

АПАТИТОНОСНЫЕ КАРБОНАТИТЫ КМА И ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В НИХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.Л. Бочаров

Воронежский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Апатитоносные карбонатиты характеризуются широким спектром редких элементов, включая элементы групп железа, платины, щелочных и щелочноземельных элементов, редкоземельных элементов, радиоактивных элементов. На территории КМА апатитоносные карбонатиты не отличаются высоким содержанием редких элементов, однако их формационная и миерагеническая роль весьма велика и позволяет сделать ряд обоснованных выводов относительно формирования апатитовых руд.

Первые сведения о наличии щелочных ультраосновных пород в докембрии КМА были получены при проведении глубинного геологического картирования Обоянской геолого-геофизической экспедицией в конце 50-х — начале 60-х годов. Позднее, в 1973 году, Полищук В.Д. выделил щелочные базиты и ультрабазиты в тектоническом блоке, разделяющем Волоконовскую и Волотовскую синклинальные структуры, в самостоятельный волоконовский комплекс [16]. По материалам первых скважин (765, 1152), вскрывших только щелочные пироксениты этого комплекса, И.Н. Быковым и А.В. Корневым приведена минералого-петрографическая характеристика этих пород и сделано предположение о наличии собственно карбонатитов на глубине [14]. Интенсивное изучение щелочных ультрамафитов и карбонатитов приходится на 80-е годы [1-3]. Появляется целый ряд опубликованных работ по вопросам геологии, петрохимии, минералогии, типизации апатитовых руд, базирующихся на представительном аналитическом материале, который поступал за счет планомерного разбуривания Дубравинского интрузивного массива, по названию которого выделяется дубравинский комплекс щелочных ультраосновных пород и карбонатитов.

Геохимия пород этого комплекса, включая данные о закономерностях распределения рассеянных элементов, отражается в ранней работе В.Л. Бочарова [7]. Группа геологов Белгородской геологоразведочной экспедиции закрепляет представление о новой апатитоносной провинции в северо-запад-

ной части ВКМ, публикуя материалы по геологии, петрографии, составу и типам апатитовых руд [6]. Эти материалы дают достаточное представление о Дубравинском месторождении, хотя в силу ограниченного объема публикации не содержат иллюстрационного показа геологии, пород и руд.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В АПАТИТОНОСНЫХ КАРБОНАТИТАХ

МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Из металлов платиновой группы (МПГ) платина, палладий и родий являются наиболее распространенными элементами мантийных магм. Повышенные содержания этих элементов в литосфере характерны для ультрамафитов и мафитов. С ультраосновными — основными магматическими формациями связаны и месторождения МПГ.

Платиновые металлы не образуют повышенных концентраций в щелочных ультраосновных породах и карбонатитах [9,13]. Достоверно не определены эти элементы в карбонатитах и апатит-магнетит-карбонатных породах (нельсонитах) Дубравинского массива. Концентрируют МПГ в данной ассоциации пород только щелочные пироксениты, при этом платина незначительно преобладает над палладием ($Pd/Pt > 0,7$), а содержания родия ниже чувствительности определения. (табл. 1).

ЗОЛОТО

Ультраосновные и основные породы обогащены золотом. Кларк золота в ультрамафитах и мафитах сопоставим с содержанием этого элемента в гранодиоритах и гранитах. Существует точка

зрения [13], что золото концентрируется, главным образом, в породах дунит-гарцбургитовой формации. В последнее время получены данные о нахождении золота в продуктах кристаллизации высокоглиноземистой базальтовой и нефелин-сиенитовой магм [8, 13]. Таким образом, присутствие зо-

лота устанавливается в широком спектре мантийных образований. При этом все исследователи геохимии золота в ультрамафитах и мафитах отмечают его слабомобильное поведение при магматической дифференциации и автотаморфических процессах.

Таблица 1

Средние содержания металлов платиновой группы и золота в породах Дубравинского массива ($n \cdot 10^{-7}$ мас%)

Породы	Количество определений	Pt	Pd	Rh	Au	Pd/Pt
Щелочные пироксениты	5	10	7,3	Не обнар.	3,2	0,73
Нельсонит	1	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.	1,2	-
Карбонатит	1	Не обнар.	Не обнар.	Не обнар.	1,8	-

Золото дает определяемые концентрации и в породах карбонатитового комплекса КМА, однако содержания его здесь в целом невелики (см. табл. 1). Щелочные пироксениты — главные концентраторы золота и содержат до $6,5 \cdot 10^{-7}\%$ этого элемента. В сиенитах и нордмаркитах золото содержится в заметно меньших количествах. Минимальные концентрации золота приходятся на породы карбонатитовой ассоциации. Во всех породных группах рассматриваемого комплекса сохраняется прямая корреляция между золотом и платиновыми металлами, обычно наблюдаемая и в нормально щелочных мантийных производных.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РУДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Медь, цинк и свинец хотя и не образуют высоких концентраций в щелочных ультраосновных породах и карбонатитах, но в сравнении с другими металлическими рудными элементами (по классификации А.Н. Заварицкого) пользуются в мантийных образованиях наибольшей распространенностью. Кларковское значение цинка превосходит аналогичный показатель для меди [6, 7, 12, 13]. Это правило распространяется и на величины средних содержаний меди и цинка в умеренно кислых и кислых магматических породах континентальной литосферы. Однако в реальных магматических сообществах наблюдаются и другие соотношения этих элементов, подчеркивающие геохимическую специфику мантийного магматизма различных эндогенных режимов. Для меди, цинка и свинца характерно геохимическое сродство с серой, поэтому они совместно с другими металлическими рудными элементами, проявляющими халькофильные свойства, в значительной степени выносятся

в процессе дифференциации мантийного вещества [6, 12, 13].

