

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.01.053>

УДК 550.4 (477)

О.В. Дубина

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Навчально-науковий інститут "Інститут геології"

03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

E-mail: dubyna_a@ukr.net

ПЕТРОЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КАРБОНАТИТІВ ПРИАЗОВ'Я (УКРАЇНА)

Розглянуто геохімічні особливості карбонатитів Приазов'я, що просторово асоціюють із габро-сієнітовими і лужно-ультраосновними магматичними комплексами або утворюють самостійні невеликі жильні чи дайкоподібні тіла. Більшість карбонатитів представлені кальцитовими різновидами, лише у чернігівському комплексі відомі і кальцитові, і кальцит-доломітові карбонатити. Карбонатити характеризуються високою концентрацією Sr за пониженої Ba, і REE, низькою Ti, Zr, Hf, що узгоджується із середніми значеннями для Са-карбонатитів. Порівняно з іншими, карбонатити чернігівського комплексу є найбільш збагаченими на фосфор, Nb і Ta та високим значенням U/Th. Хондритнормовані спектри характеризуються значним збагаченням LREE, за відсутності або слабо проявлених негативних Eu-аномалій ($Eu^* 0,74-1,04$). Дані щодо геохімії стабільних ізотопів та Sr свідчать про глибинну природу карбонатитових магм. Для карбонатитів Приазовського блоку притаманний досить вузький діапазон варіації $\delta^{13}C$, що відповідає глибинним значенням, тоді як $\delta^{18}O$ може значно змінюватися, виходячи за область типових карбонатитових значень. В одних випадках це пов'язано з наявністю поряд із типовими карбонатитами карбонатних прожилків гідротермально-метасоматичного генезису, в інших — взаємодією карбонатитів із метеорними або метаморфогенними водами. В карбонатитах чернігівського комплексу значні коливання $\delta^{18}O$ можуть обумовлюватися різною глибиною його ерозійного зрізу та/або термічною дисоціацією породоутворювальних карбонатів. Отримані дані вказують, що карбонатити різних проявів можуть утворюватися в результаті різних петрогенетичних механізмів зародження та подальшої диференціації вихідних магматичних розплавів. Кальцитові карбонатити чернігівського комплексу і Хлібодарівського кар'єру можуть виникати як результат розкristалізації первинного доломітового карбонатитового розплаву або через ліквідацію первинного, збагаченого на CO_2 , силікатного розплаву. Доломітові і кімберлітові карбонатити є близькими до примітивних карбонатитових розплавів, що утворюються за незначної частки плавлення карбонатизованих мантійних перидотитів. Геохімічні особливості карбонатитів габро-сієнітових комплексів Приазов'я краще узгоджуються із версією їхнього ліквідаційного утворення.

Ключові слова: карбонатити, лужні породи, Приазовський блок, ліквідація, рідкісноземельні елементи, рідкісні елементи, Український щит.

Вступ. Порівняно із більшістю магматичних порід карбонатити є досить рідкісними. Незважаючи на це, стійкий інтерес геологів до них обумовлений не лише надзвичайно цікавою і різноманітною мінералогією та геохімією, дискусійним генезисом, а й практичною значущістю. Більшість світових ресурсів таких рідкісних металів як Nb і REE пов'язані з карбо-

натитовими та/або лужно-карбонатитовими комплексами. Вважають, що карбонатити та лужні ультраосновні породи, як і кімберліти, є результатом зародження специфічних магматичних розплавів на значно більших глибинах, ніж для розповсюдженіших розплавів основного складу. Знижена температура солідусу і низька в'язкість карбонатитових розплавів обумовлюють їх швидкий підйом через товщу порід кори, що спричиняє збереження геохі-

© О.В. ДУБИНА, 2018

ISSN 2519-2396. Мінерал. журн. 2018. 40, № 1

53

мічних та ізотопно-геохімічних характеристик первинного мантійного джерела магмогенерації та сприяє розумінню глобальних петрологічних процесів, які відбуваються на мантійному рівні. Такі аспекти роблять карбонатити, як і кімберліти та ксеноліти мантійних порід, що виносяться разом з ними, одними з найкращих об'єктів для вивчення глобальної еволюції Землі.

Попри тривалу історію дослідження і усебічне вивчення карбонатитів, однакості у розумінні їхнього генезису все ще не досягнуто. На сьогодні більшість дослідників дотримуються точки зору про магматичний генезис і глибинну природу карбонатитових розплавів. Найдискусійнішим залишається питання щодо механізму виникнення таких розплавів. Серед найбільш обговорюваних у літературі гіпотез є: 1) виникнення карбонатитового розплаву у результаті ліквідаційного розділення первинного силікатно-карбонатного розплаву; 2) утворення карбонатитового розплаву як залишкової порції під час кристалізації первинного лужносилікатного розплаву, збагаченого CO_2 ; 3) існування первинного карбонатитового розплаву, генерованого за верхньомантійних умов.

Актуальність. Як відомо, переважна більшість карбонатитових комплексів пов'язана із давніми кристалічними щитами. Український щит (УЩ), а саме — його Приазовський блок, у межах якого відомий ряд масивів і проявів карбонатитів, у цьому плані не є винятком. Навіть після тривалих досліджень, відомості про карбонатити УЩ все ще мають уривчастий характер із багатьма "білими плямами", особливо стосовно геохімічних особливостей та петрогенетичного механізму виникнення. Як наслідок, дискусійними або невирішеними залишаються питання зародження карбонатитових розплавів, їх тісна просторово-часова асоціація із лужними і сублужними силікатними магматичними породами, особливості петрологічних процесів еволюції, що викликають появу таких асоціацій та ін.

Ситуація часто ускладнюється ще й тим, що згадувані у літературі породи під назвою "карбонатити" за своїми характеристиками не відповідають сучасному розумінню цього терміна, а деякі дослідники називають "карбонатитами" досить контрастні за складом і різноманітні за генезисом породи.

Через різне тлумачення генезису одних і тих самих порід деякими ученими, виникла ситуа-

ція, коли важко розібратися у питаннях: що таке карбонатити і де вони дійсно є? Так, наприклад, одні і ті ж породи Малотерсянського масиву характеризувалися і як "карбонатити" ("карбонатні метасоматити") [27], і як "карбонатизовані лампрофіри" [33]. Ці дослідники в межах Покрово-Київської структури виділяють як "ефузивні карбонатити", так і "апоолівінітові" і "аполейцитові" їхні різновиди.

Згідно з рекомендацією *IUGS* і [35], карбонатитами прийнято вважати магматичні породи, що містять понад 50 % модальних карбонатних і менше ніж 10 % силікатних мінералів. Проте мінералогічне розмаїття карбонатитів, їхня тісна просторова (або відсутність такої) асоціація і віковий зв'язок із магматичними силікатними породами, на думку [48], допускають виділення двох підгруп карбонатитів: 1) власне магматичні або високотемпературні і 2) низькотемпературні карбонатити (*carbohydrothermal*), що кристалізуються із CO_2 - H_2O глибинних флюїдів.

Друге важливе питання — виявлення, паралельно з ізотопно-геохімічними дослідженнями, геохімічних характеристик карбонатитів, особливо стосовно рідкісних і рідкісноземельних елементів. Останні є найінформативнішим, простим і надійним інструментом для з'ясування питань генезису (виділення карбонатитів з-поміж інших за генезисом карбонатних порід), механізмів диференціації та рудності. Незважаючи на це, саме геохімічні особливості карбонатитів Приазов'я залишаються найменш дослідженими. Тому головною метою статті є узагальнення результатів досліджень, обґрунтованості виділення карбонатитів у межах УЩ і доповнення даних щодо їхньої геохімії та петрогенезису.

Методи дослідження. Досліджувані зразки відібрано зі свіжих щодо процесів вивітрювання або вторинних змін порід (породотвірних мінералів), перетертих до стану тонкоподрібненого порошку. Петрогенні оксиди визначено за допомогою традиційного хімічного методу в хімічній лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України. Вміст рідкісних, рідкісноземельних та інших елементів-домішок у всіх зразках визначали методом індуктивно зв'язаної плазми із мас-спектрометричним детектуванням (*ICP-MS*). Аналізи виконано у *Acme Analytical Laboratories* (Ванкувер, Канада) на приладі *ELAN 9000 ICP-MS*.

Підготовлені для аналізу зразки змішували з $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ флюсом, а потім сплавляли у тиглі. Охолоджений зразок розчиняли в азотній кислоті ACS класу. Окрім наведених результатів ICP-MS, у обговоренні результатів досліджень і у висновках частково використано визначення концентрацій Sr, Ba, Nb, Zr, La, Ce, Y, виконані методом XRF, літературні дані щодо вмісту петрогенних елементів, ізотопного співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ у концентратах апатитів та ізотопні визначення C-O порід і мінералів у карбонатитах і силікатних породах [8, 14–16, 26]. Ці дані також залучено до інтерпретації геохімічних особливостей та висновків щодо петрогенезису.

Масиви та прояви карбонатитів Українського щита. На сьогодні різні дослідники згадують карбонатити у чотирьох масивах і двох проявах, які локалізовано переважно в межах Приазовської частини УЩ або на її околицях*.

Карбонатити за їх асоціацією з іншими магматичними породами в Приазов'ї можна розділити на три групи:

1. Карбонатити в асоціації із лужними-ультраосновними породами (Чернігівський масив);

2. Карбонатити в асоціації із сублужними основними породами і фельдшпатюїдними сієнітами (Октябрський, Малотерсянський і Покрово-Київський масиви);

3. Прояви карбонатитів (жили, дайки), генетичний зв'язок яких із іншими породами не виявлено (Хлібодарівський кар'єр, Петрівсько-Гнутівське родовище).

Класичним карбонатитовим масивом (комплексом) України є *Чернігівський* у Приазовському блоці (Запорізька обл.), приурочений до Чернігівського розлому. Вік карбонатитів становить 2070–2190 млн рр. [8, 16]. Загальна протяжність масиву близько 20 км. У складі чернігівського комплексу розглядаються і лужні силікатні породи та карбонатити Бегім-Чокрацької ділянки, які з перервою, простежуються на південному продовженні комплексу [10, 13].

Чернігівський комплекс є одним з найбільших і достатньо детально вивчених з-поміж ін-

ших проявів карбонатитів України. Особливістю його є лінійно витягнута або лінійна будова, значне поширення карбонатитів і мінеральне різноманіття, тісна асоціація із лужними силікатними породами (перидотити, олівініти, лужні піроксеніти, ійоліт-мельтейгіти, нефелінові і лужні сієніти) і різною мірою метасоматично зміненими вмісними породами рами (феніти, альбітити).

Найпоширенішими серед магматичних порід є лужні сієніти і карбонатити. Карбонатити утворюють крутопадаючі дайкоподібні тіла потужністю від перших до декількох десятків (зазвичай 50–60 м), рідше до 100 м, що перетинають феніти, нефелінові і лужні сієніти, лужні піроксеніти. Контакти з вмісними породами у більшості випадків різкі. За особливостями складу карбонатів і силікатів розроблено класифікацію і номенклатуру карбонатитів масиву [16], що використані і автором. За парагенезисом темноколірних мінералів і переважного карбонату виділяються кальцитові карбонатити — сьовіти (піроксен-біотит-амфіболові) та альвікити (флогопіт-олівін-піроксенові), доломітові і доломіт-кальцитові — бейфорситові (флогопіт-олівінові) з ділянками олівініт-глімеритів, фоскоритів та ксенолітами лужних силікатних порід, горнблендитів і перидотитів. Менш поширеними є кімберлітові карбонатити (флогопіт-олівінові кальцитові породи) та рингіти — малопоширені силікатно-карбонатні породи проміжного складу між сієніт-твейтозитами і карбонатитами. Головні акцесорні і рудні мінерали представлені апатитом, пірохлор-гатчетолітом, Се-фергюсонітом, колумбітом, цирконом та ін.

Карбонатити с. Хлібодарівка (Донецька обл.) вперше виявлені [8] як малопотужні жили переважно північно-західного простягання серед ендербітів Хлібодарівського кар'єру, що знаходиться на 2 км західніше від Октябрського масиву. Вік карбонатитів (K-Ar метод, за рибекітом) становить 1830 млн рр. Карбонатитові жили потужністю від 5–10 до 40 см частіше спостерігалися в південно-західній стінці кар'єру. На контакті із вмісними гранітоїдами жили супроводжуються екзоконтактовими фенітовими ореолами, потужність яких в цілому така ж, як і карбонатитових жил (іноді досягає 2 м). Жили складені переважно кальцитом (30–90 %), рибекітом і апатитом (до 40 %). Серед акцесорних мінералів діагностовано монацит, пірохлор, фероколумбіт, мо-

* Згадуються карбонатити також у Проскурівському масиві Дністровсько-Бузького блоку УЩ, ситуація з яким подібна до виділення карбонатитів у Покрово-Київському масиві, коли згадки про такі породи є, але достатні докази або фактичний матеріал для досліджень відсутні.

лібденіт, ільменіт, флюорит, пірит, циркон, аланіт.

Карбонатити Октябрського масиву. Вперше згадуються як малопотужні жили, іноді лінзи і гнізда серед основних порід [7]. На той час ще не було впевненості щодо генетичної природи таких утворень, але виділено дві групи порід — карбонатити і карбонатно-флюоритові метасоматити масиву. Серед головних карбонатних мінералів, окрім кальциту, згадуються сидерит, доломіт та мінерали інтрузивних порід масиву і продукти їх заміщення (піроксен, флогопіт, альбіт). Згідно з [11], виділяються декілька різновидів карбонатних порід: 1) карбонатвмісні, 2) переважно карбонатні, 3) тектонічні брекчії із карбонатним цементом. У [11] також вказано, що такі породи трапляються як серед основних і ультраосновних порід, так і серед нефелінових і лужних сієнітів*.

Власне "карбонатитами" ці дослідники називають породи (з 90—95 % кальциту), що трапляються у вигляді жилок і прожилків невеликої потужності (від перших сантиметрів до 1 м) і приурочені до карбонатно-польовошпат-слюдицистих і карбонат-біотит-амфіболових порід. В основних і ультраосновних породах такі карбонатні породи спостерігаються на контакті із сієнітами. Частіше карбонатні породи пов'язані із габро і піроксенітами, що зазнали інтенсивних вторинних змін (зони розсланцювання і катаклазу), а збільшення вмісту кальциту у цих породах пропорційно інтенсифікації процесів вторинних змін [11]. Окрім кальциту в цих породах згадуються сидерит, анкерит і доломіт, мінлива кількість біотиту, амфіболу і піроксену (реліктовий Са-піроксен, егірін), польових шпатів (альбіт, мікроклін). Акцесорні мінерали представлені магнетитом, ільменітом, піротином, апатитом, халькопіритом, пірохлором, молібденітом.

Карбонатвмісні породи виділяються і серед порід лужної серії, де згадувалися карбонатизовані породи (до 15 % карбонату), що мають розпливчасті контакти із вмісними. До таких ділянок приурочена поява пірохлору, флюориту і апатиту. Різкі контакти мають чисто кальцитові жили (10—15 см), які серед сієнітів трапляються зрідка. Окрім кальциту і реліктових

мінералів у таких породах виявлено титаніт, магнетит, ільменіт, апатит, рідше пірохлор.

Тектонічна брекчія із карбонатним цементом (потужність 0,5 м) розкрита однією зі свердловин серед змінених піроксенітів. Брекчія складається із кутастих уламків габро, піроксенітів, лужних сієнітів, що зцементовані переважно кальцитом (до 85 %) і біотитом (рідше амфіболом). Акцесорні мінерали брекчій приурочені до контакту кальцитового агрегату із ксенолітами вмісних порід і представлені ільменітом, магнетитом, сульфідами, цирконом, апатитом і пірохлором.

У пізніших публікаціях [33] в Октябрському масиві виділено декілька типів "карбонатитів", залежно від заміщуваних порід (апоперидотитові, апопіроксенітові, апогаброві, апосієнітові).

