (рисунок). Зрештою, вони також подібні між собою за співвідношенням Sr, Y, LREE, HREE, що, звичайно, обумовлено подібністю апатитвмісних порід. Різкі відмінності за Eu/Eu* ми пояснюємо дещо різними умовами кристалізації порід, апатити з яких проаналізовано. Ці апатити характеризуються дещо підвищеним вмістом Y (відносно Ce) та порівняно низьким — Sr (табл. 2), як це властиво для цього мінералу з рудних габроїдів Українського щита.

Обговорення результатів та висновки. На сьогодні не відомі аналогічні Носачівському родовища ільменітових руд. Найбільш подібними до нього є рудопрояви Пенізевиці та Граби-Меленівське (apatиту з останнього ми, на жаль, не маємо). Існує певна подібність між родовищами Носачівське і Телнес (Норвегія). Проте останнє відрізняється від Носачівського перш за все хімічним складом ільменіту (значно вищий вміст гематитового міналу, MgO і Cr₂O₃) та незначною кількістю магнетиту. Ільменіт з Носачівського родовища характеризується відсутністю або дуже низьким вмістом (розрахункового) гематитового міналу [5]. Крім того, в рудах Носачівського родовища значно вища залізистість піроксенів [4, 5]. Форма виділення ільменіту, його співвідношення з іншими породоутворювальними мінералами та дещо підвищений вміст MgO (до 2,0 %) і Cr₂O₃ (0,23 %) пояснюються ранньою кумуляцією його кристалів, тоді як апа-

тит належить до пізньомагматичних утворень. Значний обсяг анортозитів у цьому родовищі може свідчити про інтенсивне плагіоклазове фракціонування.

Відсутність магнетиту в породах і відсутність гематитового міналу або дуже низький його нормативний (розрахунковий) вміст в ільменіті, а також наявність графіту свідчать, безперечно, про низьку фугітивність кисню в процесі формування досліджених рудних ільменітових норитів. За таких відновних умов Eu міг перебувати переважно у двовалентному стані. Інтенсивне плагіоклазове фракціонування з екстракцією Eu²⁺ призвело до деплетації цим елементом на пізньомагматичному етапі формування родовища. На цей час припадає кристалізація апатиту, який, звичайно, успадкував деплетований європій спектр REE.

Очевидно, утворення багатих ільменітових і безмагнетитових руд носачівського типу є досить рідкісним випадком у природі. Разом з вже відомими особливостями хімічного складу ільменіту виявлені аномальні спектри REE в апатиті з руд Носачівського родовища та подібного до нього Пенізевицького рудопрояву можуть бути розглянуті як критерії діагностики та пошуків багатих ільменітових руд у базитах.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Есипчук К.Е.* Петролого-геохимические основы формирования анализа гранитоидов докембрия. — Киев : Наук. думка, 1988. — 231 с.
2. *Есипчук К.Е., Орса В.И., Щербаков И.Б. и др.* Гранитоиды Украинского щита : петрохимия, геохимия, рудоносность. — Киев : Наук. думка, 1993. — 263 с.
3. *Квасница В.Н., Крочук В.М., Мельников В.С., Яценко В.Г.* Кристалломорфология графита из магматических пород Украинского щита // Минерал. журн. — 1988. — 10, № 5. — С. 68—76.
4. *Кривдік С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В.* Хімізм піроксенів з рудоносних (apatит, ільменіт) основних та ультраосновних порід Українського щита // Геол. журн. — 2009. — № 3. — С. 51—59.
5. *Кривдік С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В. та ін.* Особливості речовинного складу Носачівського апатит-ільменітового родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон, Український щит) // Минерал. журн. — 2009. — 31, № 3. — С. 55—78.
6. *Кривдік С.Г., Дубина О.В., Гуравський Т.В.* Деякі мінералогічні та петрологічні особливості рудоносних габроїдів (фосфор, титан) анортозит-рапаківігранітних плутонів Українського щита // Там же. — 2008. — 30, № 4. — С. 41—57.
7. *Митрохіна Т.В.* Геологічна будова, речовинний склад та умови формування титаноносних габроїдних ін-

- трузій Волинського мегаблоку Українського щита : Автореф. дис. ... канд. геол. наук. — К., 2009. — 19 с.
8. *Тарасенко В.С.* Богатые титановые руды в габбро-анортозитовых массивах Украинского щита // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1990. — № 8. — С. 35—44.
 9. *Тарасенко В.С.* Минерально-сырьевая база титановых руд Украины // Геол. журн. — 1992. — № 5. — С. 92—103.
 10. *Шумлянський Л.В.* Варіації хімічного складу силікатних мінералів та апатиту Федорівського апатит-ільменітового родовища (Коростенський плутон) // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 1. — С. 5—22.
 11. *The Rogaland intrusive massifs — an excursion guide* // Norg. geol. unders. rep. — 2001. — 029. — 139 p.
 12. *Charlier B.* Petrogenesis of magmatic iron-titanium deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites. — Univ. de Liege, 2007. — 165 p.