В карбонатитах и ассоциирующих щелочных силикатных породах Дубравинского массива постоянно присутствуют халькофильные элементы, главная роль среди которых принадлежит меди (табл. 2). Этот элемент накапливается во всех породных группах в заметно больших количествах, чем рассчитанное среднее содержание для карбонатитов щелочно-ультраосновных комплексов ($26 \cdot 10^{-4}\%$). Максимальное концентрирование меди фиксируется в щелочных пироксенитах, где этот элемент распределен неравномерно. Карбонатиты в 1,5—2,5 раза обеднены медью. Среди пород этого ряда довольно высокие концентрации меди (до $190 \cdot 10^{-4}\%$) отмечены в мела- и силикокарбонатитах, что обусловлено, вероятно, заимствованием этого элемента из вмещающих ультрамафитов при метасоматической их переработке. Возможность такого пути обогащения карбонатитов медью определена [5, 13] для ряда карбонатитовых массивов СССР (Одихинча, Малосаянский, Гулинский, Ковдор). Карбонатиты КМА относятся к породам, в значительной степени обедненным цинком и свинцом по отношению к средним значениям этих элементов в щелочно-ультраосновных комплексах ($270 \cdot 10^{-4}\%$ Zn, $52 \cdot 10^{-4}\%$ Pb) [13]. Если же взять только магматические карбонатиты ($46 \cdot 10^{-4}\%$ Zn, $5 \cdot 10^{-4}\%$ Pb) [6, 7, 9, 13], в этом случае можно наблюдать почти полное совпадение типовых концентраций с концентрациями цинка и свинца в щелочных пироксенитах и карбонатитах КМА. Наиболее высокие содержания цинка приурочены к пироксенитам и карбонатно-силикатным породам, свинец накопи-

вается, главным образом в щелочных сиенитах, в то время как карбонатиты имеют довольно стабильный уровень концентрации этого элемента (см.

табл. 2). Медь преобладает над цинком и особенно резко — над никелем ($Ni/Cu < 0,2$).

Таблица 2

Содержания меди, цинка, свинца в минералах карбонатитового комплекса (n-10-4 мас.%)

№ скв	Глуб. в м	Породы	Cu	Zn	Pb	Cu/Zn
Щелочной пироксен						
5449	350,0	Щелочной пироксенит	30	15	10	2
5436	354,3	Микроклинизированный пироксенит	40	20	15	2
6200	337,4	Щелочной пироксенит	50	20	15	2,5
Щелочной амфибол						
6200	511,2	Щелочной пироксенит	70	25	9,5	2,8
Биотит						
5439	435,0	Карбонатит	35	20	5	1,75
5436	611,0	Кальцинтизированный пироксенит	15	-	5	-
Апатит						
5436	354,3	Микроклинизированный пироксенит	60	7	40	8,57
5436	679,0	Силикокарбонатит	15	5	9	3
5402	644,7	Лейкокарбонатит	30	-	40	-
5406	371,3	Лейкокарбонатит	10	-	48	-
6200	296,6	Мелакарбонатит	15	-	29	-
5439	435,0	Карбонатит	20	10	45	2
5402	640,0	Силикокарбонатит	24	5	68	4,8
Кальцит						
5402	386,1	Лейкокарбонатит	75	-	35	-
6200	275,8	Мелакарбонатит	58	-	18	-
Доломит						
5402	434,4	Нельсонит	45	10	20	4,5
Сфен						
5439	435,0	Карбонатит	10	5	15	2
Микроклин						
5439	348,0	Метасоматит биотит-микроклиновый, мелкозернистый	50	-	31	-
Магнетит						
5402	404,0	Нельсонит	26	90	15	0,32
5402	434,4	Нельсонит	30	150	10	0,2
6200	426,3	Щелочной пироксенит	45	200	20	0,22
Ильменит						
5402	448,0	Нельсонит	20	160	5	0,135
6200	296,6	Мелакарбонатит	25	185	-	0,135

В карбонатитах медь, цинк, свинец не образуют собственных фаз и рассеяны в породообразующих и рудных минералах (см. табл. 2). Из темноцветных минералов более высокие концентрации меди свойственны клинопироксену и амфиболам, среди карбонатитов этим элементом богаче кальцит; присутствует медь также в микроклине щелочных сиенитов, окиснорудных минералах и апатите. В

щелочных пироксенитах наблюдается неравномерная пирротин-халькопиритовая вкрапленность с содержанием основного концентратора меди до 1,5 %. Этим и объясняется высокий (в 7 раз выше кларкового значения для ультрамафитов) геохимический фон меди в пироксенитах. Цинк накапливается, главным образом, в окиснорудных минералах — магнетите и ильмените ($90-200 \cdot 10^{-4} \%$),

присутствует он и в темноцветных силикатных минералах, но в значительно меньших количествах ($15\text{-}25 \cdot 10^{-4} \%$). Медь-цинковое отношение в этих минералах больше, а в окислах железа и титана меньше единицы. Свинец присутствует практически

во всех проанализированных минералах. Несколько повышенные концентрации его связаны с апатитом, карбонатами, микроклином. Минералы — концентраторы свинца и цинка в карбонатах КМА не установлены.

Таблица 3
Содержания стронция и бария в минералах карбонатитового комплекса ($n \cdot 10^{-4}$ мас. %)

№ скв	Глуб. в м	Породы	Sr	Ba	Ba/Sr
Биотит					
5439	435,0	Карбонатит	550	780	1,43
5436	611,0	Кальцитизированный пироксенит	280	480	1,71
Апатит					
5436	354,3	Микроклинизированный пироксенит	4100	320	0,08
5436	358,1	Микроклинизированный пироксенит	4381	610	0,14
5436	255,0	Апопироксенитовый метасоматит	4700	525	0,11
5436	679,0	Силикокарбонатит	7400	720	0,1
6200	311,0	Апопироксенитовый метасоматит	4006	388	0,1
6200	275,0	Мелакарбонатит	4806	405	0,08
6200	275,8	Мелакарбонатит	4903	490	0,1
5437	254,6	Апопироксенитовый метасоматит	4603	424	0,09
5402	644,7	Лейкокарбонатит	4800	472	0,1
5406	371,3	Лейкокарбонатит	5609	500	0,09
6200	296,6	Мелакарбонатит	4204	389	0,09
5430	435,0	Карбонатит	5100	518	0,1
5436	611,0	Кальцитизированный щелочной пироксенит	4741	510	0,11
Кальцит					
6200	275,0	Мелакарбонатит	12466	1500	0,12
6200	275,8	Мелакарбонатит	7820	740	0,09
5402	386,1	Лейкокарбонатит	9880	890	0,09
Доломит					
5402	434,4	Нельсонит	2232	300	0,13
Сфен					
5439	435,0	Карбонатит	10	45	1,5
Микроклин					
5439	348,0	Метасоматит биотит-микроклиновый, мелкозернистый	220	890	5,05