Як бачимо, скласти об'єктивне уявлення про масштаби поширення цих карбонатних порід і особливо їхньої генетичної природи, за літературними даними досить важко (особливо за відсутності первинного кам'яного чи кернавого матеріалу). За наведеними у літературі описами та аналітичними даними складається враження, що в Октябрському масиві наявні карбонатні породи різних генетичних типів. Перші з них є результатом впливу вторинних процесів на основні, ультраосновні та лужні породи. Так, у монографії [33], за результатами хімічного аналізу цих порід (сім визначень), лише одна названа лейкократовим кальцитовим карбонатитом, а решта — карбонатизованими габро, піроксенітами, сієнітами або апосієнітовими карбонатитами. Тобто використовувати термін "карбонатит", керуючись згаданою вище рекомендацією *IUGS*, до таких порід некоректно. Другі, вірогідно, є карбонатитами, про що йдеться нижче.

Карбонатити Малоотерсянського масиву (Дніпропетровська обл., нижче с. Вербівка по р. Мала Терса). Масив розташований на північному схилі УЩ у межах Придніпровського блоку у зоні його зчленування з Дніпрово-Донецькою западиною (ДДЗ) і, очевидно, перетинання глибинного Оріхово-Павлоградського розлому із Азово-Дніпровським поясом глибинних розломів. Масив витягнутий у меридіональному напрямі згідно з простяганням Оріхово-Павлоградського розлому, а на північ від масиву, уздовж розлому, витягується у вигляді вузької смуги Малоолександрівський масив або блок лужних сієнітів. Геологічне положення,

* Хоча із наведеної у [11] схеми усі прояви карбонатитів розташовані в полі нефелінових сієнітів (серед фойяїтів — 1, маріуполітів — 2).

будова та склад масиву детальніше наводяться в роботах [31, 32].

Породи масиву майже повністю перекриті осадовим чохлам. Протяжність Малотерсянського масиву, за даними буріння, складає близько 12 км, ширина — 2,5–4,5 км. Площа масиву оцінюється у 42 км². Результати геохронологічних досліджень циркону з фойяїтів Малотерсянського масиву вказують на два вікові рубежі формування — 1860 ± 50 і 2050 ± 4 млн рр. [9].

Малотерсянський масив, як це характерно для габро-сієнітових комплексів, є складнодіференційованою інтрузією, складеною (за порядком формування) габро-діабазами, лужними і нефеліновими сієнітами (фойяїтами). Переважають лужні сієніти, фойяїти займають близько третини площі масиву. Хоча масив, за асоціацією порід, підвищеною або високою залізистістю темноколірних, агпаїтовою направленістю еволюції, подібний до Октябрського масиву, однак відрізняється наявністю у зоні екзоконтакту фенітизованих вмісних гранітоїдів. Окрім того, в масиві згадуються карбонатні породи, названі "карбонатитами" або "карбонатизованими лампрофірами" [30, 33], більшість із яких спостерігали у керні свердловин за межами масиву (в центральній частині масиву згадується лише один прояв "жильного карбонатиту", що перетинав нефелінові сієніти). За наведеним описом [30], "карбонатити" Малотерсянського масиву представлені "карбонатизованими дайками мінет" серед піроксенових сієнітів (на контакті інтенсивно брекчіювані) і розглядаються з позиції їх гідротермально-метасоматичного заміщення, тобто застосовувати до них термін "карбонатит" некоректно. Мінеральний склад таких карбонатитів представлений, %: карбонатами — 45–60, переважно кальцитом, за підпорядкованої ролі доломіту, анкериту і сидериту, піроксеном — 5–25, біотитом — 15–35, альбітом — 5–15, калішпатом — 1–3, у роботі [8] згадуються також лужний амфібол і флогопіт. Серед акцесоріїв — титаніт, апатит, циркон, гранат, ільменорутит, турмалін, пірохлор, сульфід, амфібол, кварц, магнетит, бастнезит і паризит [8].

Окрім того, за наведеними у публікаціях результатами хімічного аналізу карбонатних і силікатно-карбонатних порід, простежується суттєва відмінність від типових карбонатитів. Значно відрізняються ці породи від типових

карбонатитів і за ізотопним складом вуглецю і кисню [8]. Тому наведені у попередніх роботах дані, на підставі яких виділяються "карбонатити" Малотерсянського масиву, деякі вчені ставлять під сумнів [16], вважаючи, що типові апатитоносні карбонатити в цьому масиві достовірно не виявлено, натомість наявні карбонатні породи проблематичного генезису, хоча феніти у західному контакті масиву вказують на можливість виявлення типових карбонатитів. Таке припущення підтверджується знахідками у фенітах акцесорних мінералів групи пірохлор-гатчетоліту, бастнезиту, ділянок апатит-альбітового складу (25–30 % апатиту), а також мономінеральних прожилків апатиту потужністю 10–15 см (за даними Еременко і др., 1967).

Карбонатити Покрово-Кириївського масиву (Донецька обл., с. Кумачово). Покрово-Кириївський масив (або структура [7]) розташований у зоні зчленування ДДЗ із Приазовським блоком і приурочений до перетину Грузько-Еланчицької та Волноваської розломних зон.

Геологічна будова, тектонічна позиція, петрографія порід згаданої структури детально розглянуті в роботах [3, 7]. Вулканічні та інтрузивні породи структури витягнуті в субширотному напрямку більше ніж на 80 км за ширини 5–6 км. Розвиток Покрово-Кириївської структури пов'язується із девонською активізацією ДДЗ, розтягнутий у часі від 300 до 220 млн рр.

Склад інтрузивних і вулканічних порід досить різноманітний: від перидотитів, сублужних і лужних основних порід (перидотити, габро, піроксеніти, лужні базальти), середніх (трахітів) до нефелінових сієнітів, фоліолітів, епілейцитових порфірів і бергалітів. Значне поширення мають і дайкові аналоги згаданих порід (слюдяні пікрити, камптоніти, авгітити, тингуаїти, лімбургіти).

Уперше карбонатні породи типу карбонатитів відмічено у східній і центральній частинах структури [3]. Згідно з останніми, ці породи утворюються по олівінітах і складені кальцитом і доломітом, зрідка трапляються апатит, титаномангнетит і змінена слюда. Деякі фахівці [29, 33] у Покрово-Кириївській структурі виділяють як "метасоматичні", так і "магматичні карбонатити". "Метасоматичними" карбонатитами вони вважають породи, що складені карбонатами на понад 50 % і є результатом карбонатизації псевдо- та епілейцитових порід, олівінітів, пікритів.

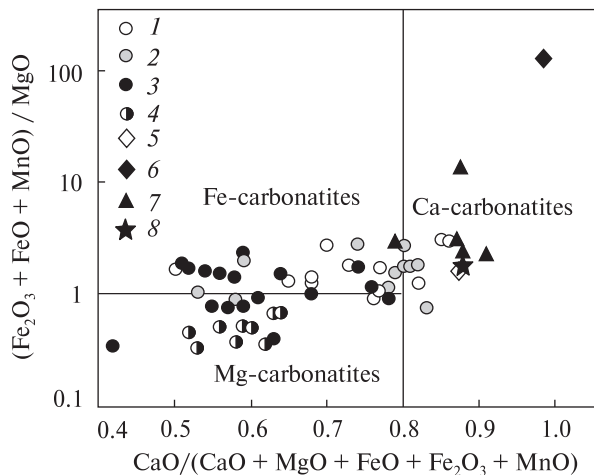


Рис. 1. Петрохімічні особливості карбонатитів Приазов'я на діаграмі $(\text{FeO} + \text{F}_2\text{O}_3 + \text{MnO})/\text{MgO} - \text{CaO}/(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{F}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$ [35]: 1–4 – сьовітові, альвікітові, бєфорситові та кімберлітові карбонатити чернігівського комплексу відповідно; 5 – Октябрський масив; 6 – карбонатит центральної частини Малотерсянського масиву; 7 – Хлібодарівський кар'єр; 8 – ефузивний карбонатит Покрово-Кириївського масиву [29]

Fig. 1. Petrochemical features of carbonatites of the Azov Sea area in the diagram $(\text{FeO} + \text{F}_2\text{O}_3 + \text{MnO})/\text{MgO} - \text{CaO}/(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{F}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$ [35]: 1–4 – sovitic, alvikitic, beforstitic and kimberlitic carbonatites of the Chernigivka complex, correspondingly; 5 – Oktyabrsky massif; 6 – carbonatite of the central part of the Malotersyansky massif; 7 – Khllybodarivsky quarry; 8 – effusive carbonatite of the Pokrovo-Kyryiivo massif [29]

Цікавішим і ближчим до сучасного розуміння терміна "карбонатит" є "магматичні" (або ефузивні) карбонатити, виявлені в одній зі свердловин серед вулканогенної товщі базальтового складу [29]. В останніх описані порфірові вкрапленики псевдоморфоз кальциту по темноколірних мінералах (олівину (?) і нефеліну (?)), а основна маса представлена тонкозернистим карбонатом. Серед інших мінералів згадуються магнетит, пірит, барит (?), біотит, титаномagnetит, пірит, ільменіт, кварц, калішпат, рутил. У підвищеній кількості (15–17 %) відмічено видовжений призматичний апатит. Вказані породи розглядають як продукт кристалізації карбонатитової лави, що вилівалася із вулканічного жерла і утворила зближені тіла (потіки) потужністю 0,1 і 1,6 м, що чергуються із базальтовою брекчією і мають чіткі контакти із вмисними породами. Потужність згаданої ефузивної товщі становить 24 м, вона перетнута дайками камптонітів і малінітоподібних порід, авгітитів і ортофірів.

Петрівсько-Гнутівський рудопрояв (або жила) (Донецька обл., північна околиця с. Черненко, $47^{\circ}14'55,5''$; $37^{\circ}44'79,1''$). Флюорит-карбонатна жила вперше описана В.І. Кузьменком [19, 20] в долині р. Кальміус на північ від м. Маріуполь як Петрівсько-Гнутівське родовище паразиту. На жаль, породи жили повністю були відпрацьовані німецькими окупаційними військами, а за результатами пошукових робіт (1986 р.), виконаних на продовженні карбонатної жили, простежити її видовження не вдалося, хоча й траплялися малопотужні карбонатні прожилки (до 2 см) із флюоритом.

За даними В.І. Кузьменка, жила має північно-східне простягання ($25-30^{\circ}$) та круте падіння ($75-80^{\circ}$) на північний-захід. Наявність роздувів і пережимів обумовлюють мінливу потужність жили: від 30 см до 2,85 м. Жила у всячому боці контактує із гранітами та сієнітами і супроводжена дрібними прожилками (з такими ж елементами залягання), виповненими егірином, лужним амфіболом, флюоритом і кальцитом. Контакти жили із вмисними породами різкі. Жила складена кальцитом, флюоритом і рідкісноземельними карбонатами, в незначній кількості наявні кварц, халцедон і рудні мінерали. В.І. Кузьменко розглядав її як гідротермальне утворення, генетично пов'язане із інтрузією нефелінових сієнітів. Вік формування флюорит-карбонатного дайкового тіла складає 1920–2100 млн рр. [25].

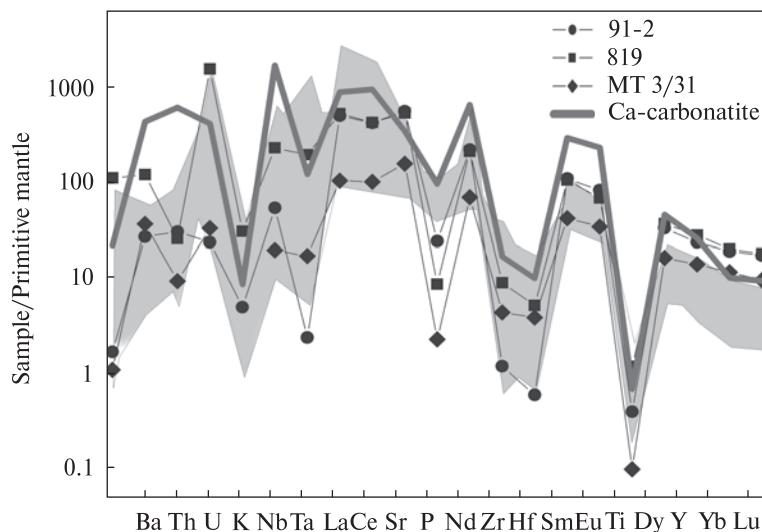
Специфічний мінеральний склад (окрім рідкісноземельних карбонатів відмічено флюоцитрит, барит, смітсоніт, гематит), геохімічні особливості (збагачення на REE, Y, підвищена концентрація Sr), висока температура утворення, просторова асоціація із феноїтами наштовхнули Є.Я. Марченка зі співавторами на думку про карбонатитову природу цієї дайки [23].

Геохімічні особливості карбонатитів. *Чернігівський масив.* Загальні закономірності концентрації та розподілу петрогенних елементів та елементів-домішок у карбонатитах масиву детально розглянуто у попередніх публікаціях [4, 16].

Особливість еволюції хімічного складу карбонатитів масиву полягає у поступовому зростанні концентрації MgO і зменшенні CaO від сьовітів до бєфорситів і кімберлітових карбонатитів за рахунок збільшення кількості MgO у карбонатах, доломіті або магнезійальних силікатах. За співвідношенням головних петрогенних компонентів сьовітові і альвікітові карбонатити потрапляють в область ферокарбона-

Рис. 2. Мантіїно-нормовані спектри карбонатитів Приазов'я. Сіре поле відповідає карбонатитам чернігівського комплексу (авторські дані). Номери спектрів відповідають номерам зразків у таблиці. Жирна сіра лінія — середня концентрація елементів-домішок у Са-карбонатиті, за [35]

Fig. 2. Mantle-normalized spidergrams of the Azov Sea area carbonatites. The gray field corresponds to the Chernigivka complex carbonatites (author data). Spidergram numbers are the same as the sample numbers in the Table. The thick gray line is the middle concentration of trace elements in the average Ca-carbonatite by [35]



титів, кімберлітові карбонатити — магнезіокарбонатитів, а бєфорсити розподіляються між полями феро- і магнезіокарбонатитів (рис. 1). Вміст інших петрогенних елементів значною мірою залежить від вмісту, складу і співвідношення силікатних, рудних і акцесорних мінералів. Серед головних особливостей можна відмітити знижену лужність мінералів карбонатитів і значну концентрацію фосфору.

Отримані геохімічні дані щодо концентрації елементів-домішок головних різновидів порід Чернігівського масиву свідчать, що LREE і Sr концентруються переважно у карбонатитах, водночас канадити є більш збагаченими на Ba, Zr і Hf, за подібних або навіть дещо вищих концентрацій Nb. Близькі до карбонатитів концентрації згаданих елементів зафіксовано у ійоліт-мельтейгітах масиву.

Згідно з отриманими даними, карбонатити суттєво збагачені на REE, Nb, U і Sr, останній значно переважає над Ba (таблиця). Концентрації Ba і Rb у карбонатитах зв'язані позитивною кореляцією із K_2O і контролюються вмістом флогопіту або присутністю ксенолітів ультрабазитових включень. Співвідношення Nb/Ta залишається досить високим у всіх типах карбонатитів, за винятком збіднених на Nb альвікітів і рингітів. Спектри рідкісних елементів, нормовані до примітивної мантії, у головних різновидах карбонатитів масиву подібні до середнього Са-карбонатиту (рис. 2). Їхніми характерними особливостями є значне фракціонування REE та значна деплетація Ti, K, Zr і Hf. Концентрація REE і Sr поступово зростає: сьовіти > альвікіти > бєфорсити > рингіти (деякі твейтозит-піроксеніти). Бєфорсити

є найбільш збагаченими, за винятком рингітів, на REE, за високих значень $(La/Yb)_n$, і Sr (рис. 3). Порівняно зі сьовітами, у бєфорситах дещо понижена концентрація Nb, Ta, Th і U. На графіку хондритнормованих концентрацій REE, усі зразки карбонатитів Чернігівського масиву характеризуються значним збагаченням на LREE, що поступово збільшується від альвікітів до бєфорситів і рингітів за незначних негативних Eu-аномалій (рис. 4).

Геохімічною рисою карбонатитів Чернігівського масиву, що відрізняє їх від більшості карбонатитів світу, є збагаченість U відносно Th. Особливо це проявлено у сьовітових різновидах, для яких середнє значення $U/Th = 39$ [5].

