

УДК 553.641 (477)

ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АПАТИТУ З ЛУЖНИХ ПОРІД УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Дубина О. В.

(Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАНУ, м. Київ, Україна)

Рассмотрены особенности распределения редкоземельных элементов, фтора и стронция в апатитах щелочно-ультраосновной и габбро-сиенитовой формаций Украинского щита.

The peculiarities of REE, F and Sr distribution in apatites from alkaline ultrabasic and gabbro-syenitic complexes in the Ukrainian Shield are described.

Вступ.

Апатит найбільш розповсюджений акцесорний мінерал в масивах лужно-ультраосновної (карбонатитової) та габро-сієнітової формацій Українського щита (УЩ). Названі формації відрізняються як за часом формування (1,9-2,1 і 1,7-1,8 млрд. років відповідно), петрологічними, мінералогічними та геохімічними особливостями. Вихідні магматичні розплави відрізняються, як за способом виникнення, хімічним складом так і механізми кристалізації порід, характерними для цих формацій.

Вихідні магматичні розплави (олівінові меланефелініти) з яких формувалися лужно-ультраосновні комплекси, вже були збагачені на фосфор в результаті низького парціального плавлення мантії. Характеризуючи поведінку фосфору і умови його концентрації в магматичних гірських породах, багато дослідників звертали увагу на значну роль процесів ліквідації в утворенні промислових концентрацій апатиту в земній корі [1, 2]. Ліквідаційним

способом утворення, що підтверджується і експериментальними дослідженнями, найкраще пояснюється нагромадження фосфору в карбонатитах і виникнення апатитоносних карбонатитів, а наявність в карбонатитових комплексах окремих інтрузивних тіл фосфоритів та нельсонітів, вказує на самостійне існування магматичних розплавів такого складу.

Масиви габро-сієнітової формації УЩ формувалися при провідній ролі кристалізаційної диференціації із базальтоїдної магми, в результаті чого характеризуються високою залізистістю, значними концентраціями титану і підвищеними апатиту (крім Октябрського та Малотерсянського масивів). Апатитоносні проди в них утворилися за рахунок кумуляції апатиту з досягненням певного рівня концентрації фосфору в первинних розплавах. Смірнов Ф. Д. (1980) вважав, що процес диференціації фосфатоносних магматичних розплавів включав кристалізаційну диференціацію і ліквідацію як закономірні сторони загального процесу еволюції магми, при цьому кристалізаційна диференціація була головною причиною ліквідації.

Особливу увагу, з практичної точки зору, привертає до себе розподіл апатиту як в межах окремої формації, так і в породах окремо взятого масиву. З іншої боку, оскільки апатит є наскрізним мінералом у всіх різновидах порід згаданих формацій, то розподіл в ньому рідкісноземельних елементів, ітрію, стронцію, фтору та інших компонентів може слугувати важливими геохімічним індикатором мінералоутворення.

Геохімічні особливості апатитів.

На сьогодні геохімічні особливості апатиту із лужних порід УЩ вивчені доволі слабо. З деяких масивів існують тільки поодинокі хімічні аналізи цього мінералу з визначенням TR і F, а по деяких – вони взагалі відсутні.

В літературі [3] вже відзначалося, що найбільші відмінності в хімічному складі апатиту з лужних масивів УЩ спостерігаються за вмістом фтору і рідкісно-земельних елементів (РЗЕ). Була висловлена гіпотеза про те, що в глибоко еродованих лужних комплексах апатит містить більше фтору ніж в гіпабісальних [3]. В останніх лужних масивах УЩ фтор входить переважно до складу флюориту, а апатит, слюди та амфібол на-

лежать до низькофтористих різновидів, тоді як в абісальних умовах кристалізації (сильно еродовані масиви) фтор концентрується в апатиті і силікатних мінералах, не утворюючи флюориту та фторкарбонатів.