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В настоящее время не вызывает сомнения важная индикаторная роль щелочноземельных редких элементов — стронция и бария при решении вопросов петрогенезиса и формационной диагностики магматических образований. В магматическом процессе эти элементы некогерентны с ультрамафит-мафитовым расплавом, где их поведение» многом сходно с поведением редких щелочных металлов. Геохимическая история стронция тесно связана с петрогенным аналогом — кальцием. Этим в значительной мере объясняется преимущественное накопление стронция относительно бария в основных и средних магматических дифференциатах. Барий

геохимически близок калию, что определяет его повышенные по сравнению со стронцием концентрации в породах гранитоидного ряда. Как правило, в основных магматических сериях нормальной и повышенной щелочности содержания стронция и бария прямо коррелируются при преобладающей роли первого элемента [5, 13, 15].

Содержания стронция и бария в породах карбонатитового комплекса КМА варьируют в весьма широком интервале (табл. 3). Наиболее высокие содержания стронция фиксируются в карбонатитах и, прежде всего, в доломит-кальцитовых разновидностях ($400 — 15200 \cdot 10^{-4} \%$). Кальцитовые карбонаты и их меланократовые представители не-

сколько обеднены стронцием ($2950 — 12300 \cdot 10^{-4}$ %). Повсеместно в карбонатах стронций преобладает над барием ($Ba/Sr < 0,2$). Содержания бария также варьируют в широких пределах ($350 — 1200 \cdot 10^{-4}$ %) при устойчивой тенденции обогащения этим элементом мелакарбонатитов. Силикатно-карбонатные поп содержат в 2—3 раза меньше стронция, но в них возрастает роль бария ($Ba/Sr = 0,5$). Пироксениты, ассоциирующие с карбонатитами, не накапливают стронций и в количествах, свойственных собственно карбонатитовой серии пород, однако по сравнению с аналогичными образованиями нормальнощелочного ряда они обнаруживают почти десятикратное обогащение этими элементами при устойчивом преобладании стронция над барием ($Ba/Sr = 0,6$). В щелочных сиенитах концентрируется преимущественно барий ($Ba/Sr \geq 1,4$), в то время как содержания стронция здесь минимальны по сравнению с любыми другими породами карбонатитового комплекса. Повышенные концентрации бария характерны и для пород сиенит-твейтозит-нордмаркитовой серии карбонатитового комплекса Украинского Приазовья. [10, 11, 13].

Таким образом для карбонатитового комплекса можно выделить четыре уровня накопления щелочноземельных редких элементов, соответствующих главным породным группам: карбонатитам, силикокарбонатитам, пироксенитам и щелочным сиенитам. Максимальные концентрации стронция; связаны с карбонатитами, бария — с силикокарбонатитами (включая нельсониты). В целом содержания щелочноземельных редких элементов и закономерности их распределения отдельным породам в карбонатитовом комплексе КМА обычны для абиссальных карбонатитов щелочно-ультраосновной формации.

В породах карбонатитового комплекса главным минералом—носителем стронция является кальцит, который центрирует до 80% общего количества этого элемента в породах (см. табл. 3). Остальная масса стронция сосредоточена в апатите, который содержит от 400 до $7400 \cdot 10^{-4}$ % Sr. Отметим, что доломит значительно обеднен стронцием в сравнении с чисто кальциевым карбонатом. Роль других минералов карбонатитов — биотита, микроклина, сфена в балансе стронция невелика ($10—550 \cdot 10^{-4}$ %). Собственных стронциевых минералов в карбонатитах КМА, несмотря довольно высокое содержание этого элемента в породах, не установлено и, таким образом, распределение стронция целиком контролируется двумя главными

минералами карбонатитов — кальцитом и апатитом.

Наиболее высокие концентрации бария в породах карбонатитового комплекса также приурочены к кальциту, который является носителем 60% общей его массы. Роль апатита в концентрировании бария невелика ($320-720 \cdot 10^{-4}$ %). Их других минералов, накапливающих барий, следует отметить микроклин, биотит, сфен (см. табл. 3).

В апатите и карбонатах стронций резко преобладает над барием ($Ba/Sr = 0,08—0,13$), при этом определенная корреляция содержаний щелочноземельных редких элементов намечается только для кальцита; в апатитах же она практики не проявлена. В целом содержания стронция и бария в главных минералах карбонатитов КМА сопоставимы с данными, приводимыми по минеральному распределению этих элементов в карбонатитах щелочно-ультраосновных комплексов [9,11,13].

ЩЕЛОЧНЫЕ РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Щелочные редкие металлы литий, рубидий и цезий, являются некогерентными элементами ультраосновных и основных расплавов. В магматическом процессе редкие щелочи геохимически связаны с петрогенными щелочами. Рубидий повторяет геохимическую историю калия, для лития ближайшим аналогом является натрий. Имеющиеся немногочисленные данные по геохимии цезия в щелочных ультрамафитах и карбонатитах не позволяют пока установить однозначную и преимущественную зависимость этого элемента от одного из петрогенных щелочных металлов, хотя известно, что геохимическая связь цезия с калием проявлена значительно слабее, чем рубидия с калием.