Близьким до карбонатитів Чернігівського масиву за геохімічними характеристиками виявився карбонатит Бєгім-Чокрацької ділянки, що відрізняється зниженими концентраціями Nb і REE.

На загальному фоні підвищеної концентрації Nb в усіх різновидах карбонатитів, зразок альвікіту привертає увагу через значну його деплетацію, що простежувалося і на більшому статистичному матеріалі (за даними XRF, авторські дані). У цьому ж зразку виявлено і найнижчу серед карбонатитів концентрацію U. Ще нижчі концентрації вказаних елементів зафіксовано у силікатно-карбонатних породах комплексу (рингітах). Зразок рингіту, хоча і є подібним за багатьма геохімічними характеристиками до інших типів карбонатитів Чернігівського масиву, вирізняється найвищою концентрацією REE (за максимального значення $(La/Yb)_n = 424$) і нетиповою, як для решти карбонатитів, збідненістю на Nb і Ta.

Хімічний склад (мас. %) і концентрація елементів-домішок (ppm) у карбонатах Приазов'я
 The chemical composition (wt. %) and trace elements concentration (ppm) in the Azov Sea area carbonatites

Номер з/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Масиви	СН						КН			
Номер зразка	342/964		151-Р/33	1058/270	640/965		1504/749	91-2	13/14-85	13/8-85
SiO ₂	10,75	19,49	20,20	6,58	2,20	5,86	32,60	2,32	15,2	5,7
TiO ₂	0,17	0,18	0,66	0,51	0,08	0,13	0,10	0,10	0,22	0,18
Al ₂ O ₃	2,25	5,76	4,00	0,55	0,58	1,35	1,25	0,75	3,13	0,6
Fe ₂ O ₃	1,61	1,75	3,63	3,05	5,20	5,40	2,45	0,20	2,00	0,72
FeO	5,76	4,27	4,52	4,03	4,32	6,20	5,31	1,94	1,22	2,52
MnO	0,72	0,49	0,36	0,25	0,68	0,77	0,56	1,18	1,34	1,34
MgO	3,66	2,25	9,48	4,70	13,63	10,83	6,30	1,54	1,5	2
CaO	42,03	34,30	27,52	44,33	31,92	32,61	32,34	48,78	40,6	47,2
SrO	—	—	2,36	—	—	1,72	—	—	—	—
Na ₂ O	0,62	2,11	0,96	0,40	0,18	0,27	1,28	0,32	2,24	1,36
K ₂ O	1,82	1,67	2,55	0,52	0,21	0,66	0,24	0,15	0,43	0,2
P ₂ O ₅	2,59	2,87	3,73	4,90	5,80	3,53	2,45	0,53	1,5	0,2
H ₂ O	0,12	0,13	—	0,15	0,11	0,14	0,07	0,01	—	—
F	0,10	0,13	—	0,10	0,67	0,40	0,31	—	—	—
CO ₂	27,26	23,25	18,15	28,32	34,54	30,29	14,02	39,77	29,36	35,81
LOI	1,20	0,76	1,45	1,43	—	1,07	0,24	0,40	0,84	1,37
TOT/C	—	—	—	—	—	—	—	—	0,44	0,4
TOT/S	0,29	0,23	0,33	0,25	0,28	0,28	0,02	—	—	0,08
Сума	100,66	101,88	99,74	99,82	100,12	103,1*	99,52	98,02	100,02	99,64
(Na + K)/Al	1,33	0,91	1,08	2,22	0,90	0,85	1,89	0,92	1,33	4,09
Fe/(Mg + Fe)	0,53	0,62	0,32	0,45	0,27	0,36	0,40	0,44	0,53	0,47
Ba	344	659	981	449	527	351	1106	190	755	325
Sr	12534	7793	3363	5418	9685	10882	15101	11778	10920	8770
Rb	73,70	77,81	131,60	12,50	7,50	4,55	7,10	1,10	270	180
Nb	1407,0	975,9	476,1	56,0	1126,0	768,7	5,9	38,7	25	45
Ta	15,80	98,84	30,10	10,20	35,80	24,90	0,30	0,10	—	—
Zr	50,40	548,51	311,30	581,20	90,70	54,35	33,50	13,70	—	—
Hf	1,80	5,79	4,80	5,60	1,80	1,05	1,00	0,20	—	—
Th	0,80	1,88	2,60	5,50	16,10	8,90	15,50	2,60	—	—
U	51,70	74,43	69,60	4,80	48,10	33,55	7,30	0,50	—	—
Y	71,30	87,47	49,90	113,60	60,50	43,50	62,50	107,90	70	185
La	561,2	377,4	252,6	317,0	819,1	1051,6	2201,0	343,7	385,0	435,0
Ce	1231,0	848,2	584,7	829,0	1730,9	2033,0	3694,0	749,5	775,0	755,0
Pr	132,50	98,58	67,11	104,20	187,90	211,35	355,80	77,77	—	—
Nd	464,7	373,8	269,8	445,3	678,2	706,7	1145,0	299,0	—	—
Sm	59,65	58,82	43,26	79,01	81,82	73,72	108,80	48,67	—	—
Eu	14,73	15,38	11,07	21,50	18,10	15,91	22,14	13,91	—	—
Gd	43,04	58,29	28,38	58,81	43,41	44,81	75,84	35,15	—	—
Tb	4,63	6,81	3,31	7,18	4,59	3,83	5,38	5,03	—	—
Dy	20,00	23,70	12,51	29,42	19,11	14,33	18,72	24,51	—	—
Ho	3,18	3,75	1,74	4,73	2,35	1,71	2,50	4,02	—	—
Er	6,87	8,14	3,87	9,61	5,14	3,54	4,48	10,87	—	—
Tm	0,87	0,99	0,50	1,14	0,58	0,43	0,57	1,43	—	—
Yb	4,60	5,83	2,96	6,13	3,35	2,53	3,51	9,40	—	—
Lu	0,68	0,81	0,39	0,79	0,42	0,32	0,50	1,29	—	—

11	12	13	14	15	16	17
OK				MT	PK	PG
819/171	2993	2999	720/83	MT 3-31		ПГ-2
7,16	—	—	0,75	0,13	3,04	1,1
0,27	—	—	—	0,02	1,84	0,01
2,27	—	—	0,42	0,04	0,87	0,23
0,64	—	—	—	0,31	2,48	0,09
2,43	—	—	1,80	0,14	1,51	1,08
0,90	—	—	1,50	2,10	0,31	3,2
2,47	—	—	0,32	0,05	2,35	0,8
43,97	—	—	51,38	54,30	47,98	49,98
—	—	—	—	—	0,56	—
0,55	—	—	0,18	0,20	0,28	—
0,93	—	—	0,30	—	0,38	—
0,19	—	—	0,10	0,05	5,95	—
0,01	—	—	0,02	0,08	0,27	0,12
—	—	—	—	—	0,19	—
—	—	—	40,83	—	31,29	42,78
35,66	—	—	1,47	40,20	0,11	—
—	—	—	—	—	—	0,12
0,06	—	—	—	—	0,14	—
97,51	—	—	99,67	97,50	100,07	99,51
0,84	—	—	1,48	8,23	1,00	0
0,41	—	—	0,85	0,82	0,47	0,45
844	—	909	1000	232	2300	—
11 245	9945	8355	1500	3331	4700	—
70,80	40	60	20	0,70	—	—
164,50	—	—	600	14,00	300	—
8,00	—	—	—	0,70	—	—
101,30	210	265	1500	49,60	100	—
1,60	1,3	0,5	—	1,20	—	—
2,20	—	—	—	0,80	—	—
32,50	—	—	—	0,70	—	—
128,3	95	115	200	63,80	150	—
361,3	232,0	457,0	353	71,6	1686	—
755,6	642,0	679,0	607	180,6	6564	—
78,49	—	—	—	22,05	958,5	—
287,1	—	—	—	94,7	1723	—
46,89	50,8	56,1	79,2	18,79	364	—
11,51	10,20	11,00	14	5,80	—	—
37,21	—	—	—	15,46	—	—
5,26	6,20	6,60	7,9	2,56	—	—
27,20	—	—	—	12,05	109,2	—
4,83	—	—	—	2,30	12,13	—
12,63	—	—	—	6,07	24,26	—
1,72	—	—	—	0,91	—	—
9,98	7,10	6,90	10,4	5,70	12,13	—
1,34	1,10	1,20	1,6	0,71	—	—

Хлібодарівський кар'єр. Головними петрогенними елементами у карбонатитах є CaO і CO₂ за достатньо варіабельного вмісту SiO₂ (2,32—15,2 %), що обумовлює їхнє розташування в області кальціокарбонатитів (рис. 1). Концентрація інших петрогенних елементів є незначною і контролюється темноколірними мінералами. Так, натрій в усіх аналізах суттєво переважає над калієм і концентрується у силікатних мінералах. Порівняно із карбонатитами Чернігівського масиву, хлібодарівські карбонатити вирізняються підвищеним вмістом MnO (1,18—3,4 %) та пониженим MgO і P₂O₅ (до 2,7 і 1,5 %, відповідно). Знижена концентрація фосфору у деяких аналізах обумовлена нерівномірним розподілом апатиту. Останній викристалізовується переважно у приконтактових із фенітами ділянках. Можливо, через нерівномірний розподіл пірохлору (хоча останній спостерігається у шліфах), фіксується і низька концентрація Nb.

Порівняно із середніми даними для Ca-карбонатитів, нормований до примітивної мантії зразок із Хлібодарівського кар'єру є збагаченим на Sr і LREE і значно деплетований K, Rb, Ba, Nb, Ta, Th, U і, особливо, Zr, Hf, Ti. За незначної концентрації Nb в аналізованому зразку, він суттєво переважає над Ta, основним концентратом якого є пірохлор з високим вмістом Th [28]. Імовірно, така особливість останнього і обумовлює U/Th < 1, як це характерно для більшості карбонатитів. Хондритнормований спектр характеризується відсутністю негативної Eu-аномалії та менш вираженим переважанням LREE ((La/Yb)_n = 24,7), що разом із підвищеним Y є наслідком наявності монациту.

Октябрський масив. Зразок карбонатиту виявився найбільш збагаченим на CaO і фемічні елементи (рис. 1). Як і в типових карбонатитах, карбонатні жили масиву збагачені Sr і REE. У спектрі, нормованому до примітивної мантії, проявлені негативні аномалії K, Zr, Hf, Ti, що також є характерною геохімічною особливістю карбонатитів. Порівняно із середнім складом Ca-карбонатиту, проаналізований зразок збіднений на Ba, Nb, Th і P. Концентрація REE та співвідношення LREE/HREE виявилися подібними до жильного карбонатиту Хлібодарівського кар'єру. Серед останніх переважають LREE ((La/Yb)_n = 24,5), за підвищеної концентрації Y і меншої негативної Eu-аномалії (таблиця), ніж за даними [33].

Номер з/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Масиви	СН							КН		
Номер зразка	342/964		151-P/33	1058/270	640/965		1504/749	91-2	13/14-85	13/8-85
Mo	49,60	49,6	—	<0,1	—	1,5	8,40	—	—	—
Be	<1	—	2	1	<1	—	4	<1	—	—
Ni	29,60	29,6	—	<0,1	—	0,1	17,80	—	—	—
V	<8	—	105	85	38	38	89	28	—	—
Co	9,90	9,9	20,9	14,90	17,1	15,4	19,50	2	—	—
Cs	1,50	2,37	3,2	0,20	<0,1	—	<0,1	<0,1	—	—
Ga	14,10	14,1	14,9	4,10	3,8	3,8	3,20	0,9	—	—
Cu	20,00	20	—	6,00	—	1,8	11,70	—	—	—
Pb	5,10	5,1	—	4,50	—	1,7	12,20	—	—	—
Zn	63	63	—	42	—	19	21	—	—	—
Sn	5	5	4	3	6	3,5	2	<1	—	—
Li	—	7,12	—	—	—	—	—	—	—	—
Eu*	0,89	0,82	0,97	0,96	0,93	0,84	0,74	1,03	—	—
REE	2548	1881	1282	1914	3595	4164	7638	1624	—	—
(La/Yb) _N	82,4	43,7	57,7	34,9	165,2	280,9	423,7	24,7	—	—
La/Yb	122	64,7	85,34	51,71	244,5	415,6	627,1	36,56	—	—
Zr/Nb	0,04	0,56	0,65	10,38	0,08	0,07	5,68	0,35	—	—
Nb/Ta	89,1	9,9	15,8	5,5	31,5	30,9	19,7	387,0	—	—
U/Th	64,6	39,6	26,8	0,9	3,0	3,8	0,5	0,2	—	—

Примітка. * В суму входить 0,32 % BaO; 0,96 % REE₂O₃. Масиви: СН — Чернігівський, КН — Хлібодарівка, ОК — Кириївський, РГ — Петрівсько-Гнупівський. 1 — совітовий карбонатит (св. 964, гл. 262–264 м); 2 — середній склад амфібол-флогопітовий кальцитовий карбонатит Бегім-Чокракської ділянки (св. 151, гл. 282,0–284,0 м); 4 — альвікіто-карбонатит (св. 965, гл. 565–579 м); 7 — середні значення по бекфорситових карбонатитах (22 хім. ан. і 6 ІСР-МС ан.); жильні карбонатити (ан. 12, 13, за [8]); 14 — лейкократовий кальцитовий карбонатит серед піроксенітів [33]; 15 — 17 — карбонатит (?) (ан. В.М. Загнітка).

Note. * 0.32 % BaO, 0.96 % REE₂O₃ included in the total sum. Massifs: СН — Chernigivka, КН — Khlibodarivka, ОК — PG — Petrivsko-Gnutivske. 1 — soviet carbonatite (borehole 964, depth 262–264 m); 2 — average composition of the sovitic phlogopite calcite carbonatite from the Begim-Chokrak site (borehole 151, depth 282.0–284.0 m); 4 — alvikite carbonatite (borehole 965, depth 565–579 m); 7 — average composition of the beforosite carbonatites (22 chem. an. and 6 ICP-MS); 8–10 — (an. 12, 13 by [8]); 14 — leucocratic calcite carbonatite in pyroxenites [33]; 15 — vein carbonatite; 16 — effusive carbonatite

За помірної, як для карбонатитів, концентрації Рb, проаналізований зразок виявився збагаченим на U за досить високого співвідношення U/Th = 14,8 і Та (Nb/Та 20,6). Ймовірно, порівняно низька концентрація LREE, збагачення U і Та у аналізованому зразку є відображенням концентрації цих елементів у пірохлорі (до 5,2 % UO₂ і 8,73 % Та₂O₅; неопубліковані дані С.Г. Кривдіка).

Малотерсянський масив. Проаналізований зразок належить до лейкократового кальцитового карбонатиту, який майже на 95 % складений СаО і СО₂ та має незначний вміст MgO, FeO, Fe₂O₃ (рис. 1), чим суттєво відрізняється

від аналізів карбонатитів, наведених у [33]. Серед інших особливостей хімічного складу можна відмітити підвищений вміст MnO (2,10 %) та нетипову, як для карбонатитів, збідненість на фосфор (в одному зі зразків зафіксовано до 1,05 % Р₂O₅). Порівняно із карбонатитами згаданих масивів і проявів Приазов'я, зразок із Малотерсянського масиву виявився найбільш збідненим на характерні рідкісні елементи, особливо на Nb, Та і REE (таблиця). Порівняно із сієнітовими і основними породами масиву, карбонатит вирізняється підвищеною, хоча і не такою високою, як у решти зразків карбонатитів, концентрацією Sr і незначною, на рівні

Закінчення табл.
 The End of Table

11	12	13	14	15	16	17
OK				MT	PK	PG
819/171	2993	2999	720/83	MT 3-31		ПГ-2
—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	<1	—	—
—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	23	—	—
10,9	—	—	—	0,5	—	—
1,5	—	—	—	<0,1	—	—
4,4	—	—	—	1,8	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	1	—	—
—	—	—	—	—	—	—
0,84	0,85	—	0,66	1,04	—	—
1641	—	—	1073	439	11453	—
24,5	22,1	44,8	22,93	8,5	—	—
36,2	32,7	66,23	33,94	12,56	—	—
0,62	—	—	2,5	3,54	—	—
20,6	—	—	—	20,0	—	—
14,8	—	—	—	0,9	—	—

Октябрський, MT — Малотерсянський, PK — Покрово-своїтових карбонатитів (14 хім. ан. і 6 ICP-MS ан.); 3 — вий карбонатит (св. 270, гл. 221—223 м); 5 — бифорситовий 8—10 — жильні карбонатити; 11—13 — біотит-амфіболові жильний карбонатит; 16 — ефузивний карбонатит [33];

Oktyabrsky, MT — Malotersyansky, PK — Pokrovo-Kyryvo, carbonatites (14 chem. an. and 6 ICP-MS); 3 — amphibole-(borehole 270, depth 221—223 m); 5 — beforsite carbonatite vein carbonatites; 11—13 — vein biotite amphibole carbonatites [33]; 17 — carbonatitite (?) (an. by V.M. Zagnitko).

