


Проблеми пошуків та діагностики карбонатитів на території України

Василь Загнітко

д. геол.-мін. н., професор, кафедра геології родовищ корисних копалин, ННІ «Інститут геології», Київський Національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна, e-mail: zagnitkow@i.ua,  <https://orcid.org/0000-0002-5238-0813>

Достовірно установлені карбонатити на території України мають притаманні цьому класу порід характеристики, зокрема, вони збагачені досить широким спектром рідкісних хімічних елементів, найбільш характерні це рідкісноземельні елементи, стронцій, барій, ніобій, тантал, цирконій. Окрім того вони містять типоморфні мінерали такі як апатит, нефелін, лужні піроксени та амфіболи, тантало-ніобати, рідкісноземельні карбонати та ін. Достовірними ознаками карбонатитів є також особливі ізотопно-геохімічні дані, зокрема, ізотопний склад карбону, кисню, стронцію. На першому місці серед вищезгаданих карбонатитів, за розміром та різноманітністю мінералізації, стоїть Чернігівський масив, карбонатити якого є типовими представниками цієї групи порід. Велика частина карбонатних порід, які мають окремі ознаки карбонатитів не можна відносити до цього класу, оскільки вони не відповідають вибраним критеріям і не містять слідів ендеогенних джерел. Такими об'єктами можна вважати кальцифіри, мармури, скарни та апатит-вмісні породи Середнього Побужжя, (карбонатні асоціації Завалівсько графітового родовища, магнетитові кальцифіри Молдовського залізрудного родовища, карбонатні жили з хромітом Капітанівського родовища, Троянівський апатитовий прояв) флогопітові кальцифіри Верхнього Побужжя (Лукашівський прояв), а також численні метаморфічні карбонатні прояви Приазовського та Інгuleцького мегаблоків (Мармурова ділянка Мангуського залізрудного родовища, карбонатні товщі Куксунгурського залізрудного родовища, кальцифіри Старокримської ділянки на периферії лужних масивів, Казанковський прояв та ін.) У цих породах визначено невисокі вмісти рідкісних елементів, відсутність типоморфних мінералів, а їх ізотопно-геохімічні характеристики, як правило, далекі від «карбонатитових». Перспективними районами Українського щита на пошуки карбонатитів можна вважати Приазовський, (продовження Хлібодарівської дайки, Південно-Кальчицький масив), Малотерсянський масив, та окремі прояви Волинського мегаблоку УЩ (структура Березова Гать). Потребують додаткових досліджень Анадольське та Азовське родовища рідкісних земель, де ще не виявлені карбонатні породи, але існують геохімічні та петрологічні передумови розвитку карбонатитів (існування потужних зон метасоматичних процесів лужного характеру, зокрема фенітизації, наявність високих концентрацій рідкісних елементів та акцесорних рідкісноземельних карбонатів, тощо).

Ключові слова: карбонатні породи, карбонатити, ізотопний склад, геохімічні особливості, рідкісні елементи, Український щит.

Як цитувати: Загнітко Василь. Проблеми пошуків та діагностики карбонатитів на території України / Василь Загнітко // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія», 2024. – Вип. 61. – С. 55-63. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-61-04>

In cites: Zagnitko Vasyl (2024). Problems of search and diagnosis of carbonatites on the territory of Ukraine. Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology", (59), 55-63. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-61-04> [in Ukrainian]

Вступ. Карбонатитові родовища є важливим джерелом різноманітних корисних копалин, особливо стратегічних натепер рідкісних та рідкісноземельних металів, без яких неможливо уявити прогрес ІТ технологій та найсучасніших винаходів. На цей час в карбонатитах та сумісних з ними породах виявлено великі та унікальні родовища ніобій-танталових, залізних, мідних, рідкісноземельних руд, флюориту, флогопіту, вермикуліту, апатиту, карбонатної сировини, а також цирконію, барію, стронцію, поліметалів. Підвищує цінність та перспективність промислового застосування таких руд їх комплексне зруденіння. Не менш важливим аспектом виключної уваги до карбонатитових родовищ є і теоретичні питання їх генезису, оскільки існували і дотепер підтримуються окремими дослідниками дуже різні, інколи взаємовиключні моделі їх походження.