Щелочные ультраосновные породы и ассоциирующие с ними карбонатиты образуют особый геохимический тип с резко контрастным распределением редких щелочей. Существуют различные, часто взаимоисключающие точки зрения первичном содержании лития, рубидия, цезия в исходной карбонатитовой магме и уровнях накопления этих элементов в отдельных породных группах щелочно-ультраосновной формации. Бородин Л.С. [5] отмечает обеднение щелочных ультраосновных пород формации редкими щелочными элементами ($7,5 \cdot 10^{-4}$ % Li, $35 \cdot 10^{-4}$ % Rb, $1,7 \cdot 10^{-4}$ % Cs). Приводятся значения концентраций лития ($23 \cdot 10^{-4}$ %), рубидия ($100 \cdot 10^{-4}$ %) и цезия ($6,5 \cdot 10^{-4}$ %), свидетельствующие, напротив, о заметном обогащении щелочных ультрамафитов редкими металлами [7]. Для карбонатитов этот исследователь предлагает следующие оценки содержаний щелочных металлов: литий —

34·10⁻⁴%, рубидий — 40·10⁻⁴%. Отмечаны в карбонатах щелочно-ультраосновных комплексов широкие вариации содержаний редких щелочей при средних значениях для лития — 12·10⁻⁴%, рубидия — 5·10⁻⁴% и цезия — 0,1·10⁻⁴%.

Обращаясь к щелочным ультраосновным породам и карбонатам КМА, укажем на довольно высокие содержания рубидия в пироксенитах (36—429·10⁻⁴%), тесно увязывающиеся с особенностями минералогического состава пород (табл. 4). Если в биотизированных разновидностях содержание рубидия достигает верхнего предела размаха варьирования, то относительно свежие, малоизмененные пироксениты содержат не более 50·10⁻⁴% этого элемента. Карбонаты практичес-

ки не накапливают редких щелочей. Породы карбонатно-силикатного состава отличаются довольно широкой вариабильностью концентраций лития, рубидия и цезия не достигающих, однако, уровня щелочных пироксенитов к опускающихся в ряде случаев ниже карбонатов. При этом силикокарбонаты как бы повторяют геохимические особенности пироксенитов, а мелакарбонаты и нельсониты сходны по специфике распределения редких щелочных металлов с карбонатами. Наиболее высокие концентрации лития, рубидия и цезия установлены в щелочных сиенитах и гранитах. Для них также характерно обогащение рубидием в сравнении со средней оценкой для данного типа пород (192·10⁻⁴%).

Таблица 4

Содержание рубидия и цезия в минералах карбонатного комплекса (n·10⁻⁴ мас.%)

№ скв	Глуб. в м	Породы	Rb	Cs	Rb/Cs
Щелочной пироксен					
5439	556,4	Щелочной пироксенит	24	0,4	60
5436	354,3	Микроклинизированный пироксенит	18	-	-
5406	215,0	Щелочной пироксенит	18	-	-
Щелочной амфибол					
5438	250,6	Щелочной пироксенит	42	0,8	52,5
5439	556,4	Щелочной пироксенит	50	Не опр.	-
Биотит					
5439	556,4	Щелочной пироксенит	795	4,5	177
5439	435,4	Карбонатит	758	5,0	156
5402	386,1	Лейкокарбонатит	660	3,2	206
5436	611,0	Щелочной пироксенит кальцитизированный	510	2,5	204
5436	337,0	Щелочной пироксенит микроклинизированный	670	3,0	223
5449	302,3	Фенит по гнейсам	711	3,9	183
Микроклин					
5406	424,6	Щелочной сиенит	246	Не опр.	-
5439	348,2	Метасоматит биотит-микроклиновый, мелкозернистый	486	2,5	194
5439	374,0	Метасоматит биотит-микроклиновый, мелкозернистый	294	2,0	147
Апатит					
5436	354,3	Микроклинизированный пироксенит	27	Не опр.	-
5436	358,1	Микроклинизированный пироксенит	25	0,7	35,7
5436	255,0	Микроклинизированный пироксенит	35	0,6	58,3
5436	679,0	Силикокарбонатит	46	1,7	27,1
6200	311,0	Лейкокарбонатит	28	0,5	56,0
6200	275,0	Мелакарбонатит	35	Не опр.	-
6200	275,8	Карбонатит	30	0,3	100
Кальцит					
6200	275,0	Мелакарбонатит	45	0,3	150
Доломит					
5402	434,4	Нельсонит	24	-	-
Сфен					
5439	435,0	Карбонатит	30	0,2	150

В связи с приведенными данными по распределению редких щелочей в щелочных ультрама-

фитах и карбонатах можно полагать, что родоначальный щелочно-карбонатитовый расплав не

был обеднен литием, рубидием и цезием. Перераспределение щелочных редких металлов между силикатной и карбонатной составляющими вызвано процессами магматической дифференциации и метасоматическим преобразованием пород. О последнем свидетельствует обогащение рубидием экзоконтактовых ореолов фенитизации Дубравинского массива. По данным четырех определений фениты, развитые по архейским гранито-гнейсам, содержат $458\text{—}720 \cdot 10^{-4}\%$ рубидия. Примеры повышенных концентраций лития, рубидия, отчасти цезия в щелочных метасоматитах содержатся также в работе Бородин Л.С. [5]. При этом отмечено, что содержание редких щелочей в метасоматитах силикатного и силикатно-карбонатного составов не зависит от их количества во вмещающих породах, целиком определяется геохимической спецификой исходной карбонатитообразующей среды.