Так, в глибокоеродованому Чернігівському масиві в апатиті відмічається до 4 % F [3]. В той же час, за даними інших авторів (Марченко, Кирилиця, 1983) концентрація фтору в апатиті цього масиву значно менша. Вже висловлювалася думка [4] про те, що вміст фтору в апатиті із порід Чернігівського масиву є дещо заниженим. Підтвердженням цього слугували контрольні визначення фтору в апатиті цього масиву ядерно-активаційним методом, що давало значно вищі його вмісти, порівняно із даними хімічних аналізів.

До глибокоеродованих лужно-ультраосновних комплексів УЩ відносяться також Проскурівський та Антонівський масиви (хоча рівень їх ерозійного зрізу очевидно менший, ніж Чернігівського масиву). В апатиті із лужних порід цих масивів фіксується до 3,25 і 2,83 % F відповідно. Підвищений вміст фтору (3,19 %) спостерігається і в апатиті із феніту Березової Гаті.

В апатитах із масивів лужно-ультраосновної формації фтор розподіляється досить рівномірно. В Проскурівському та Антонівському масивах не проявлена тенденція до його накопичення від ранніх до пізніх диференціатів, не відмічається також і кореляції між вмістом фтору та концентрацією РЗЕ. Із наявних в літературі даних можна відмітити лише певну тенденцію до зростання вмісту фтору в апатитах із доломітових карбонатитів (бефорситів) та рингітів [3], а також із твейтозит-піроксенітів [5] порівняно з іншими породами. В апатиті із кори вивітрювання карбонатитів Чернігівського масиву суттєвого зростання вмісту фтору не спостерігається, як це відмічалось для апатитів із кори вивітрювання фоскоритів і карбонатитів Гулінського плутону, масивів Єсей і Ираас.

Попередніми дослідженнями [4] було показано, що в лужних масивах УЩ існує певна закономірність між концентрацією фтору в апатиті та співіснуючих силікатах (біотит-флогопіт, амфібол). За наявності флюориту в породі (система насичена фтором), апатит та співіснуючі силікати відзначаються низькою

концентрацією фтору. Так, наприклад, в біотитах Південно-Кальчикського масиву фіксується до 0,65 % F, Ястребецького – до 0,48, Малотерсянського – до 0,68, Покрово-Кириївського – до 0,32, в той же час в цих породах постійно присутній флюорит. В породах лужно-ультраосновної формації апатити належить до високофтористого різновиду, а в співіснуючих амфіболах і флогопіт-біотитах вміст фтору досягає 2,6 % [4]. В більшості лужних масивів, в яких присутній флюорит, фіксувалися і рідкісноземельні фтор-карбонати (бастнезит, паризит). В Чернігівському масиві, при значному поширенні карбонатитів та наявних в них високофтористих апатитів з високим вмістом TR_2O_3 (до 8,6 % в твейтозит-піроксенітах і до 11,0 % в корі вивітрювання), не було виявлено рідкісноземельних карбонатів та флюориту, а бастнезит було зафіксовано як продукт розпаду і вторинного заміщення апатитів з високим вмістом TR_2O_3 [5].

Дещо відмінними в цьому плані виявилися апатити із агпайтових фонолітів Октябрського масиву (*Шаригін, 2009*). Так, з одного боку, в породах масиву відмічається акцесорний флюорит і низькофтористі амфіболи та біотит, а з іншого – в апатиті фіксується до 3,9 % фтору. Високофтористі апатити характерні і для гіпабісальних агпайтових порід Хібінського та Ловозерського масивів, вулканічних карбонатитових комплексів Кенії та Намібії. Очевидно, агпайтовий характер магматичного розплаву має значний вплив на поведінку фтору та його розподіл в кристалічних фазах. Це припущення, до певної міри, підтверджується наявними в автора хімічними аналізами апатиту та вмісних їх лужних і сублужних порід УЩ. Спостерігається позитивна кореляція між кількістю фтору в апатитах та коефіцієнтом агпайтності вмісних порід. Із цих позицій можна пояснити і низьку концентрацію фтору в малоеродованих карбонатитових комплексах Маймеча-Котуйської та Карело-Кольської провінцій.

