

УДК (546.6):(551.71+552.33):(477)

## Розподіл цирконію, ніобію, танталу та рідкісноземельних елементів в докембрійських лужних породах і карбонатитах Приазовського блоку Українського щита

Матвійчук М.В.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України, м. Київ

Базуючись на комплексному вивченні складу порід і мінералів, ізотопно-геохронологічних та ізотопно-геохімічних дослідженнях встановили, що лужні породи і карбонатити Приазовського блоку УЩ характеризуються неоднорідним розподілом рідкісних елементів, зокрема рідкісноземельних, залежно від формаційної приналежності. Карбонатити ультраосновної і габро-сієнітової формацій відрізняються за своїм хімічним складом, проте мають спільні риси у розподілі рідкісноземельних елементів: незначне переважання церієвих лантанодів над ітрієвими, чіткий європійовий мінімум. Винятком є класичні карбонатити Чернігівського масиву: в них легкі лантаноді значно переважають над важкими і відсутній європійовий мінімум.

Найбільш характерними рідкісними елементами в межах Українського щита (УЩ) є елементи літофільної групи (літій, рубідій, цезій, берилій, стронцій, скандій, рідкісноземельні елементи, цирконій, гафній, ніобій, тантал). Серед лужних порід та карбонатитів Приазовського блоку УЩ найбільш поширені цирконій, рідкісні землі, ніобій і тантал, які існують в них в розсіяному стані або входять до складу акцесорних мінералів, а також утворюють родовища та рудопрояви.

**Цирконій** – типовий літофільний елемент, який зустрічається в різних кількостях в усіх типах порід. Середній вміст його в земній корі складає 165-170 мг/кг [1]. Накопичується він переважно в кислих та лужних породах. За кристалохімічними властивостями цирконій близький до гафнію, ніобію, танталу, титану, заліза, магнію та кальцію. Цирконій утворює 27 мінералів, серед яких переважають силікати.

Розподіл цирконію в лужних породах Приазовського блоку УЩ неоднорідний, його вміст подеколи виходить за межі відомих кларків [2-4] для лужних порід. Високий вміст цирконію в деяких маріуполітах (0,35-0,56%) знаходиться на рівні кларків для Ловозерського (0,35%) і Бімауського (0,47%) масивів [5, 6]. Незвичайним виявився підвищений (0,14-0,3%) вміст цирконію в сієнітах Південно-Кальчицького масиву, який наближається до кларку в агпаїтових нефелінових сієнітах [7].

В цілому поведінка цирконію в масивах габро-сієнітової формації підлягає загальновідомій закономірності – цей некогерентний еле-

мент накопичується в процесі фракційної кристалізації в залишкових розплавах. Якщо масиви цієї формації завершуються нефеліновими сієнітами, то цирконій накопичується в їх найбільш лужних і пізніх маріуполітових і агпаїтових різновидах (Октябрський масив). Вміст в них цирконію знаходиться на рівні або дещо нижчий за кларковий для агпаїтових нефелінових сієнітів. При цьому в проміжних диференціатах – лужних сієнітах і фойяїтах – вміст цирконію складає 0,01-0,04%, що дещо нижче від його кларків у більшості лужних порід. В той же час, в лужноземельних, лужних і кварцових сієнітах з високозалістими парагенезисами (фаяліт, геденбергіт, ферогастингіт, аніт) з Південно-Кальчицького масиву цирконій має вміст 0,14-0,30%, що дещо вище, ніж у звичайних лужноземельних сієнітах, та наближається до кларку в агпаїтових нефелінових сієнітах. Висока залізистість темноколірних мінералів в цих сієнітах свідчить про їх кристалізацію із залишкових розплавів (чим і пояснюється їх збагачення цирконієм). Кумуляція кристалів циркону в цих сієнітах свідчить, ймовірно, про те, що вміст цирконію наближається до граничної розчинності в розплавах подібного складу [8].

Більш складний розподіл цирконію в масивах лужно-ультраосновної формації. В канадитах Чернігівського масиву вміст цирконію (0,08%) близький до його кларку в нефелінових сієнітах цього формаційного типу. В карбонатитах цирконій розповсюджений досить нерівномірно, його вміст зменшується від більш ранніх до більш пізніх типів (від сьовітів до бейфорситів).