Постановка проблеми. Питання мінералогії, петрографії, петрології і геохімії лужних по-

рід, карбонатитів і карбонатитоподібних утворень УЩ вивчалась багатьма авторами [1-5,13,15,17,22 та ін.]. Вперше справжні карбонатити в межах Українського щита були описані в Чернігівській зоні розломів Західного Приазов'я у 60-ті роки минулого століття [2]. Подальші дослідження показали, що цей карбонатитовий комплекс та пов'язане з ним родовище є новим для Українського щита типом апатитових та рідкіснометалевих руд. Враховуючи підвищений інтерес до таких порід та родовищ, з того часу з'явилося і дотепер з'являються багато робіт, які намагаються обґрунтувати приналежність знайдок будь-яких карбонатних утворень до цієї унікальної петрологічної та металогенічної групи. При цьому часто не беруться до уваги такі об'єктивні типоморфні ознаки карбонатитів як тектонічні, геохімічні, мінералогічні, петрологічні та інші.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз більш як 500 карбонатитових родовищ

світу, які достовірно діагностовані на даний час і детально охарактеризовані у капітальних монографіях «Карбонатити» [10] та «Karbonatites» [24], можна виділити декілька характерних ознак, які притаманні майже всім карбонатитовим комплексам за нечисельними виключеннями. Узагальнено їх можна представити у наступному вигляді:

1. Практично всі карбонатитові комплекси просторово і генетично пов'язані із лужними комплексами, причому не тільки ультраосновно-лужного а і лужно-сієнітового спрямування як натрієвого, так і калієвого складу.

2. Майже всі ці комплекси виявлені на древніх або молодих платформах незалежно від віку впровадження, який включає діапазон від межі архей-протерозой (Сіліяярві у Фінляндії) і до сучасних вулканічних систем (Олдоїньо-Ленгаї, Африка та ін.), причому строгої кореляції кількості цих комплексів з віком тектоно-магматичних циклів не спостерігається, хоча архейських комплексів поки що достовірно не встановлено, протерозойських проявів відкрито порівняно небагато, а найбільш чисельні масиви приурочені до герцинського циклу [23]. Останнім часом з'являються повідомлення про виявлення подібних порід і у геосинклінальних системах (Анди, Тянь-Шань та ін.), але, по-перше, достовірність приналежності їх до карбонатитів частіш за все дискусійна, а по-друге, інколи у складі молодих геосинклінальних комплексів часто присутні фрагменти більш давнього субстрату.

3. Мінералогічні особливості карбонатитів визначаються специфічним складом магматичних та метасоматичних систем, які їх породжують, а саме насиченістю їх леткими компонентами (галогенами, сульфуром, фосфором, карбонатами та іншими спорідненими сполуками), а також інколи дивовижною сумішшю когерентних і некогерентних елементів, літофільних, сидерофільних, халькофільних та ін., металів. Такі умови призводять до кристалізації мінералів часто екзотичного складу, пересичених рідкісними та рідкісноземельними елементами, F, Cl, CO₂, S, P, інколи зі складними формулами ізохімічних заміщень і т.ін. Ілюстрацією до цього можна навести приклади відкритих за останні 30 років мінералів, більше половини із яких були виявлені саме у карбонатитах та лужно-ультраосновних комплексах. Типовими ж мінералами цих порід можна вважати паризит, бастнезит, баделеїт, пірохлор-гатчетоліт, колумбіт-танталіт, рідкісноземельні апатит та флюорит, флогопіт, циркон та інші збагачені рідкісними елементами мінерали. Асоціювати з ними можуть мінерали, які широко розповсюджені в інших породах: олівіни, лужні піроксени та амфіболи, карбонати, слюди, магнетит, гематит, ільменіт, інколи гранати, сфен, сульфідні та ін.