Представляют интерес данные по распределению рубидия и цезия в минералах карбонатитового комплекса КМА (см. табл. 4), подтверждающие магматическую природу карбонатитообразующего расплава. Основным носителем рубидия является биотит. Затем следуют калиевый полевой шпат, апатит, кальцит, амфибол, доломит, сфен, пироксен. Примерно в такой последовательности располагаются и минералы носители цезия. Отметим, что содержание цезия в пироксене, амфиболе и карбонатах на пределе чувствительности аналитического метода. Важно подчеркнуть, что полученные нами значения в основной своей массе укладываются в пределы колебаний содержаний исследуемых элементов для соответствующих минералов карбонатитов щелочно-ультраосновных комплексов мира [13,15]. Отличия касаются лишь концентрации цезия в биотите, которого меньше, и рубидия в щелочноземельных карбонатах, которого больше для карбонатитового комплекса КМА.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В последнее десятилетие, благодаря широкому внедрению в практику аналитических исследований методов нейтронной активации, накоплена обширная и высококачественная информация о содержании и распределении редкоземельных элементов (РЗЭ) в ультрамафитах и мафитах [4]. Элементы группы редких земель из-за своих кристаллохимических особенностей миграционно слабо активны при постмагматических преобразо-

ваниях и региональном метаморфизме умеренно-градиентных режимов. Широкие вариации содержаний редких земель — от первых десятитысячных долей процента в наиболее магнезиальных ультраосновных породах нормального ряда — дунитах и гарцбургитах до первых процентов в щелочных ультрамафитах и ассоциирующих с ними карбонатитах определяются формационно-генетическими различиями магматических образований. В этой связи весьма перспективно использование РЗЭ в качестве геохимических индикаторов магмо- и пороодообразующих процессов, отражающих специфику состава исходных расплавов, механизм и результаты дифференциации, потенциальную рудоносность сформировавшихся породных групп, комплексов, магматических серий.

Нами получены сведения о суммарном содержании РЗЭ и содержании семи из пятнадцати редкоземельных элементов в щелочных породах и карбонатитах КМА. Проанализированный спектр REE достаточно полно отражает состав тяжелых, средних и легких лантаноидов, основные закономерности их поведения в горных породах и минералах (табл. 5).

Щелочные ультраосновные породы и карбонатиты обогащены редкоземельными элементами, прежде всего, легкими лантаноидами по сравнению с платформенными мафитами и ультрамафитами нормальной щелочности. В этих породах присутствует $560\text{—}1650 \cdot 10^{-4}\%$ РЗЭ и иттрия, причем кальцитовые карбонатиты и апатит-магнетит-карбонатные породы (нельсониты) содержат редкоземельных элементов в 2—3 раза больше, чем ассоциирующие щелочные пироксениты (см табл. 5). Наибольшие концентрации легких редких земель (LREE > 90%) при отношении $\sum Ce / \sum Y = 20$ свойственно карбонатитам. При этом наблюдается отчетливая зависимость суммарного содержания РЗЭ+Y от доли легких редких земель. Пироксениты концентрируют меньшее количество легких лантаноидов (LREE < 90%), однако для них генетическое родство с карбонатитами подтверждается высокими значениями La/Yb отношения (>55) и устойчивым преобладанием цериевых РЗЭ над иттриевыми ($\sum Ce / \sum Y = 9$). Отметим, что обогащенность карбонатитов РЗЭ по сравнению с ассоциирующими силикатными магматическими породами щелочной серии является геохимической характеристикой щелочно-ультраосновных комплексов [7,9,13].

Содержание редкоземельных элементов в минералах карбонатитового комплекса (n-10-4 мас.%)

№ скв	Глуб. в м	Породы	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Lu	∑PЗЭ%	La/Sm
Апатит											
5436	354,3	Микроклинизированный щелочной пироксенит	1090	1930	933	76,7	17,2	2,62	0,49	0,43	14,2
5436	358,1	Микроклинизированный щелочной пироксенит	1540	2220	1060	126	20	2,12	0,35	0,53	12,2
5436	255,0	Апопироксенитовый метасоматит	1590	3120	1740	176	41,8	6,91	0,23	0,69	9
5436	679,0	Силикокарбонатит	2540	5420	3290	308	77,4	13,4	0,2	1,2	8,2
5402	644,7	Лейкокарбонатит	1280	3010	1880	241	63,8	11,3	0,59	0,95	5,40
6200	275,8	Мелакарбонатит	1450	2980	1380	220	50	10,5	0,44	0,63	6,6
5439	435,0	Карбонатит	1230	2980	2230	255	62,8	13,9	0,22	0,71	11,7
Кальцит											
6200	275,0	Мелакарбонатит	175	340	150	24	5,8	1,2	-	0,075	14,1
5406	303,2	Лейкокарбонатит	140	320	135	25	7	0,8	-	0,067	12,8
Сфен											
5439	435,0	Карбонатит	1080	2460	1430	177	58	20	0,6	0,54	6,1

На распределение PЗЭ в магматических породах существенно влияет способность минералов избирательно концентрировать редкоземельные элементы. В ультрамафитах редкие земли присутствуют в породообразующих (оливин, орто- и клинопироксены, плагиоклазах) и аксессуарных (апатит, сфен, циркон) минералах [13]. Установлено, что темноцветные минералы концентрируют преимущественно тяжелые лантаноиды, в плагиоклазе накапливаются редкие земли средней группы, главным образом, европий; калиевые полевые шпаты отличаются обогащением легкими PЗЭ. Однако уровень накопления лантаноидов в породообразующих минералах в целом невысок, и если в породе отсутствуют собственно редкоземельные минералы, подавляющая масса лантаноидов связана с аксессуарными минералами. Особая роль среди последних принадлежит апатиту — сквозному минералу магматических пород. Способность накапливать редкоземельные элементы в значительных масштабах (до первых процентов) определяет отчетливые индикаторные свойства апатита по отношению к вмещающим его породам, поскольку существует согласованность распределения PЗЭ в породе и минерале [7,13].