Мінерали цирконію в лужних породах і карбонатитах Приазовського блоку УЩ представлені цирконом, бадделеїтом, евдіалітом. Циркон присутній в усіх різновидах порід, бадделеїт – в габро і лужних сієнітах Октябрського масиву, в бефорситах і кімберлітових карбонатитах Чернігівського масиву, а евдіаліт – тільки в фенітових маріуполітах і дайкових егірино-вих фойяїтах Октябрського масиву. Таким чином, в послідовних диференціатах Октябрського масиву відбувається спрямована зміна мінералів цирконію: бадделеїт + циркон (габро і ранні сієніти) – циркон (лужні сієніти, фойяїти, маріуполіти) – евдіаліт (агпаїтові феніти і жильні нефелінові сієніти).

**Ніобій і тантал** – типові літофільні елементи, що знаходяться в природі виключно в п'ятивалентному стані і утворюють переважно кисневі сполуки. Наближеність фізичних, хімічних та кристалохімічних властивостей обумовлює високе геохімічне споріднення ніобію і танталу, загальну їх участь в геологічних процесах і спільне знаходження в одних і тих же мінералах. Тісна геохімічна спорідненість з титаном, цирконієм, оловом і деякими іншими елементами обумовлює знаходження ніобію і танталу в розсіяній формі. Досить широкий ізоморфізм з титаном приводить до їх розсіювання в усіх титанових і титанвміщуючих мінералах.

Ніобій і тантал в лужних породах і карбонатитах Приазовського блоку УЩ містяться в кларкових [2-4, 9] або дещо нижчих кількостях. Найбільш високі вмісти (0,07-0,1%) ніобію характерні для маріуполітів, альбітитів і карбонатитів. В інших типах лужних порід вміст ніобію тільки інколи перевищує 0,01-0,02%.

Тантал, як це характерно для лужних порід взагалі, в усіх випадках кількісно підпорядкований ніобію. Найбільш високі вмісти танталу (0,01-0,02%) зафіксовані в маріуполітах і слюдинопольовошпатових породах Октябрського масиву [1, 10]. В карбонатитах вміст танталу невисокий і варіює від 7 до 66 мг/кг [1]. Мінерали групи пірохлор-гатчетоліту є головними мінералами-концентраторами ніобію в маріуполітах і альбітитах Октябрського масиву. Для альбітитів Дмитріївського масиву характерні високі вмісти (0,07-0,1%) ніобію. В альбітитах часто спостерігається узгоджене збільшення вмістів ніобію і цирконію, при цьому цирконій завжди переважає над

ніобієм. В цілому в межах одного масиву зі збільшенням лужності порід збільшується вміст ніобію. Ніобій і цирконій накопичуються в пізніх дериватах лужних масивів, значна частина ніобію виноситься в альбітитах, однак винесення ніобію в альбітитах менш значне, ніж цирконію.

Мінерали групи пірохлор-гатчетоліту є головними мінералами-концентраторами ніобію в альбітитах Дмитріївського масиву. Вік цих альбітитів 1935100 млн р. [11], чим вони відрізняються від подібних порід Октябрського масиву (1800 млн р.).

В типових карбонатитах середній вміст ніобію звичайно вищий, чим цирконію [12]. Вміст ніобію в карбонатитах Чернігівського масиву 0,01-0,07%, до того ж, мінімальна його кількість припадає на альбітитах, які вкоренилися проміж сьовітів і бефорситів. Здатність карбонатитових розплавів накопичувати ніобій в більшій мірі, ніж співіснуюча газова фаза і гідротермальний розчин, була доведена експериментально [7]. Цим пояснюється більш високий вміст ніобію в карбонатитах (магматичних), ніж в оточуючих їх фенітах. Частина ніобію разом з цирконієм виноситься із карбонатитів в екзоконтактні апофенітові альбітитах, які супроводжують карбонатитові тіла.

Для кальцитових карбонатитів (сьовітів) характерні танталовий пірохлор і гатчетоліт, а для доломіт-кальцитових – колумбіт і фергусоніт. Специфічною особливістю ніобієвої мінералізації чернігівських карбонатитів є наявність церієвого фергусоніту, крім названих мінералів встановлені також ешиніт і ферсміт.