Можливо, що тенденція до накопичення фтору в апатиті і силікатних мінералах в абісальних умовах кристалізації зберігається і в апатит-ільменітових габроїдах анортозит-рапаківігранітних плутонах УЩ. Так, апатити з габроїдів Коростенського плутону мають в своєму складі від 1,76 до 2,65 % F,

тоді як в Корсунь-Новомиргородському плутоні (Носачівське родовище) – 2,92-3,66 % F.

Однією із важливих особливостей апатиту із лужних порід є розподіл стронцію, рідкісноземельних елементів та ітрію. В карбонатитах і силікатних породах Чернігівського масиву апатити збагачені стронцієм (до 3,2 % SrO, а в рідкісноземельних апатитах до 4,25 %) та РЗЕ (до 8,25 % TR₂O₃, в рідкісноземельних різновидах – до 11,0 %). В найбільш багатих стронцієм карбонатитах масиву (до 5 % в породі і до 8 % в кальциті) виявлено найбагатші TR_{Ce} апатити з підвищеним вмістом натрію (до 1,41 % Na₂O) – Na-TR апатити. В той же час в апатитах із агпайтових фонолітів Октябрського масиву вміст стронцію не перевищує 0,42 % SrO, а в пегматоїдних сієнітах і граносієнітах Південно-Кальчицького масиву – 0,20 %. Значні концентрації стронцію характерні і для апатитів з лужних порід Хібінського та Ловозерського масивів. В породах цих масивів відмічається від 2,02 до 8,44 % SrO, а з підвищенням концентрації стронцію утворюються Sr-apatити в яких фіксується до 62,8 % SrO [6]. Для апатитів з лужних порід УЩ спостерігається пряма кореляція між концентрацією стронцію та РЗЕ. Така ж кореляція простежується в масивах Кайзерштуль і Хібінському, але відсутня в апатитах з Ловозерського масиву, Ковдор та Саланлатва. В апатитах із карбонатитів Уганди (масиви Сукулу, Тороро) спостерігається зворотна кореляція цих компонентів.

Для лужно-ультраосновних порід УЩ характерні апатит з підвищеним вмістом TR_{Ce}. В апатитах із лужних порід Дністрово-Бузького району концентрація TR₂O₃ найчастіше більше 1 % (до 2 % в лужних сієнітах і фенітах). В Чернігівському масиві концентрація РЗЕ може зростати в декілька разів. В рингітах і твейтозитах цього масиву трапляються апатити з високим вмістом РЗЕ (до 11,0 % TR₂O₃) і структурами розпаду твердого розчину бритоліту.

Підвищений вміст РЗЕ спостерігається і в апатитах габросієнітової формації УЩ, особливо в агпайтових фонолітах Октябрського (до 14,5 % TR₂O₃) і пегматоїдних сієнітах і граносієнітах Південно-Кальчицького масиву масивів (до 16,6 %).

Співвідношення $(La/Yb)_N$ (N – нормування за хондритом) в апатитах лужних комплексів УЩ змінюється в широких межах. Так, в карбонатитах Чернігівського масиву $(La/Yb)_N=32-377$ [7] до 1013 [8] (в збагаченому рідкісними землями різновиді), а в нефелінових і лужних сієнітах 118-155 (дані автора). В лужних породах Дністрово-Бузького району цей показник значно менший: для Проскурівського масиву $(La/Yb)_N=80-93$, а Антонівського – $(La/Yb)_N=33-63$. Загальною тенденцією для двох останніх масивів є зменшення $(La/Yb)_N$ від піроксенітів-мельтейгітів до нефелінових сієнітів. Для лужно-ультраосновної формації спостерігається чітка позитивна кореляція між концентрацією в апатитах стронцію та $(La/Yb)_N$. В апатитах габро-сієнітової формації відношення $(La/Yb)_N$ менше ніж в апатитах з порід лужно-ультраосновної (19-51). Загалом в апатитах із лужних порід зі збільшенням загальної суми РЗЕ збільшується частка TR_{Ce} .