габроїдів, — Ва. Концентрація REE, нормована до хондриту, вказує на незначне переважання LREE за найнижчого значення $(La/Yb)_n = 8,5$, та незначну позитивну Eu-аномалію (рис. 4). Ці дані дещо розходяться із результатами [33], за якими Ва переважає над Sr, La/Yb змінюється в межах 2,2—5,7, а у хондритнормованому спектрі фіксується негативна Eu-аномалія.

Покрово-Киріївський масив. Наведений у роботі [29] результат аналізу ефузивного карбонатиту свідчить, що він майже на 90 % складений кальцитом і апатитом. За вмістом головних петрогенних елементів розташовується в області Са-карбонатитів поряд із фігуратив-

ними точками карбонатитів Хлібодарівського кар'єру і Малотерсянського масиву (рис. 1). Вміст інших петрогенних елементів контролюється наявністю рудних мінералів. На жаль, дізнатися про геохімічні та ізотопно-геохімічні особливості карбонатиту цього масиву не вдалося через відсутність будь-якого первинного матеріалу в колекціях попередніх дослідників. Ця обставина робить виділення карбонатитів у Покрово-Киріївському масиві дещо умовним і потребує підтвердження точнішими геохімічними та ізотопно-геохімічними дослідженнями.

Серед характерних геохімічних ознак, які уподібнюють їх до типових магматичних карбонатитів, можна згадати високу концентрацію Sr і, особливо, Ва та REE. За концентрацією останніх вони є найбільш збагаченими серед карбонатитів Приазов'я. Висока концентрація Ва вважається ознакою гіпабісальних або ефузивних карбонатитів. На належність до карбонатитів можуть також вказувати підвищений вміст Nb і помірна концентрація Zr. За концентрацією згаданих елементів-домішок, за винятком високої концентрації REE, наведений аналіз карбонатиту подібний до меланократових нефелінових сієнітів (малінітів) цього масиву.

Петрівсько-Гнутівська жила. Нині достовірні дані щодо валового складу флюорит кальцитової жили відсутні. Як і у випадку із Покрово-Киріївським масивом, автору не вдалося знайти представницького зразка із Петрівсько-Гнутівського родовища. У низці попередніх публікацій детальніше розглянуто хімічний склад породоутворювальних мінералів і рідкісноземельних F-карбонатів [21, 23], тоді як валовий хімічний склад породи залишився нез'ясованим, за виключенням 1-го хім. ан. (табл.)*.

На думку [33], наявність негативного Eu мінімуму (0,60—0,82) і висока роль важких лантанодів у спектрі кальциту свідчать про низькотемпературні умови його утворення, а не-

* Враховуючи петрографічний опис В.І. Кузьменка і досить мінливий вміст породотвірних та рудних мінералів (для паразиту і флюориту 1—54 %), а також значні коливання концентрації REE у кальцитах різного забарвлення (0,88—7,3 %), будь-які висновки, зроблені за узагальненням особливостей хімічного складу згаданих мінералів і їхнього співвідношення, є досить суб'єктивними і не відбивають реальних особливостей концентрації елементів у карбонатитах.

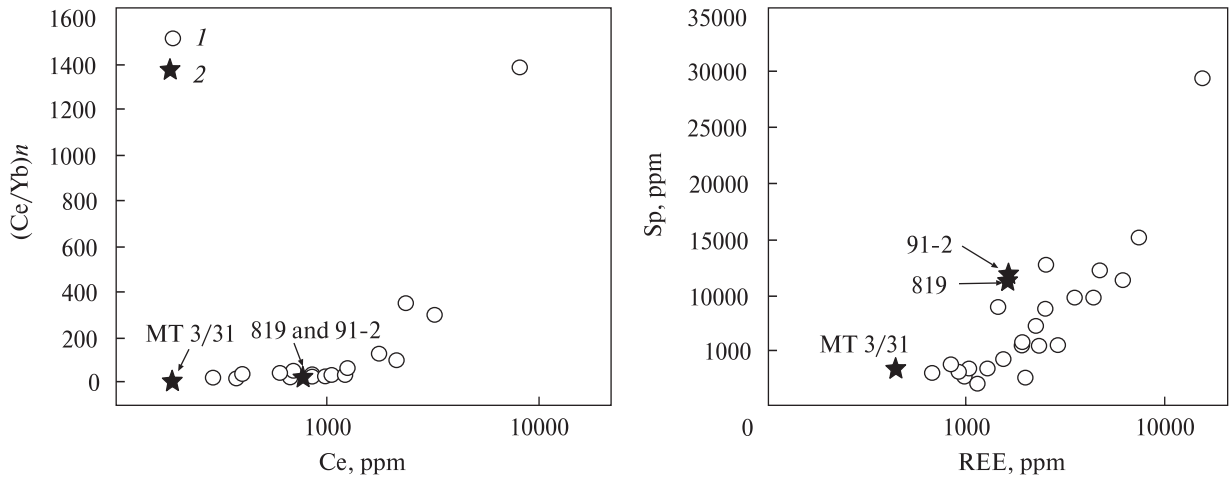


Рис. 3. Співвідношення деяких елементів-домішок у карбонатитах Приазов'я: 1 — карбонатити чернігівського комплексу; 2 — карбонатити з інших масивів (номери точок відповідають номерам зразків у таблиці)

Fig. 3. Some trace elements correlation in the carbonatites of the Azov Sea area: 1 — carbonatites of the Chernigivka complex; 2 — carbonatites from others massifs (number of points are corresponded to the sample numbers in the Table)

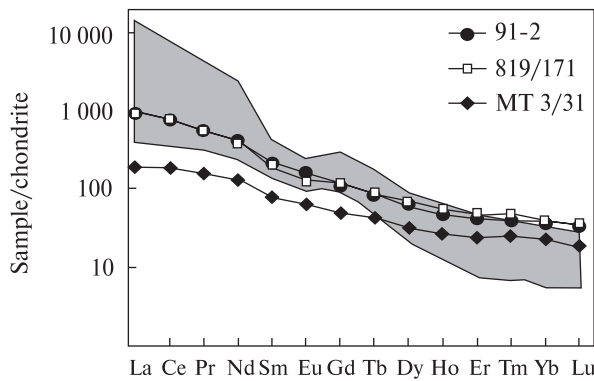


Рис. 4. Хондритнормовані спектри карбонатитів Приазов'я [5]. Умовні позначення див. на рис. 2

Fig. 4. Chondrite-normalised patterns of carbonatites of the Azov Sea area [5]. Legends see on Fig. 2.

значне збагачення легкими REE пояснюється метасоматичним генезисом. Водночас, поза увагою вчених залишилася концентрація REE у головних мінералах-концентраторах — F-карбонатах, а також коефіцієнти розподілу REE між кальцитом і F-карбонатами. Як показують останні дослідження [18], вміст La_2O_3 і Ce_2O_3 у F-карбонатах Петрівсько-Гнутівської дайки становить 72–88 %, від загальної концентрації REE. Окрім того, із висновками [33] не узгоджуються дані щодо декрипітації кальцитів із двома температурними максимумами — 730 і 460 °C [23]. На думку [23], про високотемпературні умови становлення карбонатитової дайки свідчать інтенсивна метасоматична зміна (фенітизація) екзоконтактових порід, нетипова для флюорит-карбонатних жил гідротер-

мального генезису. Варто також відзначити, що від типових карбонатитів породи Петрівсько-Гнутівського прояву відрізняються практично повною відсутністю апатиту та ніобієвих мінералів, що і дало підстави порівнювати його із карбонатитами Маунтін-Пас (*Mountain Pass*) (США), в яких майже відсутні луги і різко проявлене збіднення на Р і Nb [36].

Ізотопно-геохімічні дослідження. Як відомо, карбонатитам властиві мантіїні значення $\delta^{13}C$ (від -7 до -5 ‰, *PDB* стандарт) і $\delta^{18}O$ (від $+5$ до $+8$ ‰, *SMOW* стандарт) (Deines, 2002; Keller, Hoefs, 1995; Cartigny, 2005). Проте, в деяких різновидах карбонатитів, що зазнають фракційної кристалізації, впливу магматичних гідротермальних розчинів і подальших низькотемпературних перетворень, виявлено значне зміщення відносно згаданого діапазону значень.

Вважається, що у карбонатитах, які зазнали фракційної кристалізації, $\delta^{13}C$ може змінюватися в межах -9 ÷ -1 ‰, а $\delta^{18}O$ від $+5$ до $+15$ ‰ [35], тоді як через накладені вторинні процеси значення $\delta^{18}O$ можуть сягати $+30$ ‰ і перекриватися із морськими карбонатними осадами. Тому, за винятком небагатьох випадків, з'ясування генетичної природи неможливе лише за даними стабільних ізотопів [49].

В ізотопно-геохімічному відношенні лужні породи України досліджені нерівномірно. Найбільш детально вивчено ізотопний склад майже усіх елементів, ізотопи яких використовуються в петрологічних і геохімічних моделях (О, С, Sr, S, Sm-Nd) для Чернігівського карбонатитового масиву [2, 8, 14, 15].

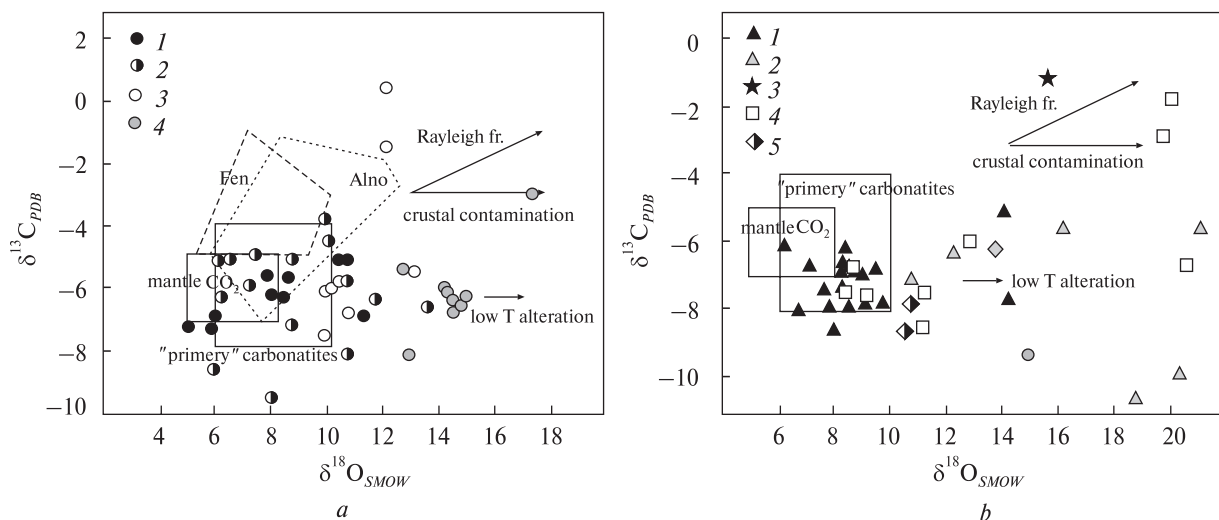


Рис. 5. Ізотопний склад С і О у карбонатитах Приазов'я (в ‰ відносно PDB і SMOW відповідно): а — чернігівського комплексу: 1–3 — північної, центральної і південної частин відповідно; 4 — Бегім-Чокрацької ділянки; б — інших масивах і проявах: 1 — Октябрський масив [8]; 2 — Малотерсянський масив [8]; 3 — ефузивний карбонатит, Покрово-Київський масив [33]; 4 — Хлібодарівський кар'єр [8]; 5 — Петрівсько-Гнутівська жила [26]. Дані про масиви Ально (Deines, Gold, 1973) і Фен (Andersen, 1984). Область первинних карбонатитів — за даними (Hoefs, 1987), мантіїні значення С-О із океанічних базальтів [35]

Fig. 5. Isotope composition C and O in the carbonatites of the Azov Sea area (in ‰ relatively to PDB and SMOW, correspondingly): а — Chernigivka complex: 1–3 — northern, central and southern parts, correspondingly; 4 — Begim-Chokrak site; б — other massifs and occurrences: 1 — Oktyabrsky massif [8]; 2 — Malotersyansky massif [8]; 3 — effusive carbonatite, Pokrovo-Kyryivo massif [33]; 4 — Khlibodarivka quarry [8]; 5 — Petrivsko-Gnutivska vein [26]. Fields for Alno and Fen massifs are defined by (Deines, Gold, 1973) and (Andersen, 1984) respectively. The primery carbonatite field by (Hoefs, 1987) and mantle C-O data for ocean basalts by [35] are used too

Чернігівський масив. Значення $\delta^{18}\text{O}$ і $\delta^{13}\text{C}$ отримані для всіх головних різновидів карбонатитів чернігівського комплексу, включаючи карбонатити Бегім-Чокрацької ділянки, фоскоритів і деяких силікатних порід (рис. 5).

Значення $\delta^{18}\text{O}$ і $\delta^{13}\text{C}$ мають близький діапазон у різних за мінеральним складом карбонатитах і перекриваються між собою. Величина $\delta^{13}\text{C}$ у кальциті і доломіті змінюється в досить широких межах ($-3\div-12,1$ ‰, PDB), проте більшість із них потрапляють в область первинних карбонатитів. Більш варіабельними є $\delta^{18}\text{O}$ ($+5,0\div+17,5$ ‰). Про глибинну природу карбонатитів Чернігівського масиву свідчать дані $\delta^{34}\text{S}$ сульфідів [2].

Особливістю карбонатитів Чернігівського масиву є зміщення ізотопних даних кисню, праворуч від області первинних карбонатитів (рис. 5), особливо карбонатитів Бегім-Чокрацької ділянки ($\delta^{18}\text{O} +12,7\div+17,5$ ‰). Існує точка зору [15], згідно з якою термічна дисоціація сидеритової складової у карбонатитовому розплаві може спричиняти підвищення $\delta^{18}\text{O}$. Ймовірно, що через такі реакції та значний вміст магнетиту відбувається збагачення $\delta^{18}\text{O}$ і

у фоскоритах Чернігівського масиву, для яких також прослідковується позитивна залежність між $\delta^{18}\text{O}$ і ступенем окисненості заліза. Варто зазначити, що досить значні варіації $\delta^{18}\text{O}$ ($+6\div+15,6$ ‰) спостерігаються і в карбонатитах Дубравинського масиву [22].

Не відкидаючи можливість термічної дисоціації, необхідно зазначити, що зміщення даних $\delta^{18}\text{O}$ може бути наслідком комбінації декількох факторів. Зокрема, висловлювалося припущення про різну глибину ерозійного зрізу для деяких ділянок (блоків) Чернігівського масиву (вважається, що глибина ерозійного зрізу зменшується з півночі на південь) [4, 16]. Певну роль може відігравати і потужність карбонатитових тіл, яка зменшується у Бегім-Чокрацькій ділянці, створюючи сприятливі умови для міграції та проникності водних корових флюїдів, збагачених важким ізотопом кисню. Подібна ситуація фіксується і для карбонатитових жил Хлібодарівського кар'єру. Схоже зміщення ізотопних значень у крайню праву область діаграми праву ($\delta^{18}\text{O}$ до 23 ‰) спостерігалось і в карбонатитових дайках масиву Амба Донгар (*Amba Dongar*) (Індія),

що також пояснювалося накладеними гідротермальними змінами під впливом корових флюїдів [56]. Наслідки останнього більше відбиваються на співвідношенні ізотопів кисню, ніж вуглецю, внаслідок переважання у корових флюїдах H_2O різного генезису і, відповідно, важких ізотопів кисню.