Значна частина ніобію розсіюється в акцесорних мінералах титану (сфені, ільменіті), а також в темноколірних породоутворюючих мінералах. Найбільш високий вміст ніобію (5-6% Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) встановлений в ільменорутілі [13] та рінкіті – до 3,0% Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. В ільменітах із лужних порід і карбонатитів УЩ вміст ніобію складає 0,2-0,9%, а в деяких випадках 1,6%, в сфенах – 0,4%. В амфіболах і флогопітах з карбонатитів Чернігівського масиву міститься до 0,1-0,2%, іноді до 0,5% ніобію.

**Рідкісноземельні елементи (РЗЕ).** До даної групи відносять лантаніди – хімічні елементи, головною особливістю яких є близькість хімічних властивостей, яка ускладнює їх розділення хімічними методами і обумовлює їх

сумісне знаходження в природі. Велику схожість з вказаними елементами має ітрію. За особливостями будови атомів рідкісноземельні елементи ділять на дві основні підгрупи: церієву (або легкі лантаніди) – від лантану до гадолінію і ітрієву (або важкі лантаніди) – від ітербію до лютецію, включаючи ітрію.

Розподіл РЗЕ в різноманітних типах порід земної кори дуже нерівномірний. Найбільш висока їх концентрація характерна для карбонатитів, лужних і кислих порід. Середній вміст суми РЗЕ в земній корі 112-184 мг/кг [1].

РЗЕ елементи входять до складу більш 250 мінералів, однак власних мінеральних видів, де сума оксидів РЗЕ більша 5-10%, всього 54. Найбільш характерні мінерали елементів церієвої підгрупи – монацит, лопарит, бастнезит; ітрієвої підгрупи – ксенотим, фергусоніт, евксеніт, ітраліт. Впородоутворюючих польових шпатах накопичуються переважно легкі лантаніди, а в фемічних мінералах – важкі [14]. В більшості лужних порід і карбонатитів Приазов'я РЗЕ мають близькі до кларкових вмісти [2-6, 15] для подібних порід інших регіонів або дещо менші (таблиця).

Найбільш високі вмісти РЗЕ характерні для карбонатитів Чернігівського масиву (до 0,2-0,3%  $TR_2O_3$ ). Порівняно низький вміст (0,03-0,1%) РЗЕ мають лужні породи Октябрського масиву, які відрізняються підвищеним або високим вмістом цирконію та ніобію. Так, наприклад, в збагачених цирконієм і ніобієм альбітитах вміст рідкісноземельних елементів (0,01-0,02%) знаходиться на рівні або нижче кларку звичайних гранітоїдів [7]. За цією ознакою альбітита відрізняються від подібних до них дрібнозернистих і гнейсовидних маріуполітів (в останніх вміст РЗЕ складає близько 0,1%). Спостерігаються суттєві відміни в спектрі РЗЕ лужних порід лужно-ультраосновної (рис. 1) і габросієнітової (рис. 2) формацій. Карбонатити Хлібодарівського кар'єру і Петрово-Гнугівської дайки, які також відносять до лужно-ультраосновної формації [7], дуже схожі за розподілом РЗЕ з карбонатитоїдами Октябрського і Південно-Кальчицького масивів (рис. 3).

В Октябрському масиві відношення Y/Се складає 1/5 – 1/3, іноді 1/1. Схоже на те, що в більш пізніх диференціатах зі збільшенням загального вмісту РЗЕ зростає відносна кількість

Таблиця

Розподіл РЗЕ в карбонатитах Приазов'я, % (в таблиці поєднані дані автора і [7, 10, 16, 17])