Надійшла 16.06.2011

*С.Г. Кривдик, А.В. Дубина,
А.И. Самчук, А.Г. Антоненко*

ТИПОХИМИЗМ АПАТИТА ИЗ БОГАТЫХ ИЛЬМЕНитОВЫХ РУД КОРСУНЬ-НОВОМИРГОРОДСКОГО И КОРОСТЕНСКОГО АНОРТОЗИТ-РАПАКИВИГРАНИТНЫХ ПЛУТОНОВ (УКРАИНА)

Исследован апатит из богатых ильменитовых руд Корсунь-Новомиргородского (Носачевское месторождение) и Коростенского (Пенизевичское рудопроявление) анортозит-рапаквивгранитных плутонов. Руды из них представлены норитами с высоким (25—50 %) содержанием ильменита и сравнительно низким (1—3 %) апатита. При этом апатит кристаллизовался преимущественно на позднематматическом этапе (часто приурочен к интерстициям между ильменитом, гиперстеном и плагиоклазом или же к гранофировым участкам в норите). В отличие от большинства рудных габброидов анортозитовых массивов Украины и мира, исследуемые рудные нориты не содержат первичный магнетит, а ильменит в них практически без гематитового минала. Апатит из этих пород характеризуется аномальными хондритнормированными спектрами редкоземельных элементов. В них чрезвычайно глубокая (0,06—0,10) отрицательная Eu аномалия, в других типичных для анортозитовых массивов апатит-магнетит-ильменитовых и существенно ильменитовых рудах эта аномалия составляет 0,30—0,45. Такие глубокие Eu аномалии в апатитах авторы объясняют восстановительными условиями формирования рудных ильменитовых норитов. В таких условиях в рудогенерирующем базитовом расплаве не кристаллизо-

вался магнетит, а Eu находился преимущественно в двухвалентном состоянии и экстрагировался кумулятивным плагиоклазом. Интенсивное плагиоклазовое фракционирование (в Носачевском месторождении имеются анортозиты) привело к "дефициту" Eu (глубокие отрицательные аномалии) в позднем апатите. О восстановительных условиях кристаллизации этих рудных норитов, кроме отмеченных особенностей химического состава ильменита и отсутствия магнетита, свидетельствует наличие графита. Такие особенности химизма апатита и ильменита могут рассматриваться в качестве критериев диагностики и поисков богатых ильменитовых руд в базитах.

*S.G. Kryvdik, O.V. Dubyna,
A.I. Samchuk, O.G. Antonenko*

CHEMISTRY OF APATITE FROM ILMENITE-RICH ORES IN KORSUN-NOVOMYRGOROD AND KOROSTEN ANORTHOSITE-RAPAKIVIGRANITE PLUTONS (UKRAINE)

Apatites from the ilmenite-rich ores in Korsun-Novomyrgorod (Nosachiv deposit) and Korosten (Penezevychi occurrence) anorthosite-rapakivigranite plutons are investigated. The ores from mentioned deposit and occurrence are presented by norites with high ilmenite content (25—50 %) and comparatively low apatite content (1—3 %). At that apatite crystallized predominantly in post magmatic stage (frequently it is in the interstitial space between ilmenite, hypersthene and plagioclase or else in granophyric parts of norite). In contrast to most of ore gabbroids from the Ukrainian and world's anorthosite massifs the examined ore norites have no primary magnetite while ilmenites from these rocks are practically without hematite minale. Apatite from these rocks is anomalous by the hondrite-normalized REE patterns. The extremely deep (0.06—0.10) negative Eu anomalies are characteristic for them (however these anomalies are about 0.30—0.45 in another typical apatite-magnetite-ilmenite and substantially ilmenite ores for anorthosite massifs). In our opinion these deep negative Eu anomalies at REE distribution patterns can be explained by reduction conditions of ore norites formation. In these conditions magnetite did not crystallized in initial basic melt and Eu had mainly the divalent state and has entered to the cumulus plagioclase. The "deficiency" of Eu (deep negative Eu anomalies) in late apatites had been caused by the intensive feldspar fractionation (there are anorthosites in the Nosachiv deposit). The graphite presence in these rocks in addition to mentioned peculiarities of ilmenite chemistry and magnetite absence are also evidence to reduce conditions of crystallization of these ore norites. These peculiarities of apatite and ilmenite chemistry can be considered as the diagnostic criteria and prospect of rich ilmenite ores in basic rocks.