Вважають, що зміщення ізотопних даних у праву область на діаграмі $\delta^{18}O - \delta^{13}C$ у деяких масивах карбонатитів може бути наслідком фракційної кристалізації (релеївське ізотопне фракціонування). У випадку останнього повинна спостерігатися позитивна залежність між $\delta^{18}O$ та $\delta^{13}C$ з позитивним трендом у верхню область діаграми праворуч (рис. 5). За рідкісними винятками, дані $\delta^{13}C$ для карбонатитів Чернігівського масиву не зазнають значних коливань, на відміну від $\delta^{18}O$, і знаходяться в області глибинних значень, характерних для типових карбонатитів, що також може вказувати на незначний або відсутній вплив релеївського фракціонування у поясненні коливань $\delta^{18}O$.

Співвідношення $^{87}Sr/^{86}Sr$ в апатитах з усіх головних типів порід чернігівського комплексу [14] є досить однорідними (0,702–0,703) і вказують на глибинне джерело генерації вихідних розплавів. Досить низькі значення (0,702) $^{87}Sr/^{86}Sr$ було отримано і для апатиту із карбонатитів Бегім-Чокрацької ділянки. Співвідношення ізотопів стронцію дещо збільшується (0,704–0,705) у фенітах, що пояснюється метасоматичним характером цих порід і ступенем фенітизації вмісних гранітоїдів.

Ізотопний склад Sr і Nd вивчено тільки на одному зразку кальцитового карбонатиту Чернігівського масиву і двох зразках карбонатитів Хлібодарівського кар'єру [24]. Найцікавішим у цих результатах є те, що на діаграмі $^{143}Nd/^{144}Nd - ^{87}Sr/^{86}Sr$ карбонатити зі згаданих масивів потрапляють у так зване III поле, для якого характерним є низьке співвідношення $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,701–0,703) та $^{143}Nd/^{144}Nd$ 0,51158–0,51232 ($\epsilon_{Nd}(T)$ +1,49 і +1,91÷+2,30 відповідно), що було інтерпретовано як безпосереднє виплавлення карбонатитів із деплетованого мантійного субстрату, чому передував мантійний метасоматоз.

У *Петрівсько-Гнутівському рудопрояві* ізотопний склад C і O в кальциті і паризиті має подібні результати ($\delta^{13}C = -7,8$, $\delta^{18}O = 10,7$ ‰ та $\delta^{13}C = -8,6$, $\delta^{18}O = 10,5$ ‰ відповідно) [26]. Ці дані дещо виходять за область первинних карбонатитів, проте не так суттєво як у Бегім-

Чокрацькій ділянці, що може свідчити про досить інтенсивну взаємодію магматичного і корового флюїду. Як доказ щодо останнього можна розглядати наявність фенітів та підвищені значення $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,7065) [8]. Ізотопний склад карбонатів малопотужних дайок і прожилків із порід оточення подібні за співвідношенням ізотопів вуглецю ($\delta^{13}C -7,0\div-8,6$) до флюорит-кальцитової жили із рідкісноземельними фторкарбонатами, але, як і у випадку із Чернігівським масивом, виявилися збагаченими на важкий кисень ($\delta^{18}O 12,6\div16,6$ ‰). У пізніших прожилках ізотопний склад C і O змінюється суттєвіше ($\delta^{13}C -1,2$, $\delta^{18}O 17,8$ ‰) [8], що в даному випадку може свідчити про їх гідротермальний генезис.

Малотерсянський масив. Ізотопний склад жильних і дайкових карбонатних тіл змінюється у досить широких межах [8] і, як згадано вище, більшість карбонатних жил і прожилків знаходяться серед вмісних порід масиву або фенітів, ізотопні значення для яких ($\delta^{13}C +6\div-15,6$ ‰, $\delta^{18}O +11\div+21,9$ ‰), за рідкісними винятками не перекриваються із карбонатитовими (рис. 5) і подібні до карбонатних порід сачкинської світи [8]. Для карбонатних дайок у межах масиву виявлено досить вузький діапазон коливань $\delta^{13}C$ ($-6,3\div-7,1$ ‰) і $\delta^{18}O$ ($+10,7\div+11,2$ ‰), що, зважаючи на зміщення ізотопії кисню у чернігівських і хлібодарівських карбонатитах, може відповідати типовим карбонатитам.

Октябрський масив. За даними [8], співвідношення ізотопів C і O для карбонатних порід, прожилків і жил масиву потрапляють у область типових карбонатитів. Цікавою особливістю карбонатних порід Октябрського масиву є те, що незалежно від вмісту карбонату в породі (карбонатвмісні, суттєво карбонатні породи чи тектонічні брекчії із карбонатним цементом), характеру вмісних порід (усі прояви знаходяться в межах масиву) і, в деяких випадках (опираючись на опис зразків [8]), дійсно пізній накладений процес утворення карбонатних порід, значення $\delta^{13}C$ ($-5,1\div-8,6$ ‰) і $\delta^{18}O$ ($+6,2\div+9,7$ ‰, у двох зразках до 14,1) потрапляють у досить вузький діапазон, що є свідченням глибинного джерела вуглецю і кисню.

Ізотопний склад стронцію в карбонатному матеріалі і апатиті із карбонатитів аналогічний ($^{87}Sr/^{86}Sr$ 0,7033) і також вказує на глибинну природу вуглецю [11]. Подібні співвідношення $^{87}Sr/^{86}Sr$ отримані для лужних і фельдшпатоїд-

них сієнітів (0,7029 і 0,7033 відповідно), хоча у жильному фойяїті фіксувалося незначне зростання $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,7065) [15].

Покрово-Київський масив. Результати ізотопного дослідження С—О системи для карбонатних порід масиву викладено в роботі [33]: виявлено широкий діапазон коливань як $\delta^{13}\text{C}$ (+2,8÷–10,4 ‰), так і $\delta^{18}\text{O}$ (10,2÷24,4 ‰), що пояснюється як результат "...образовання карбонатитов різного генезису". Згідно з наведеними даними, для усіх карбонатних порід масиву характерна збагаченість важким ізотопом кисню, що можна було б пояснити постмагматичними змінами цих порід. Глибинні значення $\delta^{13}\text{C}$ (–4,0÷–8,3 ‰) отримано лише для декількох зразків, представлених карбонатними прожилками в базальтових породах. Ізотопні характеристики ефузивного карбонатиту ($\delta^{13}\text{C}$ –1,2, $\delta^{18}\text{O}$ 15,6 ‰), також значно виходять за область первинних карбонатитових значень*.

Наявні в літературі дані щодо ізотопного складу $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ у лужних силікатних породах Приазов'я та карбонатитах свідчать про досить вузький інтервал коливань (0,702–0,704) [15], що вказує на їхнє мантієне походження. Незначне підвищення (0,705–0,706) цього співвідношення спостерігається лише у фенітах (Чернігівський і Малотерсянський масиви) і деяких лужних і жильних нефелінових сієнітах (Октябрський, Малотерсянський масиви)**.

* Треба зазначити певну складність у прив'язці хімічного аналізу карбонатиту, його геохімічних характеристик та ізотопних даних за наведеними у монографії аналізами. Так, хімічний аналіз "ефузивного карбонатиту" (термін, за [33]), виконано із зр. 665, св. 2181, гл. 152 м, співвідношення ізотопів С і О виконано у зразку "ефузивного карбонатиту" св. 2118 і гл. 147 м, концентрацію REE визначено у "карбонатному метасоматиті" (термін, за [33]), св. 2118. Виходить, що всі три види аналізів виконано на різних зразках, або це технічна помилка у нумерації зразків чи їх наборі під час друкування. Плутанини додають і самі вчені, називаючи одну і ту ж породу (здогадка автора) різними термінами — в одному випадку це "ефузивний карбонатит", в іншому — "карбонатний метасоматит". Вірогідніше, що це одна і та ж порода, оскільки у підтабличному описі "карбонатного метасоматиту" згадується, що він містить 15–20 % апатиту, тобто 5–8 % P_2O_5 . Серед наведених у [33] порід масиву таку концентрацію фосфору зафіксовано лише у зразку, який в іншій таблиці названо "ефузивним карбонатитом".

** Звичайно, що цей висновок є дещо суб'єктивним, оскільки останніми охоплені рівномірніше поро-

Петрогенетичні висновки. Як вказано вище, за просторовою асоціацією карбонатитів з іншими магматичними породами в межах Приазов'я виділено три основні типи: карбонатити з фенітами, карбонатити — лужно-ультраосновні породи, карбонатити — нефелінові і лужні сієніти, за підпорядкованою ролі габро та ультрабазитів.

У більшості випадків, за геологічними даними, у масивах другого і третього типу карбонатити розглядаються як пізніші, ніж силікатні породи, утворення. На жаль, незначна кількість достовірних геохронологічних датуваль як карбонатитів, так і асоційованих з ними силікатних порід, не дає змоги більш точно та однозначно відповісти на це питання.

Щодо петрологічних процесів, які зумовлюють появу карбонатитів, то вони все ще досить жваво обговорюються у літературі і були згадані на початку статті. Коротко зупинимось на основних із них з позиції отриманих геохімічних та ізотопно-геохімічних даних.

Первинно-мантіїні розплави. Можливість генерації мантіїних лужно-доломітових первинних розплавів за незначної частки плавлення флогопіт- і амфіболвмісних карбонатизованих перидотитів підтверджується експериментальними дослідженнями [38, 41, 44, 51, 52, 59] і знаходить докази на реальних об'єктах (карбонатні фази в мантіїних ксенолітах та газорідинних включеннях із них, наявність CO_2 та карбонатів у включеннях із алмазів). Незначне парціальне плавлення карбонатизованого перидотиту в умовах верхньої мантії (20–35 кбар) обумовлює появу первинних високомагнезійних карбонатитових розплавів із високим вмістом лугів (5–7 %), що можуть відділятися від мантіїного матриксу за незначно об'єму розплаву (~0,01 %). За даними [38], у таких первинних карбонатитових розплавах за виплавлення із лерцолітової мантії, $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ (Ca#) не повинно перевищувати 0,72–0,74, а $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$ (Mg#), з урахуванням даних [51, 52], 0,82–0,90, що узгоджується із середнім значенням для бєфорситів (Ca# =

ди великих масивів (Чернігівський, Октябрський, Малотерсянський). Власне й карбонатити більшою мірою досліджені лише в Чернігівському масиві, тоді як для Октябрського масиву існує лише одне визначення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, а для карбонатитів Малотерсянського і Покрово-Київського вони взагалі відсутні.

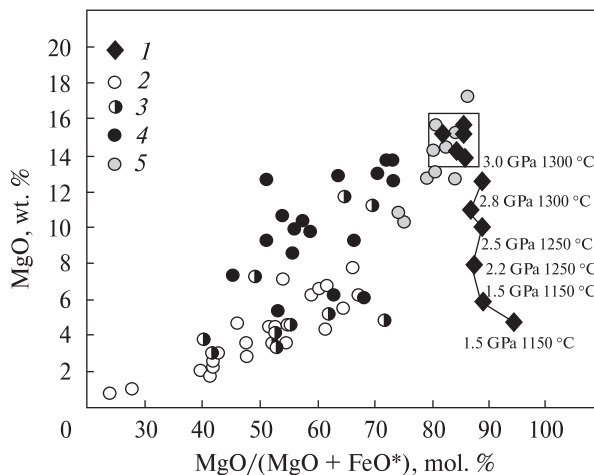


Рис. 6. Діаграма MgO — MgO/(MgO + FeO*), мол. % для карбонатитів чернігівського комплексу. Квадратне поле відповідає примітивним карбонатитовим розплавам, за експериментальними даними [51, 52, Wallace, Green, 1988]. Окремо показано *PT*-умови і еволюцію хімічного складу експериментально отриманих карбонатитових розплавів рівноважних із перидотитами, за даними [38]: 1 — експериментальні дані; 2—5 — сьовітові, альвікітові, бєфорситові і кімберлітові карбонатити Чернігівського масиву відповідно

Fig. 6. Diagram MgO — MgO/(MgO + FeO*), mol. % for carbonatites of the Chernigivka complex. The square field corresponds to the range of primitive carbonatite melts that is determined experimentally by [51, 52, Wallace, Green, 1988]. The *PT* conditions and evolution of experimentally derived carbonatite melt compositions in equilibrium with peridotites by [38] are shown separately: 1 — experimental data; 2—5 — sovitic, alvikitic, beforisitc and kimberlitic carbonatites of the Chernigivka massif, respectively

= 0,68, Mg# = 0,62) і кімберлітових карбонатитів (Ca# = 0,59, Mg# = 0,81) чернігівського комплексу. Вищі значення Ca# розглядаються як результат їх реакції із породами мантії за зниження тиску до 2,5 ГПа. Ширші (0,75—0,87) варіації Ca# допускаються за експериментальними даними [59], у межі яких потрапляють середні значення (0,83) для сьовітів і альвікітів чернігівського комплексу.

Вважається [41], що в процесі підйому первинного Mg-карбонатитового розплаву його реакції з вмісними породами (ортопіроксеном лерцолітів) можуть спричиняти зростання Ca/Mg співвідношення, обумовлюючи появу метасоматичного клінопіроксену ("верлітизація" мантії). У локалізованих зонах, якими є глибинні розломи, такий тривалий процес може обумовити появу Ca-карбонатитів, рівноважних із верлітовою мантією, і вільного CO₂. Експериментально визначені [38] зміни

хімічного складу первинного карбонатитового розплаву у результаті таких реакційних процесів проілюстровано на рис. 6. За умови багаторазового інтродування Mg-карбонатитових розплавів тим же шляхом, чергові їх порції будуть "захиснені" від реакції з лерцолітовими породами мантії, отже, створюватимуться сприятливі умови, зважаючи на низьку густину і велику швидкість підйому, для проникнення Mg-карбонатитових розплавів на корову глибину. Окрім того, такий тривалий процес може призвести до утворення лужних силікатних розплавів мелілітитового або нефелітитового складу, вкорінення яких передуватиме карбонатитам [37].

Експериментальні дані свідчать про можливість одночасної кристалізації кальциту і доломіту до температури 650 °C і тиску 0,1—0,2 ГПа за умови високої концентрації лугів та інших легких компонентів у системі [50].

За результатами згаданих тут експериментальних робіт, дослідники одностайно вважають, що важлива роль належить процесам метасоматозу, що передують частковому плавленню мантійних перидотитів і виникненню карбонатитових розплавів, які поступово спричиняють заміщення перидотитів лерцолітвого складу лужно-верлітовими. Як наслідок, під час такого процесу деякі елементи концентруються у метасоматичному клінопіроксені, амфіболах і флогопіті, що є стійкими за *PT*-умов зародження карбонатитових або карбонатизованих силікатних розплавів. Наявність на графіках, нормованих до примітивної мантії, глибоких негативних піків K і Ti, характерних для карбонатитів Приазов'я, ймовірно, є ознакою їх виплавлення із метасоматизованої мантії, в якій K, Ti, Zr і Hf концентруються у вказаних мінеральних фазах. Визначення коефіцієнта розподілу Zr і Nb між амфіболами і силікатним розплавом, що співіснує з ними, за мантійних умов (Tierpolo et al., 2001) вказують, що Zr є більш сумісним, ніж Nb, елементом і входить до складу високомагнезійних амфіболів, характерних для метасоматизованих перидотитів, збільшуючи Nb/Zr у залишковому розплаві.

Як показано на рис. 6, кімберлітові карбонатити Чернігівського масиву потрапляють у область експериментальних примітивних карбонатитових розплавів, рівноважних із мантійними перидотитами, а загальний тренд еволюції хімічного складу карбонатитів узгоджується

з еволюційним трендом експериментально отриманих примітивних карбонатитових розплавів за пониження тиску. Описаний у згаданих вище експериментальних роботах механізм еволюції хімічного складу карбонатитових розплавів вдало пояснює мінералогічні особливості та послідовність кристалізації карбонатитів чернігівського комплексу. Тому, зважаючи на теоретичну і експериментальну обґрунтованість генерації примітивних Mg-карбонатитів, є підстави розглядати принаймні карбонатити чернігівського комплексу як такі, що кристалізувалися із первинного Mg-карбонатитового розплаву. При цьому бефорситові і кімберлітові різновиди є більш глибинними і близькими за хімічними складом до первинно-мантіїних виплавок.