Порода	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Yb	Ho	Lu	Y
Чернігівський масив													
Карбонатит кальцитовий з Px, Amf, Bi	6,21-24,24	23,13-51,02	1,49-8,95	17,05-35,84	1,58-10,3		1,04-6,65		2,36-16,92			0,15-7,69	<10-110
Карбонатит кальцитовий з Ol, Fl	1,97-39,43	36,43-48,52	1,01-17,96	5,51-29,6	0,38-8,84		0,39-7,88		0,35-13,40			0,1-17,06	<10-80
Карбонатит кальцит-доломітовий з Ol, Fl	7,3-22,1	27,75-47,08	1,07-12,43	20,51-35,21	0,83-6,12		0,85-8,52		1,52-14,09			0,1-11,81	<10
Карбонатит кальцитовий з Px, Amf, Bi, Q, Pl	12,71-38,64	32,86-60,36	2,57-7,55	2,23-23,82	1,3-5,19		1,08-3,16		1,72-14,91			0,24-4,57	<10
Петрово-Гнугівська флюорит-карбонатна дайка													
К/з кальцит із карбонатної дайки з паризитом	411	789	-	380	98	12,3	-	12	-	63	-	7,5	-
Хлібодарівські жили та дайки з егірином і апатитом													
Карбонатит	400	600	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	100-200
Карбонатна дайка	107	319	-	220	96	2,2	-	11	-	34	-	3,9	-
Октябрський масив													
Лейкократовий кальцитовий карбонатит	353	607	-	-	79,2	14	-	7,9	-	10,4	-	1,6	200
Карбонатит кальцит-біотит-польовошпатовий	214	414	-	-	40,1	4,9	-	3,8	-	13,6	-	1,4	150
К/з кальцит-флоголітовий карбонатит	1061	2044	-	-	168	19,7	-	15,8	-	31,8	-	4,7	400
Кальчицький кар'єр													
Карбонатний прожилок до 5 см	470	876	-	-	93	8,7	-	5,1	-	3,5	-	5,9	-

ітрію. В той же час в лужних породах і карбонатитах Чернігівського масиву склад РЗЕ суттєво церієвий (Ce + La + Nd) ~ 90%, а при збільшенні їх валової кількості зменшується відносний вміст ітрію. Порівняно низький вміст (0,03-0,1%) РЗЕ мають лужні породи Октябрського масиву, які відрізняються підвищенням або високим вмістом цирконію та ніобію.

Так, наприклад, в збагачених цирконієм і ніобієм альбітитах вміст РЗЕ (0,01-0,02%) знаходиться на рівні або нижче кларку звичайних гранітоїдів. За цією ознакою альбітити відрізняються від подібних до них дрібнозернистих і гнейсовидних маріуполітів (в останніх вміст РЗЕ складає близько 0,1%) [7].

РЗЕ карбонатитів Октябрського масиву, Хлібодарівських і Петрово-Гнутівських жил і дайок мають подібний розподіл: невелика перевага легких лантаноїдів над важкими, чіткий європейський мінімум (див. рис. 3).

Породи Південно-Кальчицького комплексу мають незначну перевагу легких лантаноїдів над важкими з не дуже чітким європейським мінімумом (див. рис. 2). Вміст РЗЕ поступово зростає від лейкократових гранітів через граносієніти до лужноземельних сієнітів.

На думку Ю.А. Балашова [20], найраніший етап кристалізації різноманітних магм супроводжується накопиченням легких лантаноїдів і суми РЗЕ в залишкових розплавах. Це означає, що вміст РЗЕ в породоутворюючих мінералах має збільшуватися від ранніх до пізніх фацій або фаз, одночасно зростає концентрація РЗЕ і в самих породах. З другого боку, завдяки більш інтенсивному росту концентрації легких лантаноїдів в залишкових розплавах, вміст РЗЕ в лейкократових мінералах має зростати скоріше, ніж в темноколірних, в складі яких переважають важкі РЗЕ. Таким чином, загальною тенденцією перерозподілу РЗЕ на початкових етапах фракційної кристалізації є послідовне накопичення суми РЗЕ (особливо легких лантаноїдів) в кожній наступній фазі.

В лужних породах і карбонатитах встановлені такі акцесорні мінерали РЗЕ, як фергусоніт, ортит, паризит, бастнезит, чевкініт, бритоліт (бекеліт), монацит, карбоцернаїт, ешиніт, рідкісноземельний апатит. Найчастіше зустрічаються бастнезит, паризит і ортит. Значна кількість РЗЕ розсіюється в кальцієвих породоутворюючих і акцесорних мінералах.