Нами изучено распределение PЗЭ в апатите карбонатитового комплекса КМА (см. табл. 5). Сум-

ма редких земель в минерале колеблется от 0,4 до 1,2%, причем наиболее обогащен редкоземельными элементами апатит из поздних кальцитовых и кальцит-доломитовых карбонатитов, а также силикокарбонатитов. В пироксенитах апатит содержит в 1,5—3 раза меньше PЗЭ. Уместно отметить, что близкие значения содержаний редких земель в апатите из карбонатитов и ассоциирующих силикатных породах КМА (0,4—2,5%) приводят Ю.А. Багдасаров с соавторами [3]. В составе редкоземельных элементов преобладают легкие лантаноиды: суммарное содержание Ce+La+Nd составляет более 90%. Весьма характерен дефицит тяжелых редких земель; эта особенность ярко проявлена и в породах, включающих апатит. Из диаграммы видно, что изменения составов PЗЭ в апатите из различных пород карбонатитового комплекса обусловлены, главным образом, различным содержанием в них редких земель легкой и средней групп. В целом же вариации состава PЗЭ незначительны. Примечательно то обстоятельство, что в этой же области составов апатита из карбонатитов дубравинского комплекса находятся апатиты из карбонатитов Сибири и Украинского щита [7,11,13], то есть вариации содержаний и состава PЗЭ в апатите из карбонатитов КМА типичны для магматических карбонатитов щелочно-ультраосновных комплексов. На это указывают и вели-

чины La/Sm отношения (9—14,2), отражающие умеренное обогащение минерала легкими лантаноидами относительно РЗЭ средней группы. Устанавливается также прямая корреляция Th/U отношения с содержанием РЗЭ в апатите из карбонатитов и силикокарбонатитов [1]. Для апатита из пироксенитов эта зависимость менее отчетлива, однако и в щелочных ультрамафитах La—Ce—Nd—Th специализация довольно устойчива.

Из других акцессорных минералов концентратом РЗЭ является сфен (см. табл. 5). Состав и распределение редких земель в сфене в целом аналогичны апатиту из пироксенитов с той лишь разницей, что сфен несколько обогащен средними и тяжелыми РЗЭ (La/Sm = 6,1). Породообразующий кальцит содержит на порядок меньше РЗЭ, чем апатит и сфен. Для этого минерала также свойственно преимущественное накопление легких РЗЭ, тяжелые редкие земли практически отсутствуют.

Как показано Ю. А. Балашовым [4] относительные концентрации европия являются важнейшим геохимическим признаком генетического деления пород в связи с особенностями мантийных выплавок и характером кристаллизационной дифференциации в магматической камере. Поскольку европий фракционирует в расплавах в разных валентностных отношениях (Eu^{2+} и Eu^{3+}), то для оценки степени селективного фракционирования этого элемента за счет изменения валентности предложен параметр $\delta\text{Eu} = \text{Eu}/\text{Eu}^*$, основанный на сравнении реальных концентраций (Eu) с нормативным содержанием (Eu^*). В первичных мантийных магмах и бесполовошпатовых магматических сериях нормативные соотношения европия близки или тождественны хондритовому ($\delta\text{Eu} = 1$).

Нами рассчитаны значения δEu для породных групп Дубравинского массива (см. табл. 5). При этом использовано соотношение $\delta\text{Eu} = \text{Eu}/\text{Eu}^* = K_{\text{Eu}} / 0,5(K_{\text{Sm}} + K_{\text{Gd}})$, где $K_{\text{Eu}} < K_{\text{Sm}}, K_{\text{Gd}}$ — нормированные к силикатной фазе хондритов содержания европия и соседних с ним лантаноидов: самария и гадолиния. Концентрации гадолиния вычислены на основе хондритового отношения $\text{Gd}/\text{Tb} = 6$.

Щелочные ультраосновные породы и карбонатиты формируются из первичной щелочной магмы, обогащенной легкими РЗЭ и европием ($\delta\text{Eu} > 1$). Наиболее высокие относительные содержания европия отмечены в породах силикатной фации. Ликвационное отделение карбонатитового расплава от силикатного связано, по-видимому, не с заключи-

тельным, а с ранним этапом эволюции карбонатитообразующей системы, поскольку и в карбонатитах и в апатит-магнетит-карбонатных породах, несмотря на частичное перераспределенной европия, сохраняются высокие его концентрации ($\delta\text{Eu} = 1-1,2$). О генетическом родстве силикатных и карбонатных пород как продуктов кристаллизации обогащенного РЗЭ единого исходного расплава свидетельствует устойчивость соотношений, редкоземельных элементов средней группы ($K_{\text{Sm}} < K_{\text{Eu}} > K_{\text{Gd}}$).

Диаграмма содержание — состав (отношение La/Yb) REE иллюстрирует различные типы фракционирования редкоземельных элементов в магматических формациях при смене геодинамических обстановок их проявления [13]. Для раннеархейской вулcano-плутонической ассоциации нуклеократонного режима возрастание REE+Y в процессе дифференциации исходного расплава не связано с существенным нарушением сложившегося на мантийном уровне соотношения легких и тяжелых REE, заключенного между величинами лантан-иттербиевого отношения, свойственных силикатной фазе хондритов с одной стороны и толеитовых базальтов — с другой. Иной тип зависимости этого отношения от суммы редкоземельных элементов и иттрия отмечен для магматических образований верхних зеленокаменных поясов. Здесь возрастание REE+Y сопряжено с пропорциональным увеличением LREE относительно HREE, причем геохимический тренд позднеархейской вулcano-плутонической ассоциации ориентирован параллельно смене составов: силикатная фаза хондритов — островодужный базальт в системе (REE+Y)—La/Yb. Для платформенных ультрамафит-мафитовых ассоциаций Воронежского кристаллического массива увеличение концентраций редких земель и иттрия сопряжено с возрастанием лантан-иттербиевого отношения, которое достигает пикритовых значений в конечных продуктах кристаллизации.

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Уран и торий являются некогерентными элементами ультраосновных-основных магматических расплавов. Проявляя в магматическом процессе типично литофильные свойства, уран и торий имеют склонность к накоплению в кислых и щелочных дифференциатах и отчетливо коррелируются с повышением концентраций кремнезема, калия, отчасти алюминия и натрия.