Більшість експериментальних даних вказують, що первинні карбонатитові розплави, окрім високої магнезійності, мають значний вміст лугів (до 6 %) [41]). Про високу концентрацію лугів у карбонатитових магмах свідчать як аналізи свіжих карбонатитових ефузивів Оль-Доінью-Ленгаї (*Oi Doiño Lengai*), так і дослідження первинних включень інтрузивних різновидів. Ймовірно, що материнські карбонатитові розплави чернігівського комплексу, Хлібодарівського прояву і Петрівсько-Гнутівської дайки характеризувалися значно вищою, ніж фіксується у хімічних аналізах, лужністю, що підтверджується значним розвитком ореолів фенітизації.

Зважаючи на відсутність зв'язку лужних силікатних порід із карбонатитами Хлібодарівського кар'єру, особливості їх мінерального і хімічного складу ($Ca\# = 0,90-0,98$), та значного ореолу фенітизації, можна припустити їх кристалізацію як із первинного "доломітового", так і з кальцій-карбонатитового розплаву. Останній може утворюватися ліквідаційним шляхом або відсадкою кальциту із "доломітового" карбонатитового розплаву. Оскільки кальцит є більш ранньою ліквідусною фазою [50], то його рання кристалізація може зумовлювати відсадку як у нижню, так і верхню (флотація кристалів за рахунок насичення системи CO_2) частини магматичної камери. Остання особливість може пояснити більш раннє проникнення дрібних збагачених лугами карбонатитових прожилків суттєво кальцитового складу у верхні ділянки вмісних порід.

За результатами згаданих вище експериментальних даних, геологічними та геохімічними

особливостями карбонатитів інших масивів і проявів розглядати карбонатити Октябрського, Малотерсянського і Покрово-Кириївського масивів як первинно-мантіїні виплавки достатніх підстав немає.

Порівняно з іншими можливими петрологічними механізмами виникнення карбонатитів, розглянутими нижче, зародження первинного карбонатитового розплаву і його реакційна взаємодія із мантіїними перидотитами більш вдало пояснює: 1) еволюцію хімічного складу карбонатитів від ранніх кальцитових до пізніших — доломітових, як це спостерігається у чернігівському та багатьох інших карбонатитових комплексах світу; 2) значно більшу поширеність Ca-карбонатитів, порівняно з іншими різновидами; 3) тісну просторову і часову зближеність карбонатитів та лужних силікатних порід.

Кристалізаційна диференціація. Переважна більшість карбонатитів відома у асоціації із лужними силікатними породами, первинними розплавами яких вважають мелітіоліти, нефелініти. Ця обставина наштовхувала ряд дослідників на думку про можливість виникнення залишкових карбонатитів із карбонатизованих силікатних розплавів шляхом кристалізаційної диференціації. Така теорія знаходить докази як у експериментальних роботах [44, 55], так і за результатами досліджень деяких природних об'єктів. З одного боку, існує ряд загальних закономірностей, які таким механізмом диференціації не пояснюються: 1) більш рання кристалізація силікатів Ca і Mg повинна збільшувати залишковий розплав на ці елементи; 2) відсутність проміжних за складом порід між нефелінітами і карбонатитами, що повинні утворюватися за кристалізаційної диференціації (відомі в деяких масивах силікато-карбонатити, як правило, мають відмінний від нефелінітів мінеральний склад і частіше розглядаються як результат механічного змішування карбонатитової магми із частково закристилізованими силікатними породами); 3) неможливість пояснити високі концентрації елементів-домішок у карбонатитах, як результат кристалізаційної диференціації нефелінітових розплавів [35]. Окрім того, відомо досить багато проявів нефелінових сієнітів або фонолітів, в асоціації з якими відсутні або не виявлені породи мелітітового або нефелінітового складу, що дає змогу припускати їх незалежну від карбонатитів генерацію. З іншого боку, відомі

незалежні інтрузії нефелінітів і фонолітів та карбонатитів (Грьонедаль-Іка (*Gronnedal-Ika*), Оль-Доїньйо-Ленгаї (*Ol Doinyo Lengai*), Кайзерштуль (*Kaiserstuhl*), Сукулу (*Sukulu*), Сангу (*Sango*) та ін.), проміжні за мінеральним складом різновиди яких (за рідкісними винятками) відсутні.

За умови більш ранньої кристалізації первинного карбонатизованого лужносилікатного розплаву нефелінітового (ійоліт-мельтейгіти) або фонолітового (зважаючи на більше поширення нефелінових сієнітів у Чернігівському, Октябрському і Малотерсянському масивах) складу, за механізмом кристалізаційної диференціації пізні диференціати повинні були б максимально збагачуватися лугами та несумісними елементами за паралельного наростання залізистості силікатних мінералів. Проте канадита чернігівського комплексу порівняно з ійоліт-мельтейгітовими породами значно збіднені на REE, Nb і Sr, з одного боку, а з іншого — в них підвищується концентрація Ba і Zr, за відсутніх або незначного поглиблення негативної Eu-аномалії (0,89—1,08) [5, 6]. Окрім того, паралельні або субпаралельні графіки хондритнормованих спектрів REE у головних мінералах-концентраторах і карбонатитах із багатьох комплексів світу, за широкої варіації їх вмісту також важко пояснити з позиції кристалізаційної диференціації. Імовірно, вони залежать від особливостей первинних розплавів [43]. Окрім того, концентрація рідкісних елементів в ійолітах чернігівського комплексу знаходиться на тому ж рівні, що і в карбонатитах. Тому нині немає підстав вважати, що кристалізаційна диференціація первинного карбонатизованого лужно-силікатного (нефелінітового) розплаву у чернігівському комплексі могла спричинити появу залишкових карбонатитів зі згаданими геохімічними особливостями. Кристалізаційна диференціація, ймовірно, мала місце в процесі розкристалізації окремих карбонатного та силікатного розплавів, обумовлюючи варіації мінерального складу та кумуляцію рудних і акцесорних мінералів.

Подібні ускладнення пов'язані із виникненням карбонатитів шляхом кристалізаційної диференціації фонолітового розплаву у Октябрському і Малотерсянському масивах. Вважається [1, 5, 6, 17], що основним механізмом диференціації первинних розплавів цих масивів була кристалізаційна диференціація, що супроводжувалася інтенсивним польовошпа-

товим фракціонуванням, викликаючи поступове зниження, від ранніх до пізніх диференціатів, концентрації Sr і Ba за паралельного нагромадження HFSE, REE, підвищення концентрації U, поглиблення негативної Eu-аномалії. За кристалізаційної диференціації карбонатити як залишкові розплави габро-сієнітових масивів мали б наслідувати і геохімічні характеристики (високу залізистість, низьку концентрацію Sr і Ba та високу — Zr і Nb, REE, глибокі негативні Eu-аномалії) нефелінових сієнітів, що не підтверджується отриманими геохімічними даними. Так, карбонатити Октябрського масиву, порівняно із кінцевими диференціатами (маріуполітами і фонолітами), різко збагачені Sr, мають підвищену концентрацію Ba, тоді як концентрація HFSE — низька, а вміст REE знаходиться на тому ж рівні (або й нижче). Окрім того, карбонатити, мали б успадковувати і негативні Eu-аномалії фойїтів і фонолітів (0,35—0,53). Подібна закономірність у розподілі цих елементів простежується і у Малотерсянському масиві.

Карбонатити як результат ліквідації. Ліквідаційна гіпотеза утворення карбонатитів із первинного збагаченого CO₂ силікатного розплаву знаходить підтвердження як на реальних геологічних об'єктах, так і у численних експериментальних роботах [34, 35, 43, 57]. З'ясовано, що ліквідаційне розділення первинного розплаву може відбуватися за досить різних *PT*-умов, а також залежить від особливостей складу вихідного розплаву.

За даними [47], карбонатитовий розплав, що виникає у результаті ліквідації низькомагнетизального силікатного розплаву, за складом буде близьким до Ca-карбонатиту або сьовіту, з максимальним вмістом CaCO₃ 70—80 %, низьким (MgO + FeO*) і високим (до 15 %) (Na, K)₂CO₃. Подальша кристалізаційна диференціація може підвищувати вміст CaCO₃ лише на декілька відсотків. У іншому випадку, карбонатити із більшим вмістом CaCO₃ не можуть утворитися в результаті ліквідації, а ймовірно, виникають шляхом кумуляції кальциту зі збагаченого на CO₂ силікатного або Mg-карбонатитового розплавів [45, 47]. За результатами [43], карбонатитові ліквати повинні характеризуватися високою концентрацією F, Cl, Sr, Ba, P і, на відміну від даних [46, 47], низькою концентрацією лугів та вищим (0,95) співвідношенням Ca#.

Водночас, огляд експериментальних даних щодо ліквідації у карбонатно-силікатних систе-

мах [44], свідчить, що доломітові карбонатити не можуть утворюватися за таким механізмом, а швидше виникають в результаті кристалізації залишкового після відсадки кальциту розплаву або як первинні магми [47].

Складність доведення ліквацийного виникнення карбонатитів у природних об'єктах полягає у тому, що екстраполяція даних ідеалізованих експериментальних систем на складні природні об'єкти через об'єктивні причини є обмеженою і не враховує низки факторів (більшість експериментів виконано у безмагнезійних системах, не врахована роль фосфору та інших комплексоутворювальних елементів, флюїдної фази та ін.). Окрім того, ліквация в силікатно-карбонатних системах є функцією хімічного складу вихідного розплаву і *PT*-умов диференціації. Ліквацийне розділення на певному етапі диференціації на силікатну і карбонатну складові з подальшим фракціонуванням може спричинити значний перерозподіл характерних елементів-домішок і, таким чином "маскувати" їх первинні співвідношення, зафіксовані в експериментальних системах. Процеси фракціонування через згадані вище особливості не можна відкидати як дієві для карбонатитів чернігівського комплексу (кумулятивні прошарки олівіну, магнетиту і апатиту).

Беручи до уваги згадані експериментальні дані, можна припустити ліквацийну модель виникнення кальцитових карбонатитів і для масивів Приазов'я, враховуючи дані визначення коефіцієнта розподілу рідкісних елементів (D) [35, 39, 42, 55]. Зі згаданих робіт випливає, що за ліквацийного розділення карбонатитовий розплав збагачується Sr, Ba, La, Mo, тоді як Ti, Nb, Ta, Zr і Hf, REE (а за даними [42, 53], ще U і Th) концентруються переважно у силікатному. Проте, як показано на прикладі REE, D_{REE} може варіювати залежно від *PT*-параметрів системи. Так, в експериментах із низькомагнезійними і високолужними карбонатитами [35], за низького тиску ($P < 1$ кбар) REE концентрувалися у силікатному розплаві, тоді як із підвищенням тиску ($P > 5$ кбар) — у карбонатитовому. Коливання даних $D_{REE}^{carb. liquid/sil. liquid}$ простежувалося також зі зміною температури. Така закономірність розподілу REE в силікатно-карбонатних системах узгоджується із даними, отриманими у роботах [53, 55], де за $P < 1$ кбар REE (окрім La) концентруються у силікатному розплаві, та [40], де REE за $P = 25$ кбар концентрувалися у карбонатитовому розплаві.

На користь ліквацийної гіпотези утворення Ca-карбонатитів чернігівського комплексу може свідчити їх тісна асоціація із лужними ультраосновними породами і нефеліновими сієнітами, а також постійна наявність підвищеної кількості первинного кальциту в силікатних породах. Сьовіти, як і ійоліт-мельгейгіти цього масиву, характеризуються подібними концентраціями головних елементів-домішок, навіть із деякою перевагою LREE у других, що робить їх малоімовірною складовою на роль комплементарної карбонатитам силікатної фази. Водночас збагаченість нефелінових сієнітів масиву на HFSE (особливо на Zr і Hf), за пониженої концентрації REE, узгоджується із таким розподілом елементів-домішок у ліквуючих силікатно-карбонатитових системах за високих тисків [35, 40].

Ураховуючи мінімальну концентрацію Zr і Hf, збагаченість Sr, а також збідненість на ці елементи та вищі концентрації HFSE нефелінових сієнітів, ліквацийне виникнення карбонатитів можна припустити і для карбонатитів Октябрського і Малотерсянського масивів. З ліквацийною гіпотезою не зовсім узгоджуються дані щодо розподілу REE і U, концентрація яких у карбонатиті Малотерсянського масиву знаходиться на рівні нефелінових сієнітів, за переважання REE у перших. В Октябрському масиві концентрація REE у найрозповсюдженіших різновидах лужних і нефелінових сієнітів (пуласкіти, фойяїти) є нижчою (306 і 328—1008 ppm відповідно), ніж у карбонатитах. В останніх концентрація REE фіксується на тому ж рівні, що і в дайкових апаїтових фонолітах і маріуполітах, а U концентрується переважно у карбонатиті.

Припущення про ліквацийне походження карбонатитів у цих масивах є досить умовним, оскільки залишається нез'ясованою можливість різночасової магматичної активізації одної структури, підвідні канали якої слугували для підйому різних за складом магматичних розплавів.

Оскільки геохімічними характеристиками жильні карбонатити Хлібодарівського кар'єру є досить подібними до карбонатитів інших комплексів Приазов'я, то теоретично існує ймовірність, що вони можуть представляти ліквацийну карбонатитову фазу, що відділилася від комплементарних лужних силікатних порід, не розкритих сучасним ерозійним зрізом. Наявність широкого, відносно потужності жил, ореола фенітизації навколо карбонатитів

Хлібодарівського кар'єру, також узгоджується із високою лужністю карбонатитів, що утворюється за ліквідаційного відділення від нефелінових або фонолітових розплавів [34].

Проблема генезису Петрівсько-Гнутівської жили. На даному етапі наявні геологічні дані (фенітизація вмисних порід, високий вміст фтору, асоціація флюориту і кальциту, висока концентрація REE як у кальциті основної маси, так і наявність рідкісноземельних F-карбонатів, високотемпературні умови формування та глибинна ізотопія) швидше є ознакою формування внаслідок розкristалізації флюїду, що на певному етапі відділився від магматичного розплаву. Через названі вище причини, генезис карбонатитів (або карбонатитоподібних порід) Петрівсько-Гнутівського прояву, як і Покрово-Кириївського масиву, залишається дискусійним і потребує подальших досліджень.

За хімічним складом породами, які потенційно могли бути джерелом для екстракції REE, можна вважати карбонатити, міаскітові або агаїтові нефелінові сієніти. Як відомо, карбонатити є джерелом автометасоматичних флюїдів, збагачених лугами, OH^- , F^- , CO_3^{2-} , REE. Такі флюїди, як показують дані щодо розплавних включень у фенітизованих породах, паралельно збагачуються на P, Sr та Ba, що загалом узгоджується із наявністю бариту і підвищеною концентрацією Sr у карбонатах основної маси Петрівсько-Гнутівської дайки. У деяких випадках (наприклад, масив Гленовер (*Glenover*), (ПАР) розкristалізація на кінцевих етапах подібних розсолів-флюїдів обумовлює появу флюорит-баритових жил зі значним вмістом синхізиту.

Відомо, що лужні недонасичені кремнеземом розплави в результаті диференціації можуть у значній кількості концентрувати у водному флюїді F і Cl [12]. За експериментальними даними [54], ліквідація у силікатно-фтористій системі також зумовлює концентрування REE та Y переважно у фтористому розплаві, тоді як Zr і Nb залишаються у силікатному. Значна концентрація летких компонентів, а також лугів, сприяє пониженню температури солідусу та збільшенню розчинності REE із подальшим їх транспортуванням як лужно-силікатних чи лужно-фтористих сполук. Циркуляція високолужних, збагачених леткими компонентами, розсолів може зумовити вилугування REE із первинних REE-мінералів (монацит, фергюсоніт, аланіт і т. п.) і транспор-

тування як REEF-комплексів. Міграція гідротермальних флюїдів, збагачених останніми, та подальше змішування з багатими на Ca флюїдами, або взаємодія із карбонатними породами, спричинила дестабілізацію F-сполук та осадження флюориту і рідкісноземельних F-карбонатів [58].