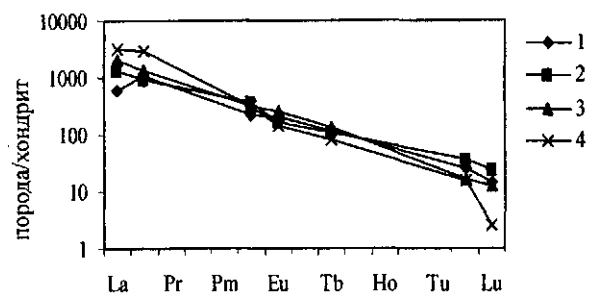


Рис. 1 Розподіл лантаноїдів в карбонатитах Новоополтавської ділянки Чернігівського масиву. 1 - карбонатити I типу; 2 - карбонатити II типу; 3 - карбонатити III типу; 4 - карбонатити IV типу [18].

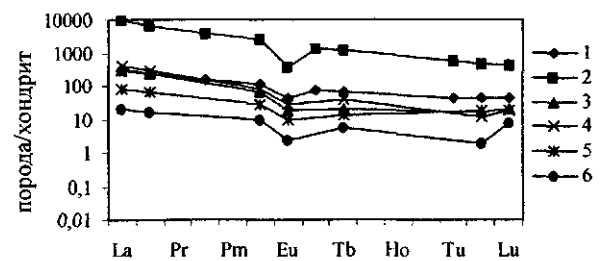


Рис. 2 Розподіл лантаноїдів в граносієнітах та сієнітах Приазов'я. 1, 2 - Азовське родовище (1 - сієніти лужноземельні кварцвміщуючі піроксен-амфіболові, амфіболові однорідні, 2 - цирконій-рідкісноземельні багаті руди); 3, 4 - Південно-Кальчицький масив, кварцовий сієніт; 5 - Хлібодарівський кар'єр, граносієніт; 6 - Південно-Кальчицький масив, лейкограніт.

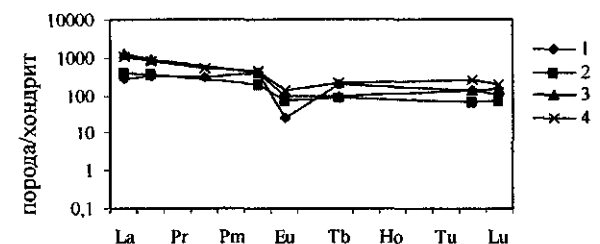


Рис. 3 Розподіл лантаноїдів в карбонатитах Приазов'я. 1 - Хлібодарівський кар'єр, карбонатна дайка; 2 - Октябрський масив, карбонатит (№10634); 3 - Кальчицький кар'єр, карбонатний прожилок; 4 - Петрово-Гнутівський рудопрояв, кальцит із карбонатної дайки з паризитом.

Ортит, монацит, чевкініт, паризит і бастнезит є селективно церієвими, бритоліт – ітрієвим, а фергусоніт – в одних випадках ітрієвим, а в інших – церієвим мінералами.

В карбонатитах Чернігівського масиву, незважаючи на відносно велику кількість таких власно рідкісноземельних акцесорних мінералів, як монацит, ортит, фергусоніт, ешиніт, карбоцернаїт та інші, основна маса РЗЕ розсіюється в породоутворюючих карбонатах і апа-

титі. В кальциті вміст  $TR_2O_3$  досягає 0,66%, а в апатиті іноді перевищує 7%. В сфені з лужних порід Чернігівського масиву вміст  $TR_2O_3$  досягає 4,1-4,2%.

**Висновки.** Лужні породи і карбонатити Приазовського блоку УЩ характеризуються неоднорідним розподілом рідкісних елементів, особливо РЗЕ, який залежить від їх формаційної належності. Для сієнітів кальчицького комплексу характерний чіткий європейський мінімум. Хлібодарівські монзоніти, дубівські і дмитріївські

граніти характеризуються збагаченням РЗЕ при незначній перевазі легких лантаноїдів над важкими і відсутністю європейського мінімуму. Карбонатити ультраосновної і габро-сієнітової формацій різняться за своїм хімічним складом, але мають загальні риси в розподілі РЗЕ: невелика перевага церієвих лантаноїдів над ітрієвими, чіткий європейський мінімум. Виключення складають класичні карбонатити Чернігівського масиву: в них легкі лантаноїди значно переважають над важкими і відсутній європейський мінімум.