Особое положение среди платформенных магматических образований КМА по степени концен-

трации радиоактивных элементов занимают щелочные ультраосновные породы и карбонаты. Концентрации урана и тория определены во всех типах пород дубравинского карбонатитового комплекса. Средние их значения для пироксенитов, силикокарбонатитов, карбонатитов, нельсонитов и щелочных сиенитов близки, однако размах варьирования различен. Наибольшая вариабильность содержаний радиоактивных элементов свойственна щелочным пироксенитам (U — 0,75—4·10⁻⁴%, Th — 4,2—10,8·10⁻⁴%), наименьшая — карбонатитам (U — 1,2—2,7·10⁻⁴%, Th — 3,8—9,2·10⁻⁴%) и щелочным сиенитам (U— 1,7—2,3·10⁻⁴%, Th — 2,6—7,4·10⁻⁴%). Важным параметром радиогеохимического фона ассоциации щелочных ультрамафитов и карбонатитов является устойчиво высокое торий-урановое отношение. Как видно из таблицы, средние значения этого отношения для всех пород, за исключением щелочных сиенитов, выше трех. Устойчиво высокие содержания урана и тория при относительно слабой дифференцированности отдельных интрузивных фаз в отношении радиоактивных элементов свидетельствуют о наследовании щелочными ультрамафитами и карбонатитами повышенного радиогеохимического фона первичного мантийного источника.

Одним из главных концентраторов урана и тория в щелочных ультрамафитах и карбонатитах являются акцессорные минералы: циркон, апатит, сфен. Особый интерес представляет анализ распределения урана и тория в апатите из карбонатитов [7,13]. Акцессорный циркон распространен в породных ассоциациях карбонатитов крайне ограниченно и радиогеохимический фон обязан здесь своему существованию, главным образом, апатиту,

сфену и, в меньшей степени, породообразующим минералам. Радиоактивность апатита имеет отчетливую ториевую направленность (табл. 6) при весьма широких колебаниях содержаний урана и тория. Слабо проявлена тенденция незначительного обогащения радиоактивными элементами апатита из карбонатитов. Здесь же наблюдаются и более высокие значения Th/U отношений. Важно отметить, что особенности распределения урана и тория в апатите в целом согласуются с поведением радиоактивных элементов в самих породах карбонатитового комплекса (табл. 7), что, на наш взгляд, может служить одним из критериев единства магматического источника для всей породной ассоциации полифазных карбонатитовых интрузий.

По единичным определениям радиоактивных элементов зафиксировано присутствие урана и тория в сфене (2,5·10⁻⁴% и 5,8·10⁻⁴%), кальците (3,3·10⁻⁴% и 5,5·10⁻⁴%) и более существенное в биотите (4,5·10⁻⁴% и 10,6·10⁻⁴%). Отсюда следует заключение о преимущественном геохимическом влиянии калия по сравнению с другими петрогенными элементами на поведение урана и тория в процессе магматической дифференциации.

Таким образом, неповторимость геохимического облика щелочных ультрамафитов и карбонатитов связана с заметным возрастанием в них концентраций некогерентных элементов. Сохраняя титан-ванадиевую специализацию элементов группы железа, щелочные породы обогащены стронцием, барием, радиоактивными и редкоземельными элементами с преобладанием в составе последних легких лантаноидов.

Таблица 6

Содержание урана и тория в породах

Дубравинского массива (10⁻⁴ %)

Породы	Количество определений	U	Th	Th/U
Щелочные пироксениты	14	1,92 (4,0)	6,90 (10,8)	3,59
Апопироксенитовые метасоматиты	4	1,77 (3,4)	6,55 (10,4)	3,69
Щелочные сиениты	4	1,93 (2,3)	5,14 (7,4)	2,67
Нордмаркиты	4	2,25 (4,65)	6,22 (11,4)	2,81
Силикокарбонатиты	6	1,60 (2,20)	5,43 (9,2)	3,39
Нельсониты	3	1,87 (2,70)	6,13 (10,2)	3,27
Мелакарбонатиты	6	1,70 (3,10)	5,82 (11,1)	3,42
Лейкокарбонатиты	8	1,88 (2,80)	5,95 (9,2)	3,17

Примечание (в скобках показаны максимальные концентрации урана и тория)

Содержание урана и тория в апатите из пород карбонатитового комплекса (n-10-4 мас.%)

№ скв	Глуб. в м	Породы	U	Th	Th/U
5436	354,3	Микроклинизированный щелочной пироксенит	3,2	9,8	2,97
5436	358,1	Микроклинизированный щелочной пироксенит	3,0	10,7	3,87
5436	255,0	Апопироксенитовый метасоматит	4,0	9,4	2,35
5436	678,0	Силикокарбонатит	5,1	17,2	3,37
5439	435,0	Карбонатит	2,5	8,0	3,2
5402	645,0	Щелочной сиенит	3,7	10,8	2,92
6200	275,0	Мелакарбонатит	5,8	22,6	3,9
6200	275,8	Мелакарбонатит	6,4	19,1	2,91
6200	311,0	Апопироксенитовый метасоматит	6,0	18,8	3,15
6200	296,6	Мелакарбонатит	5,1	21,2	4,16
5406	303,2	Лейкокарбонатит	4,6	17,4	3,79
5449	469,7	Карбонатит	3,9	17,0	4,35
5402	644,7	Лейкокарбонатит	3,3	11,3	3,42
5449	402,3	Щелочной сиенит	6,0	17,1	2,85
5402	676,2	Щелочной сиенит	5,4	20,0	3,71
5406	426,4	Щелочной гранит	6,1	19,0	3,17
5439	348,0	Метасоматит биотит-микроклиновый, мелкозернистый	4,9	16,5	3,37

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований геологии и вещественного состава пород и руд щелочных ультрамафитов и карбонатитов КМА установлены следующие главнейшие особенности.