Відношення Ce/Y в породах лужно-ультраосновної формації змінюється в межах 6,4-53. Найбільші значення відмічаються в апатитах з порід Чернігівського комплексу – 8,4-53, в Проскурівському і Антонівському масивах 12-13,4 і 6,4-9,4 відповідно. В апатиті із порід Південно-Кальчицького масиву Ce/Y становить 0,46-12 (різко зменшується в Y -apatитах), в піроксеніті Покрово-Кириївського – 5,1. Значні варіації Ce/Y спостерігаються в апатиті з Октябрського масиву – 5,2-150. Позитивної кореляції між ΣTR і концентрацією Y не спостерігається як в апатитах лужно-ультраосновної так і габро-сієнітової формацій.

Дослідження апатиту методом ICP MS в ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, вказують на те, що значні негативні Eu/Eu^* аномалії не типові для апатитів із лужно-ультраосновної формації. В карбонатитах Чернігівського масиву вони знаходяться в межах 0,92-0,97, що дещо розходиться з даними [8], за якими в апатитах з карбонатитів цього масиву Eu/Eu^* змінюється в діапазоні 0,36-1,14. В нефелінових і лужних сієнітах Чернігівського масиву це відношення становить 0,95 і 1,01 відповідно. В апатиті Проскурівського та Антонівського масивів відмічаються дещо більші негативні Eu -аномалії (0,73-0,93) з

тенденцією до її зменшення від меланократових до лейкократових різновидів лужних порід. Апатити габро-сієнітової формації характеризуються значно більшим Eu/Eu^* . Так, в габроїдах Октябрського і Південно-Кальчицького масивів апатит має Eu/Eu^* 0,39 і 0,42 відповідно. Подібні значення цього коефіцієнту спостерігаються в рудних габроїдах Коростенького плутону (Стремигородське і Федорівське родовища). В апатиті з пуласкіту Октябрського масиву негативна Eu -аномалія менша, порівняно з габроїдами, до 0,76.

Як відомо РЗЕ, ітрій і стронцій заміщують кальцій в апатитах. Головними є дві схеми гетеровалентного ізоморфізму: беловітова ($\text{Na}+\text{REE}\rightarrow 2\text{Ca}$) і бритолітова ($\text{Si}+\text{REE}\rightarrow \text{Ca}+\text{P}$). Беловітова схема виразно проявлена в апатитах з бефорситів Чернігівського, агпайтових нефелінових сієнітів і фонолітів Октябрського та Y -apatитах з пегматоїдних сієнітів і граносієнітів Південно-Кальчицького масивів [9]. В останньому кальцій апатиту в основному заміщується РЗЕ за незначного вмісту в мінералі Na_2O (менше 0,43), а в Чернігівському і особливо Октябрському масиві в цій схемі зростає роль натрію (до 1,41 і 2,68 % Na_2O відповідно). Крім того, в породах Південно-Кальчицького масиву не спостерігається зростання концентрації РЗЕ зі збільшенням вмісту натрію, тоді як в апатитах Чернігівського і Октябрського масивів така залежність існує. Позитивна кореляція між концентрацією натрієм і РЗЕ відмічається і в апатитах з Хібінського та Ловозерського масивів, Скергаарду, фоскоритів Ковдору. В апатитах Проскурівського та Антонівського масивів беловітова і бритолітова схеми ізоморфізму мають незначне поширення, що обумовлено, очевидно, як відносно невеликою концентрацією Na_2O і SiO_2 , так і помірним (порівняно з апатитами Чернігівського, Октябрського та Південно-Кальчицького масивів) вмістом РЗЕ. В апатитах Чернігівського масиву висока концентрація РЗЕ позитивно корелює з вмістом стронцію, що характерно для карбонатитів, тоді як в апатитах з масивів габро-сієнітової формації УЩ такої кореляції не відмічається.