На користь припущення щодо кристалізації карбонатних порід Петрівсько-Гнутівського прояву зі збагачених на CO_2 і F флюїдів вказують також дані [57], згідно з якими багаті на CO_2 флюїди за пониження тиску суттєво збагачуються на LREE як відносно силікатного, так і карбонатитового розплавів.

Висновки. 1. У межах Приазов'я карбонатити згадуються у шести масивах або проявах. У більшості випадків карбонатити Приазов'я перебувають у просторовій асоціації з габросієнітовими комплексами, де вони відомі як малопотужні жили і мають незначне поширення, або у асоціації із лужно-ультраосновними породами, в яких формують великі плито- і дайкоподібні тіла, навколо яких розвиваються широкі ореоли фенітизованих порід. Окрім того, карбонатити можуть утворювати самостійні невеликі жильні або дайкоподібні тіла з інтенсивною фенітизацією вмисних порід, генетичний і просторовий зв'язок із лужними силікатними породами яких не доведено або не виявлено (Хлібодарівський кар'єр, Петрівсько-Гнутівська жила). Виділення карбонатитів у Покрово-Кириївському масиві і Петрівсько-Гнутівському рудопрояві є, за відсутності надійного первинного матеріалу, досить умовне і потребує подальших досліджень та з'ясування їхнього генезису.

2. Досліджені зразки карбонатитів характеризуються високою концентрацією Sr і REE та низькою Ti, Zr, Hf, K і Rb, що узгоджується із середніми значеннями щодо Ca-карбонатитів світу. На фоні загальної збагаченості Sr карбонатитів Приазов'я вони вирізняються низьким, за винятком ефузивного карбонатиту (?) Покрово-Кириївського масиву, вмістом Ba і P. Геохімічною рисою карбонатитів Чернігівського масиву, що відрізняє їх як від Ca- і Mg-карбонатитів, так і від карбонатитів більшості масивів світу, є збагаченість U відносно Th. Збагаченим на U за помірної, як для карбонатитів, концентрації Nb, виявився і карбонатит Октябрського масиву.

3. Дані стосовно геохімії стабільних ізотопів свідчать, що поряд із типовими карбонатитами

в масивах лужних силікатних порід або на їхній периферії можуть траплятися карбонатні породи метаморфогенного або гідротермального генезису, геохімічні особливості яких залишаються нез'ясованими. Карбонатити Приазовського блоку мають досить вузький діапазон варіації $\delta^{13}\text{C}$, що відповідає глибинним значенням, тоді як $\delta^{18}\text{O}$ може значно змінюватися, виходячи за межі карбонатитової області. Для малопотужних жил карбонатитів і їхніх ефузивних аналогів значні коливання даних $\delta^{18}\text{O}$ можна задовільно пояснити інтенсивнішою взаємодією з метеорними водами. У потужніших карбонатитових тілах чернігівського комплексу причиною таких значних коливань $\delta^{18}\text{O}$ можуть бути як часткове змішування магматогенного флюїду, що утворюється під час розкристалізації карбонатитової магми, із метеорними водами, які проникають на значні глибини по ослабленій зоні Чернігівського розлому, так і глибина ерозійного зрізу та/або термічна дисоціація породоутворювальних карбонатів із втратою сидеритової складової.

4. Отримані геохімічні дані остаточно не вирішують питання про можливий петрогенетичний механізм виникнення карбонатитів Приазов'я і на даному етапі потребують подальших досліджень. Ці дані вказують, що карбонатити різних комплексів можуть утворюватися в результаті різних петрогенетичних механізмів диференціації вихідних магматичних розплавів. Так, первинні розплави для кальцитових карбонатитів чернігівського комплексу можуть виникати як результат реакційної взаємодії первинного Mg-карбонатитового розплаву із породами мантії або диференціації первинного карбонатитового розплаву, що утворився в результаті ліквідації первинного, збагаченого на CO_2 , силікатного розплаву.

Водночас доломітові і кімберлітові карбонати є близькими до примітивних карбонатитових розплавів, що утворюються за незначної частки плавлення карбонатизованих мантійних перидотитів.

5. Геохімічні особливості карбонатитів габро-сієнітових комплексів Приазов'я краще узгоджуються з їх ліквідаційним утворенням, а не з кристалізаційною диференціацією. Припущення щодо ліквідаційного походження карбонатитів у цих масивах є попереднім висновком, оскільки їх взаємовідношення із асоційованими лужними породами габро-сієнітових масивів, окрім просторової асоціації, не відомі.

6. За геохімічними характеристиками жильні карбонатити Хлібодарівського кар'єру подібні до карбонатитів із габро-сієнітових комплексів Приазов'я, проте відрізняються збагаченістю на фосфор та інтенсивною фенітизацією вмісних порід. Імовірно, вони можуть представляти як карбонатитовий лікват, генетично пов'язаний із лужними силікатними породами фоновитового або нефелінового складу, нерозкритих сучасним ерозійним зрізом, так і ранні, збагачені лугами кальцитові фракції, що відгалужуються від материнської інтрузії карбонатитів.

7. Специфічний мінеральний склад Петрівсько-Гнутівського прояву за наявності лужних апогранітоїдних метасоматитів (фенітів) та глибинна природа вуглецю швидше за все є ознакою їх формування унаслідок розкристалізації флюїду, а не власне карбонатитового розплаву, що на певному етапі відділився від материнських порід під час їх кристалізації. Породами, які потенційно могли бути джерелом для екстракції REE, ймовірно, були карбонатити або міаскітові чи агпайтові нефелінові сієніти, не розкриті сучасним ерозійним зрізом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Амашукелі Ю.А., Дубина О.В., Кривдік С.Г. Деякі петрологічні та геохімічні критерії еволюції Октябрського масиву лужних порід (Україна) // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 4. — С. 53—65.
2. Багдасаров Ю.А., Гриненко Л.Н. Об изотопном составе серы в карбонатитах Черниговской зоны (Приазовье) и причинах его вариации в карбонатитовых комплексах // Геохимия. — 1981. — 258, № 5. — С. 1192—1195.
3. Гоньшакова В.И., Бойчук М.Д., Бутурлинов Н.В. и др. Проявление щелочно-ультраосновного — щелочно-базальтового магматизма в зоне сочленения прогиба большого Донбасса с Украинским кристаллическим щитом // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1968. — № 9. — С. 3—14.
4. Глеваский Е.Б., Кривдік С.Г. Докембрійський карбонатитовий комплекс Приазов'я. — Київ : Наук. думка., 1981. — 227 с.
5. Дубина О.В. Геохімія лужних порід Українського щита : автореф. дис. ... д-ра геол. наук ; НАН України, Ін-т геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М.П. Семененка. — К., 2015. — 42 с.
6. Дубина А.В., Кривдік С.Г., Шарыгин В.В. Геохимия нефелиновых и щелочных сиенитов Украинского щита (по данным ICP MS) // Геохимия. — 2014. — № 10. — С. 907—923.

7. *Елисеєв Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П.* Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. — М. : Л. : Наука, 1965. — 204 с.
8. *Загитко В.Н., Луговая И.П.* Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1989. — 316 с.
9. *Загитко В.Н., Кривдик С.Г., Легкова Г.В., Бартницький Е.Н.* Геохронология, петрология и рудоносность щелочных массивов УЩ // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций. — М. : Наука, 1993. — С. 27—39.
10. *Кирилица С.И., Коньков Г.Г., Русаков Н.Ф., Марченко Е.Я.* Особенности геологии и вещественного состава Бегим-Чокракского проявления карбонатитов юга Украинского щита // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1980. — № 8. — С. 6—8.
11. *Коваль Е.М., Стрекозов С.Н., Загитко В.Н., Луговая И.П.* Карбонатные породы Октябрьского щелочного массива (Украинский щит) // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1988. — № 7. — С. 128—133.
12. *Когарко Л.Н.* Проблема генезиса агапитовых магм. — М. : Наука, 1977. — 294 с.
13. *Кравченко Г.Л., Кривдик С.Г., Русаков Н.Ф.* Особенности Бегим-Чокракского проявления щелочных ультрабазитов и карбонатитов (Западное Приазовье) // Геохимия и рудообразование. — 2008. — Вып. 26. — С. 21—45.
14. *Кривдик С.Г., Дубина О.В., Довбуш Т.І., Котвицька І.М., Висоцький О.Б., Безсмолова Н.В., Амащукелі Ю.А.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатитах із лужних і основних порід Українського щита // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 3. — С. 55—62.
15. *Кривдик С.Г., Загитко В.Н., Луговая И.П.* Изотопный состав минералов в карбонатитах Черниговского массива как индикатор условий их кристаллизации // Минерал. журн. — 1997. — **19**, № 6. — С. 28—42.
16. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
17. *Кривдик С.Г., Шаригін В.В., Амащукелі Ю.А., Дубина О.В.* Еволюція хімізму фемічних мінералів в Октябрьському масиві лужних порід (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн. — 2014. — **36**, № 4. — С. 5—19.
18. *Кривдик С.Г., Шаригін В.В., Моргуєв В.Г., Кравченко Г.Л., Дубина О.В.* Мінерали рідкісних земель у лужних метасоматитах Східного Приазов'я // Геол.-мінерал. вісн. Криворізь. нац. ун-ту. — 2015. — № 2 (34). — С. 5—16.
19. *Кузьменко В.І.* Рідкісні землі в Петрівсько-Гнутівській флюорито-карбонатній жилі в Приазов'ї // Доп. АН УРСР. — 1940. — № 3. — С. 35—40.
20. *Кузьменко В.И.* Петрово-Гнутовское месторождение паразита (Укр. ССР) // Сов. геолог. — 1946. — № 12. — С. 49—61.
21. *Куц В.П.* Особливості розподілу акцесорних рідкісноземельних елементів у мінералах Петрівсько-Гнутівського рудопояву паразиту // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1971. — № 10. — С. 892—897.
22. *Луговая И.П., Лариков А.Л., Проскурко Л.И., Мороз В.С.* Сравнительная изотопная характеристика карбонатов и графитов Украинского щита и Воронежского кристаллического массива // Геохимия та рудоутворення. — 2011. — Вып. 30. — С. 27—37.
23. *Марченко Е.Я., Коньков Г.Г., Васенко В.І.* Про карбонатитову природу Петрово-Гнутівської флюоритово-карбонатної дайки Приазов'я // Доп. АН УССР. — 1980. — № 1. — С. 24—27.
24. *Матвійчук М.В.* Геохімія рідкіснометалевого рудоутворення в докембрійських лужних породах та карбонатитах Приазовського блоку Українського щита : автореф. дис. ... канд. геол. наук. — К., 2002. — 20 с.
25. *Панов Б.С., Коньков Г.Г.* Древние свинцы в Восточном Приазовье // Геохимия. — 1966. — № 7. — С. 867—869.
26. *Панов Б.С., Корчмагин В.А., Купенко В.И., Пилот И.* Новые данные об изотопном составе углерода и кислорода карбонатов Приазовского массива и Донецкого бассейна // Вопросы прикладной геохимии и петрофизики. — Киев, 1979. — С. 69—79.
27. *Редкие элементы Украинского щита / Б.Ф. Мицкевич, Н.А. Безпалько, О.С. Егоров и др.* — Киев : Наук. думка, 1986. — 256 с.
28. *Сорохтина Н.В., Кривдик С.Г.* Особенности состава пирохлора из карбонатитов массива Хлебодаровка, Украина // Щелочной магматизм Земли : Материалы XXV Всерос. сем. с участием стран СНГ (СПб., 23—26 мая, 2008). — СПб., 2008. — С. 147—149.
29. *Стадник В.О., Осадчий В.К.* Ефузивні карбонатити зони зчленування Українського щита і Донбасу // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1978. — № 11. — С. 984—989.
30. *Стадник В.А., Шраменко И.Ф.* Карбонатиты Малотерянского щелочного массива // Геохимия и рудообразование. — 1989. — Вып. 17, № 4. — С. 57—61.
31. *Тимошенко О.Д.* Структура Малотерянского щелочного массива // Геология и рудоносность юга Украины. — 1975. — № 7. — С. 20—24.
32. *Царовський І.Д., Тимошенко О.Д.* Новий Мало-Терсянський сіеніто-фойяїтовий масив (Середнє Придніпров'я) // Геол. журн. — 1962. — № 6. — С. 83—88.
33. *Шраменко И.Ф., Стадник В.А., Осадчий В.К.* Геохимия карбонатитов Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1992. — 212 с.
34. *Brooker R.A., Kjarsgaard B.A.* Silicate-Carbonate Liquid Immiscibility and Phase Relations in the System $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—CO}_2$ at 0.1—2.5 GPa with Applications to Carbonatite Genesis // J. Petrol. — 2011. — **52**, № 7—8. — P. 1281—1305.
35. *Carbonatites: genesis and evolution / Ed. K. Bell.* — London : Unwin Hyman, 1989. — P. 301—359.

36. *Castor S.B.* The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California // *Canad. Miner.* — 2008. — **46**, № 4. — P. 779—806.
37. *Dalou C., Koga K.T., Hammouda T., Poitras F.* Trace element partitioning between carbonatitic melts and mantle transition zone minerals: Implications for the source of carbonatites // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2009. — **73**. — P. 239—255.
38. *Dalton J.A., Wood B.J.* The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1993. — **119**. — P. 511—525.
39. *Green T.H.* Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis — Sedona 16 years later // *Chem. Geol.* — 1994. — **117**. — P. 1—36.
40. *Green T.H., Adam J., Sic S.H.* Trace Element Partitioning Between Silicate Minerals and Carbonatite at 25 kbar and Application to Mantle Metasomatism // *Mineral. and Petrol.* — 1992. — **46**. — P. 179—184.
41. *Harmer R.E., Gittins J.* The origin of dolomitic carbonatites: field and experimental constraints // *J. African Earth Sci.* — 1997. — **25**, № 1. — P. 5—28.
42. *Jones J.H., Walker D., Pickett D.A., Murrell M.T., Beattie P.* Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa, and U between immiscible carbonate and silicate liquids // *Geochim. et Cosmochim. acta.* — 1995. — **59**, № 7. — P. 1307—1320.
43. *Kjarsgaard B.A.* Phase relations of a Carbonated High-CaO Nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa // *J. Petrol.* — 1998. — **39**, № 11—12. — P. 2061—2075.
44. *Lee W.-J., Wyllie P.J., Rossman R.* CO₂-rich glass, round calcite crystals, and no liquid immiscibility in the system CaO—SiO₂—CO₂ at 2.5 GPa // *Amer. Miner.* — 1994. — **79**. — P. 1135—1144.
45. *Lee W.J., Wyllie P.J.* Liquid immiscibility in the Join NaAlSi₃O₈-CaCO₃ to 2—5 GPa and the Origin of Calcicarbonate Magmas // *J. Petrol.* — 1996. — **37**, № 5. — P. 1125—1132.
46. *Lee W.-J., Wyllie P.J.* Liquid immiscibility between nephelinite and carbonatite from 2.5 to 1.0 GPa compared with mantle melt compositions // *Contribs Mineral. and Petrol.* — 1997. — **127**. — P. 1—16.
47. *Lee W.J., Wyllie P.J.* Processes of Crustal Carbonatite Formation by Liquid Immiscibility and Differentiation, Elucidated by Model Systems // *J. Petrol.* — 1998. — **39**, № 11—12. — P. 2005—2013.
48. *Mitchell R.H.* Carbonatites and carbonatites and carbonatites // *Canad. Miner.* — 2005. — **43**. — P. 2049—2068.
49. *Moecher D.P., Anderson E.D., Cook C.A., Metzger K.* Petrogenesis of metamorphosed carbonatites in the Grenville Province, Ontario // *Canad. J. Earth Sci.* — 1997. — **34**. — P. 1185—1201.
50. *Otto J.W., Wyllie P.J.* Relationships between silicate melts and carbonate-precipitating melts in CaO—MgO—SiO₂—CO₂—H₂O at 2 kbar // *Mineral. and Petrol.* — 1993. — **48**. — P. 343—365.
51. *Sweeney R.J.* Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1994. — **128**. — P. 259—270.
52. *Thibault Y., Edgar A.D., Lloyd F.E.* Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: Implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle // *Amer. Miner.* — 1992. — **77**. — P. 784—794.
53. *Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B.* Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2012. — **79**. — P. 20—40.
54. *Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D.B.* Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2005. — **69**. — P. 2847—2860.
55. *Veksler I.V., Petibon C., Jenner G.A., Dorfman A.M., Dingwell D.B.* Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate-Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave // *J. Petrol.* — 1998. — **39**, № 11—12. — P. 2095—2104.
56. *Viladkar S.G., Ramesh R.* Stable isotope geochemistry of some Indian carbonatites: implications for magmatic processes and postemplacement hydrothermal alteration // *Comunicações Geológicas.* — 2014. — **101**, № 1. — P. 55—62.
57. *Wendlandt R.F., Harrison W.J.* Rare Earth Partitioning Between Immiscible Carbonate and Silicate Liquids and CO₂ Vapor: Results and Implications for the Formation of Light Rare Earth-Enriched Rocks // *Contribs. Mineral. and Petrol.* — 1979. — **69**. — P. 409—419.
58. *Williams-Jones A.E., Samson I.M., Olivio G.R.* The Genesis of Hydrothermal Fluorite-REE Deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico // *Econ. Geol.* — 2000. — **95**. — P. 327—342.
59. *Wyllie P.J., Lee W.-J.* Model System Controls on Conditions for Formation of Magnesiocarbonatite and Calcicarbonate Magmas from the Mantle // *J. Petrol.* — 1998. — **39**, № 11—12. — P. 1885—1893.