1. Редкие щелочные металлы в породах Украины / Мишкевич Б.Ф., Беспалько Н.А., Заяц А.Э., Куц В.П., Раздорожный В.Ф. К.: Наук. думка, 1976. - 232 с.
2. Главнейшие провинции и формации щелочных пород / Под ред. Л.С. Бородин. - М.: Наука, 1974. - 376 с.
3. Лазаренков В.Г. О распределении микроэлементов в щелочных интрузивных породах // Зап. Всесоюз. минер. об-ва. - 1978. - Ч.107, вып. 1. - С. 55.
4. Туголесов Л.Д., Осокин Е.Д. Распределение редких элементов в главных формационных типах нефелиновых сиєнітов СССР // Геохимия. - 1981. - №6 - С. 904-909.
5. Герасимовский В.И. Геохимия Илимауссакского щелочного массива. - М.: Наука, 1969. - 174 с.
6. Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н. и др. Геохимия Ловозерского щелочного массива. - М.: Наука, 1966. - 396 с.
7. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. - К.: Наук. думка, 1990. - 407 с.
8. Когарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Д. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. - М.: Наука, 1988. - 120 с.
9. Мишкевич Б.Ф., Беспалько Н.А., Егоров О.С. и др. Редкие элементы УЩ - Киев: Наук. думка, 1986. - 256 с.
10. Донской А.Н., Шаркин О.П. Геохимия малых элементов метасоматитов Октябрьского щелочного массива // Геохимия и рудообразование. - 1986. - вып. 14. - С. 74-81.
11. Щербак Д.Н., Шунько В.В., Загнитко В.Н. Новые данные о возрастных соотношениях альбититов и гранитов Анадольского комплекса // Докл. АН УССР - 1994 - №6, - С. 131-135.
12. Карбонатиты. Науки о Земле. / Под ред. О. Таттла, Дж. Гиттинса. - М.: Мир, 1969. - 486 с.
13. Самойлов В.С. Геохимия карбонатитов. - М.: Наука, 1984. - 192 с.
14. Кривдик С.Г. Особенности химизма карбонатитов из карбонатитов Черниговского комплекса (Западное Приазовье) как индикатор условий их кристаллизации // Геохимия и рудообразование. - 1978. - вып. 7. - С. 89-97.
15. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов: в 3-х томах - М.: Наука, 1964, т. 1-3.
16. Шраменко И.Ф., Костюченко Н.Г. Редкоземельные элементы в карбонатитах Приазовья // Геохимия. - 1985. - №4. - С. 572-575.
17. Вилькович Р.В., Пожарицкая Л.К. Эволюция состава карбонатитов Черниговской зоны (Приазовье) // Геохимия. - 1986. - №3. - С. 318-327.
18. Шраменко И.Ф., Стадник В.А., Осадчий В.К. Геохимия карбонатитов Украинского щита - К.: Наук. думка, 1992. - 212 с.
19. Осокин Е.Д. Метасоматиты Октябрьского щелочного массива // Редкометальные метасоматиты щелочных массивов. - М.: Наука, 1967. - С.95-133.
20. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов - М.: Наука, 1976. - 67 с.

На основе комплексного изучения вещественного состава пород и минералов, изотопно-геохронологических и изотопно-геохимических исследований установлено, что щелочные породы и карбонатиты Приазовского блока УЩ характеризуются неоднородным распределением редких элементов, в особенности редкоземельных, что зависит от их формационной принадлежности. Карбонатиты ультраосновной и габбро-сієнітової формацій различны по своему химическому составу, но имеют общие черты в распределении редкоземельных элементов: небольшое преобладание церієвых лантаноидов над ітрієвими, четкий європейський мінімум. Исключение составляет классические карбонатиты Черниговского массива: в них легкие лантаноиды значительно преобладают над тяжелыми и отсутствует европейский минимум.

On the basis of complex study of material structure of rocks and minerals, isotopic-geochronological and isotopic-geochemical of researches is established, that the alkaline rocks and carbonatites of Priazov block of (USh) are characterized by non-uniform distribution of rare elements, in particular TR, that depends on them formation of an accessory. Carbonatites ultra basic and gabbro syenite formations are various in chemical content, but are similar in distribution of TR: small prevalence Ce-lanthanide above Y-lanthanide, precise of europium minimum. Exception makes classical Chernigovka carbonatites: in them easy lanthanide considerably prevail above heavy and europium minimum is absent.