Проявление позднепротерозойского регионального магматизма линейно-трещинного типа характеризуется последовательным внедрением вначале щелочнопироксенитовых, затем собственно карбонатитовых интрузий и завершающим развитием дайковых образований щелочных сиенитов и гранитов.

Приведена детальная петрографическая характеристика дубравинского комплекса, представляющего формацию щелочных ультраосновных пород и карбонатитов, основанная на точных методах определения химизма породообразующих минералов. Выделены первичномагматические разновидности (эгиринавгитовые пироксениты, кальцитовые и доломит-кальцитовые карбонатиты, нельсониты, эгириновые сиениты и граниты) и серия метасоматически преобразованных пород.

На основании микронзондового анализа установлены составы эгиринасодержащих (или натровых) авгитов, эгиринавгитов, щелочных амфиболов, титанистой разновидности биотита, тетраферрибиотита, кальцита, доломита, магнетита, ильменита, сульфидов, граната, микроклина.

Петрохимические признаки показали много общего в составе ультрамафитов и карбонатитов

— их высокую железистость и агапайность, преобладания калия над натрием, что свидетельствует о сходных условиях генерации из флюидонасыщенного мантийного расплава повышенной щелочности с последующим преобладанием при метасоматозе в коровых условиях.

Геохимические данные явились главнейшим материалом для петрологического анализа щелочных ультрамафитов и карбонатитов, обогащенных стронцием и барием, радиоактивными и редкоземельными элементами (с преобладанием легких лантаноидов) при сохранении титан-ванадиевой специализации элементов группы железа.

Выделены основные петрологические черты сходства и различия карбонатитовых комплексов КМА и Украинского Приазовья. В отличие от карбонатитовых черниговского комплекса (Украинский щит) в однотипных породах дубравинского комплекса отсутствует оливин, преобладают сиениты калиевого профиля щелочности, гранаты имеют повышенную титанистость, а апатит содержит фтора в 2-3 раза ниже.

Выделены типы апатитоносных пород и руд, различающихся содержаниями полезных компонентов, дана количественная и качественная оценка апатитов дубравинского типа, впервые приведены сведения о редких металлах (ниобий, тантал, цирконий, гафний). Определены условия образования апатитовых концентраций, связанных с многоэтапным процессом развития карбонатитообразующей системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасаров Ю.А. Линейно-трещинные тела карбонатов — новая субформация ультраосновных щелочных карбонатитовых комплексов / Ю.А. Багдасаров // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 248, № 2. — С. 412-415.
2. Багдасаров Ю.А. Геохимические особенности апатитовой минерализации Дубравинского месторождения карбонатов / Ю.А. Багдасаров // Докл. АН СССР. — 1985. — Т.280, — С. 479-483.
3. Багдасаров Ю.А. Особенности геологического положения и радиологический возраст нового появления карбонатов в районе КМА / Ю.А. Багдасаров, С.Н. Вороновский, Л.В. Овчинникова // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 282, №2. — С. 404-408.
4. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов / Ю.А. Балашов. — М.: Наука, 1976. — 267 с.
5. Бородин Л.С. Редкоземельные элементы как геохимические индикаторы в решении вопросов эндогенного минералообразования / Л.С. Бородин // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1965. — №7 — С. 3-20.
6. Бочаров В.Л. Апатитовые руды в щелочно-карбонатитовом комплексе КМА / В.Л. Бочаров, В.В. Багдасарова, Н.Б. Белых, В.С. Котельников // Геология и неметаллические полезные ископаемые. Воронеж, 1987. — С. 81-92.
7. Бочаров В.Л. Геохимия щелочно-карбонатитового комплекса КМА / В.Л. Бочаров // X Семинар “Геохимия магматических пород”: Тез. докл. — М., 1984. — С. 21-23.
8. Бочаров В.Л. Щелочные магматические серии Воронежского кристаллического массива, их геохимические и металлогенические особенности / В.Л. Бочаров // Серии магматических горных пород — происхождение и металлогения: Тез. докл. — М., 1985. — С. 89-91.
9. Бочаров В.Л. Апатитоносность карбонатитового массива КМА / В.Л. Бочаров, В.В. Багдасарова, В.И. Белых // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1986. — № 9. — С. 81-88.
10. Бочаров В.Л. Условия кристаллизации пироксенитов и карбонатов Дубравинского массива / В.Л. Бочаров, В.Н. Загнитко, В.Н. Романчев // XIV Семинар “Геохимия и физико-химическая петрология магматизма”: Тез. докл. — М., 1988. — С. 115 .
11. Бочаров В.Л. Изотопный состав кислорода и углерода апатитоносных карбонатов КМА / В.Л. Бочаров, И.П. Луговая, В.Н. Загнитко // XI Всесоюз. симпозиум по геохимии изотопов: Тез. докл. — М., 1986 с. 55-56.
12. Бочаров В.Л. О мантийной природе апатитоносных карбонатов КМА / В.Л. Бочаров, С.М. Фролов, В.Н. Левин // Геохимия магматических пород: Тез. докл. XVI Всесоюз. семинар. — М., ГЕОХИМ, 1991. — С. 53.
13. Бочаров В.Л. Апатитоносные карбонаты КМА / В.Л. Бочаров, С.М. Фролов // Воронеж: Изд-во МП “Петровский сквер”, 1992. — 123 с.
14. Быков И.Н. О вещественном составе щелочно-ультраосновных пород Волоконского участка КМА / И.Н. Быков, А.В. Корнев // Вопросы геологии КМА. — Воронеж, 1977, вып. 1. — С. 68—76.
15. Гинзбург А.И. Карбонатитовые месторождения / А.И. Гинзбург, Е.М. Эпштейн // Генезис эндогенных рудных месторождений. — М., 1968. — С. 155-212.
16. Полищук В.Д. Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии / В. Д. Полищук, Н.И. Голивкин, Ю.С. Зайцев и др. — М.: Недра, 1970. — Т. 1: Геология. — Кн. 1: Докембрий. — 436 с.