Бритолітова схема ізоморфізму добре проявлена у збагачених SiO_2 меланократових карбонатитах (рингітах) і твейтозитах Чернігівського масиву. В апатитах з рингітів цього масиву

відмічається до 8,15 % TR_2O_3 і 2,84 % SiO_2 , а в рідкісноземельних апатитах з вrostками бритоліту та продуктами його вторинних змін (ортит, кварц, кальцит) із твейтозит-піроксенітів – до 8,55 % TR_2O_3 і 2,90 % SiO_2 (до 11,0 % TR_2O_3 і 3,60 % SiO_2 в апатиті з кори вивітрювання карбонатитів). В Октябрському масиві така схема проявлена в маріуполітах, де апатит з включеннями бритоліту має 13,43 % TR_2O_3 і 3,70 % SiO_2 , а в агпаїтових фонолітах до 14,46 % TR_2O_3 (La_2O_3 – 2,55 %, Ce_2O_3 – 7,19 %, Y_2O_3 – 0,43 %) і до 0,98 % SiO_2 . Добре проявлена бритолітова схема ізоморфізму і в апатитах із сієнітів Південно-Кальчицького масиву. Апатит з включеннями бритоліту з пегматоїдних сієнітів масиву містить до 10,9 % TR_2O_3 при 3,60 % SiO_2 , а в апатитах з граносієнітів фіксується до 14,0 % TR_2O_3 і 4,90 % SiO_2 [9]. В ітроапатитах цього масиву встановлено до 11,60 % TR_2O_3 (Y_2O_3 – 7,90 %) і 7,30 % SiO_2 .

Висновки.

1. В лужних породах і карбонатитах лужно-ультраосновної формації апатит характеризується істотно TR_{Ce} , тоді як в породах габбро-сієнітової формації значну роль відіграють TR_Y та Y .

2. В апатитах з порід лужно-ультраосновної формації значно вищий вміст стронцію, ніж в габбро-сієнітовій.

3. В глибокоеродованих масивах апатит представлений високофтористим різновидом, тоді як в гіпабісальних кристалізується низькофтористий апатит. В агпаїтових породах апатит завжди належить до високофтористого різновиду.

4. В багатих TR апатитах встановлено дві головні схеми ізоморфізму – беловітова і бритолітова.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Смирнов Ф. Д. Геология апатитовых месторождений Сибири. – Новосибирск: Наука, 1980.
2. Ланда Э. А., Егоров Л. С. Апатитовые месторождения карбонатитовых комплексов. – Москва: Недра, 1974. – 145 с.
3. Кривдик С. Г., Ткачук В. И. Петрология щелочных пород Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1990. – 406 с.

4. Глевасский Е. Б., Кривдик С. Г. Докембрийские карбонатитовый комплекс Приазовья. - Киев: Наук. думка, 1981. – 227 с.
5. Воробьев Е. И. Полифазный тип распада апатита // Геохимия. – № 5. – 2000. – С. 661-664.
6. Chakhmouradian A. R., Reguir E. P., Mitchell R. H. Strontium-apatite: new occurrences, and the extent of Sr-FOR-Ca substitution in apatite-group minerals // The Canadian Mineralogist. 2002. Vol. 40. P. 121-136.
7. Вилькович Р. В., Пожарицкая Л. К. Редкие земли в кальцитах и апатитах карбонатитов Черниговской зоны // Геохимия. - № 4. – 1982. – С. 511-518.
8. Марченко Е. Я., Проскурин Г. П. РЗМ в апатитах Украинского щита // Мінер. ресурси України. - № 4. – 1999. – С. 26-29.
9. Марченко Е. Я., Пожарицкая Л. К., Нечелюстов Г. Н., Стрекозов С. Н. Типохимические особенности иттрийсодержащих редкоземельных фосфатов приазовья (Украинский щит) // Минер. журн. – 17, № 6. – 1995. – С. 3-13.