Надійшла 29.04.2017

REFERENCES

1. Amashukeli, Yu.A., Dubyna, O.V. and Kryvdik, S.G. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 33, No. 4, Kyiv, UA, pp. 53-65.
2. Bahdasarov, Yu.A. and Grinenko, L.N. (1981), *Geochymia*, Vol. 258, No. 5, Moscow, RU, pp. 1192-1195.
3. Gonshakova, V.I., Boychuk, M.D., Buturlinov, N.V. and et al. (1968), *Izv. AN SSSR, Ser. geol.*, No. 9, Moscow, RU, pp. 3-14.

4. Glevassky, E.B. and Kryvdik, S.G. (1981), *Dokembriyskiy karbonatitoviy kompleks Priazovia*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 227 p.
5. Dubyna, O.V. (2015), *Geohimiya luzhnyh porid Ukrain's'kogo shchyta*, Abstr. of D.Sc. dissertation, Kyiv, UA, 42 p.
6. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G. and Sharygin, V.V. (2014), *Geochymia*, No. 10, Moscow, RU, pp. 907-923.
7. Eliseev, N.A., Kushev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965), *Proterozoytskyi intruzivnyi kompleks Vostochnoho Priazovia*, Nauka, Moscow-Leningrad, RU, 204 p.
8. Zagnitko, V.N. and Lugovaia, I.P. (1989), *Izotopnaya geokhimiya karbonatnyh i zhelezisto-kremnistyh porod Ukraynskogo shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 316 p.
9. Zagnitko, V.N., Kryvdik, S.G., Legkova, G.V. and Bartnytskyi, E.N. (1993), *Izotopnoe datirovanie endogenykh rudnykh formatsiy*, Nauka, Moscow, RU, pp. 27-39.
10. Kirilitsa, S.I., Konkov, H.H., Rusakov, N.F. and Marchenko, E.Ya. (1980), *Dokl. AN Ukr.SSR*, Ser. B, No. 8, Kyiv, UA, pp. 6-8.
11. Koval, E.M., Strekozov, S.N., Zagnitko, V.N. and Lugovaia, I.P. (1988), *Izvestiya AN SSSR*, Ser. geol., No 7, Moscow, RU, pp. 128-133.
12. Kogarko, L.N. (1977), *Problema genezisa agpaitovykh magm*, Nauka, Moscow, RU, 294 p.
13. Kravchenko, G.L., Kryvdik, S.G. and Rusakov, N.F. (2008), *Geokhimiia i rudoobrazovanie*, Vyp. 26, Kyiv, UA, pp. 21-45.
14. Kryvdik, S.G., Dubyna, O.V., Dovbush, T.I., Kotvytska, I.M., Vysotsky, O.B., Bezsmolova, N.V. and Amashukeli, Yu.A. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 33, No. 3, Kyiv, UA, pp. 55-62.
15. Kryvdik, S.G., Zagnitko, V.N. and Lugovaia, I.P. (1997), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 19, No. 6, Kyiv, UA, pp. 28-42.
16. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
17. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Amashukeli, Yu.A. and Dubyna, O.V. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No 4, Kyiv, UA, pp. 5-19.
18. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Morgun, V.G., Kravchenko, G.L. and Dubyna, O.V. (2015), *Geol.-mineral. visnyk Kryvorizkoho nats. univ.*, Vol. 34, No. 2, Kryvyi Rig, UA, pp. 5-16.
19. Kuzmenko, V.I. (1940), *Dop. AN Ukr.SSR*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 35-40.
20. Kuzmenko, V.I. (1946), *Sov. geolog*, No. 12, Moscow, RU, pp. 49-61.
21. Kuts, V.P. (1971), *Dop. AN Ukr.SSR*, Ser. B, No. 10, Kyiv, UA, pp. 892-897.
22. Lugovaia, I.P., Larikov, A.L., Proskurko, L.I. and Moroz, V.S. (2011), *Geokhimiia ta rudoutvorenia*, Vyp. 30, Kyiv, UA, pp. 27-37.
23. Marchenko, Ye.Ya., Konkov, H.H. and Vasenko, V.I. (1980), *Dop. AN Ukr.SSR*, No. 1, Kyiv, UA, pp. 24-27.
24. Matviychuk, M.V. (2002), *Geochemistry of rare mineralization in Precambrian alkaline rocks and carbonatites Azov block of Ukrainian Shield*, Abstract of PhD dissertation, Kyiv, UA, 20 p.
25. Panov, B.S. and Konkov, H.H. (1966), *Geokhimiia*, No. 7, Moscow, RU, pp. 867-869.
26. Panov, B.S., Korchemagin, V.A., Kuppenko, V.I. and Pilot, I. (1979), *Voprosy prykladnoy geokhymii i petrofiziki*, Kyiv, UA, pp. 69-79.
27. Mytskevich, B.F., Bepalko, N.A., Egorov, O.S. and et al. (1986), *Rare elements of the UkrainianShield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 256 p.
28. Sorokhtina, N.V. and Kryvdik, S.G. (2008), *Shchelochnoi magmatizm Zemli, Materialy XXV Vseros. sem. s uchastiem stran SNG*, 23-26 may 2008, St.-Petersburg, RU, pp. 147-149.
29. Stadnik, V.O. and Osadchyi, V.K. (1978), *Dokl. AN Ukr.SSR*, Ser. B, No. 11, Kyiv, UA, pp. 984-989.
30. Stadnik, V.A. and Shramenko, I.F. (1989), *Geokhimiia i rudoobrazovanie*, Vyp. 17, No. 4, Kyiv, UA, pp. 57-61.
31. Timoshenko, O.D. (1975), *Geologiya i rudonosnost' Yuga Ukrainy*, No. 7, UA, pp. 20-24.
32. Tsarovskiy, I.D. and Timoshenko, O.D. (1962), *Geol. Journ.*, No. 6, Kyiv, UA, pp. 83-88.
33. Shramenko, I.F., Stadnik, V.A. and Osadchyi, V.K. (1992), *Geochemistry of carbonatites of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 212 p.
34. Brooker, R.A. and Kjarsgaard, B.A. (2011), *J. Petrol.*, Vol. 52, No. 7-8, pp. 1281-1305.
35. Bell, K. (ed.) (1989), *Carbonatites: genesis and evolution*, Unwin Hyman, London, pp. 301-359.
36. Castor, S.B. (2008), *Canad. Miner.*, Vol. 46, No. 4, pp. 779-806.
37. Dalou, C., Koga, K.T., Hammouda, T. and Poitrasson, F. (2009), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 73, pp. 239-255.
38. Dalton, J.A. and Wood, B.J. (1993), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 119, pp. 511-525.
39. Green, T.H. (1994), *Chem. Geol.*, Vol. 117, pp. 1-36.
40. Green, T.H., Adam, J. and Sic, S.H. (1992), *Mineral. and Petrol.*, Vol. 46, pp. 179-184.
41. Harmer, R.E. and Gittins, J. (1997), *J. African Earth Sci.*, Vol. 25, No. 1, pp. 5-28.
42. Jones, J.H., Walker, D., Pickett, D.A., Murrell, M.T. and Beattie, P. (1995), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 59, No. 7, pp. 1307-1320.
43. Kjarsgaard, B.A. (1998), *J. Petrol.*, Vol. 39, No. 11-12, pp. 2061-2075.
44. Lee, W.-J., Wyllie, P.J. and Rossman, R. (1994), *Amer. Miner.*, Vol. 79, pp. 1135-1144.
45. Lee, W.J. and Wyllie, P.J. (1996), *J. Petrol.*, Vol. 37, No. 5, pp. 1125-1132.
46. Lee, W.-J. and Wyllie, P.J. (1999), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 127, pp. 1-16.
47. Lee, W.J. and Wyllie, P.J. (1998), *J. Petrol.*, Vol. 39, No. 11-12, pp. 2005-2013.

48. Mitchell, R.H. (2005), *Canad. Miner.*, Vol. 43, pp. 2049-2068.
49. Moecher, D.P., Anderson, E.D., Cook, C.A. and Metzger, K. (1997), *Canad. J. Earth Sci.*, Vol. 34, pp. 1185-1201.
50. Otto, J.W. and Wyllie, P.J. (1993), *Mineral. and Petrol.*, Vol. 48, pp. 343-365.
51. Sweeney, R.J. (1994), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 128, pp. 259-270.
52. Thibault, Y., Edgar, A.D. and Lloyd, F.E. (1992), *Amer. Miner.*, Vol. 77, pp. 784-794.
53. Veksler, I.V., Dorfman, A.M., Dulski, P., Kamenetsky, V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries, T. and Dingwell, D.B. (2012), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 79, pp. 20-40.
54. Veksler, I.V., Dorfman, A.M., Kamenetsky, M., Dulski, P. and Dingwell, D.B. (2005), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 69, pp. 2847-2860.
55. Veksler, I.V., Petibon, C., Jenner, G.A., Dorfman, A.M. and Dingwell, D.B. (1998), *J. Petrol.*, Vol. 39, No. 11-12, pp. 2095-2104.
56. Viladkar, S.G. and Ramesh, R. (2014), *Comunicações Geológicas*, Vol. 101, No. 1, pp. 55-62.
57. Wendlandt, R.F. and Harrison, W.J. (1979), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 69, pp. 409-419.
58. Williams-Jones, A.E., Samson, I.M. and Olivio, G.R. (2000), *Econ. Geol.*, Vol. 95, pp. 327-342.
59. Wyllie, P.J. and Lee, W.-J. (1998), *J. Petrol.*, Vol. 39, No. 11-12, pp. 1885-1893.

Received 29.04.2017

А.В. Дубина

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
 Учебно-научный институт "Институт геологии"
 03022, г. Киев, Украина, ул. Васильковская, 90
 Институт геохимии, минералогии и рудообразования
 им. Н.П. Семеново НАН Украины
 03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
 E-mail: dubyna_a@ukr.net

ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАТИТОВ ПРИАЗОВЬЯ (УКРАИНА)

Рассмотрены геохимические особенности карбонатитов Приазовья, пространственно ассоциирующих с габбро-сиенитовыми и щелочно-ультраосновными магматическими комплексами либо образующих самостоятельные небольшие жильные или дайкоподобные тела. Большинство карбонатитов представлено кальцитовыми разновидностями, только в черниговском комплексе известны как кальцитовые, так и кальцит-доломитовые карбонатиты. Карбонатиты характеризуются высокой концентрацией Sr при пониженной Ba и REE, низкой Ti, Zr, Hf, что согласуется со средними значениями для Ca-карбонатитов. По сравнению с другими, карбонатиты черниговского комплекса наиболее обогащены фосфором, Nb, Ta и имеют высокие значения U/Th. Хондритнормированные спектры характеризуются значительным обогащением LREE при отсутствии или слабо проявленных отрицательных Eu-аномалий (Eu* 0,74—1,04). Данные о геохимии стабильных изотопов и Sr свидетельствуют о глубинной природе карбонатитовых магм. Карбонатитам Приазовского блока присущ довольно узкий диапазон вариации $\delta^{13}\text{C}$, что соответствует глубинным значениям, тогда как $\delta^{18}\text{O}$ может значительно изменяться, выходя за область типичных карбонатитовых значений. В одних случаях это связано с наличием, наряду с типичными карбонатитами, карбонатных прожилок гидротермально-метасоматического генезиса, в других — с взаимодействием карбонатитов с метеорными или метаморфогенными водами. В карбонатитах черниговского комплекса значительные колебания $\delta^{18}\text{O}$ могут обуславливаться разной глубиной его эрозионного среза и/или термической диссоциацией породообразующих карбонатов. Полученные данные указывают, что карбонатиты различных комплексов могут образовываться в результате разных петрогенетических механизмов зарождения и дальнейшей дифференциации исходных магматических расплавов. Кальцитовые карбонатиты черниговского комплекса и Хлебодаровского карьера могут возникать в результате раскристаллизации первичного доломитового карбонатитового расплава или ликвации первичного, обогащенного CO_2 , силикатного расплава. Доломитовые и кимберлитовые карбонаты близки к примитивным карбонатитовым расплавам, образующимся при незначительной части плавления карбонатизированных мантийных перидотитов. Геохимические особенности карбонатитов габбро-сиенитовых комплексов Приазовья лучше согласуются с версией их ликвационного образования.

Ключевые слова: карбонатиты, щелочные породы, Приазовский блок, ликвация, редкоземельные элементы, редкие элементы, Украинский щит.

O.V. Dubyna

Taras Shevchenko Kyiv National University
Educational-scientific institute "Institute of Geology"
90, Vasylkivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: dubyna_a@ukr.net

PETROLOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF THE AZOV SEA AREA CARBONATITES (UKRAINE)

The geochemical features carbonatites in the spatial association with gabbro-syenitic and alkaline-ultrabasic magmatic complexes or forming separate small vein or dike-like body of the Azov Sea area are considered. Most varieties are presented by calcite carbonatites, but both calcite-dolomite and calcite carbonatites are known in Chernigivka complex. Carbonatites are characterized by high Sr concentration, by decreasing Ba, and REE, low Ti, Zr, Hf, that is consistent with the average values for the Ca-carbonatites. Compared to carbonatites from other complexes of the Azov Sea area in the Chernigivka complex carbonatites are more enriched with phosphorus, Nb and Ta REE at high U/Th. Chondrite-normalized patterns are characterized by significant enrichment of LREE, without negative or with slightly negative Eu-anomaly ($Eu^* 0.74-1.04$). Data on geochemistry of stable and Sr isotopes evidence for the abyssal nature of carbonatite melts. The fairly narrow range of $\delta^{13}C$ variation is typical of the Azov Sea area carbonatites that corresponds to the depth values, while $\delta^{18}O$ can vary significantly, going beyond the scopes of typical carbonatitic values. Sometimes, this is connected with the presence, alongside with typical carbonatites, of carbonate veins of hydrothermal-metasomatic genesis, and sometimes with carbonatites interaction with meteoric and metamorphogenic waters. In the Chernigivka carbonatite complex the significant variations of $\delta^{18}O$ may be determined by different depth their erosion cross-cut and/or by thermal dissociation of rock-forming carbonates. The presented data indicate that carbonatites of different complexes can be formed as a result of different petrogenetical processes generation and further differentiation of initial magmatic melt. The calcite carbonatites of the Chernigivka complex and Khibodarivka quarry may appear as a result of a primary dolomite carbonatitic melt crystallization or liquation carbonatitic and silicate melt from primary CO_2 -enriched silicate melt. The dolomitic and kimberlitic carbonatites are very similar to primitive carbonatitic melts formed by negligible partial melting of CO_2 -enriched mantle peridotite. Geochemical features of carbonatites from the gabbro-syenitic complexes of the Azov Sea area are more consistent with their liquation genesis.

Keywords: carbonatites, alkaline rocks, the Azov block, liquation, rare-earth elements, rare elements, the Ukrainian Shield.