4. Геохімічні характеристики, окрім збагачення рідкісними та рідкісноземельними елементами аж до рудних концентрацій, про що зазначено вище, мають чітку специфіку ізотопних співвідношень як легких елементів (C, O, H, N, S), так і важких (Sr, Nd), яка виразно указує на їх мантіяну природу, особливо коли всі ці характеристики узгоджено розташовуються у відповідних полях.

Невирішені аспекти загальної проблеми. Тектонічні і петрологічні властивості карбонатитових комплексів пов'язані із глибинною природою масивів, що їх вміщують, тому основними рисами тектонічних структур є приуроченість до крупних порушень земної кори, що дрениують мантію (глибинних розломів, рифтових зон, плюмових осередків та ін.). Петрологічні моделі карбонатитових, як і ультраосновно-лужних масивів, найкраще узгоджуються із гіпотезами часткового плавлення мантіяного субстрату або своєрідного «мантіяного метасоматозу» [23]. Ці моделі підтверджені багатьма фактами, хоча, як у кожному правилі, бувають і виключення, які, зрештою, теж мають пояснення. Особливо петрологічною проблемою є моделі мобілізації субстрату комплексів, що попадають у глибинні зони субдукції (які, як відомо, можуть заглиблюватися у мантію до 700 км), ці моделі часто вносять сумніви і навіть аргументовані заперечення теоретично строго вивіреною схемою еволюції мантіяної речовини. Особливо актуальною є проблема діагностики і генетичної інтерпретації карбонатитових порід, що знаходяться серед високометаморфізованих порід гранулітової та амфіболітової фацій, де вони часто набувають ознак ендегенних утворень, особливо при накладанні на них потужних метасоматичних процесів.

Метою даної статті є аналіз існуючих протиречливих моделей генезису карбонатитових асоціацій на території України (в основному на Українському Щиті) і пропозиція максимально об'єктивних критеріїв діагностики справжніх карбонатитів. Це дасть можливість більш аргументовано і ефективно проводити пошуки цих надзвичайно важливих порід з точки зору наявності в них стратегічних корисних копалин.

Викладення основного матеріалу. Спробуємо проаналізувати окремі приклади об'єктів, що пропонувалися різними авторами в якості карбонатитів на території, в основному Українського щита та його схилів з точки зору їх відповідності означеним критеріям (рис. 1, табл. 1).

Ці головні критерії можна коротко звести до наступних:

1. Геолого-структурні. Прояви знаходяться в межах лужних масивів, або неподалік від них, де проявлений вплив лужного магматизму на вмісні

породи (лужний метасоматоз, фенітизація, альбітизація та ін.). Форма залягання карбонатних тіл виражена у просторі у вигляді дайок, чітких жил чи прожилків переважно карбонатного складу.

2. Мінералогічні критерії. Наряду з карбонатними мінералами мають бути продукти впливу лужних і летких компонентів: апатит, рідкісноземельні карбонати, флогопіт, флюорит, лужні амфіболи і піроксени, тантало-ніобати та ін.

3. Ізотопні критерії. Ізотопний склад карбону у карбонатах має бути у межах $-2,5-10,5\text{‰}$ (PDB) з невеликим відхиленням в окремих зразках різних генерацій. Ізотопи кисню теж знаходяться в доволі вузькому дапазоні $6-15\text{‰}$

(SMOW). Ізотопний склад стронцію ($\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$) не має перевищувати 0,7065 для порід, вік яких менше 2400 млн.років. Для архейських і ранньопротерозойських асоціацій можливі суттєво понижені значення (до 0.7016), що пов'язано з особливостями еволюції мантії на межі архей-протерозой.

4. Геохімічні критерії. Карбонатні асоціації містять підвищені, аж до рудних, кількості рідкісноземельних (сума REE не менше 350 г/т) та рідкісних елементів: Ta, Nb, Zr, Sr. Відповідність цим критеріям для більшості карбонатних проявів, які в різний час пропонувались у якості карбонатитів (рисунок), наведена у таблиці 1.

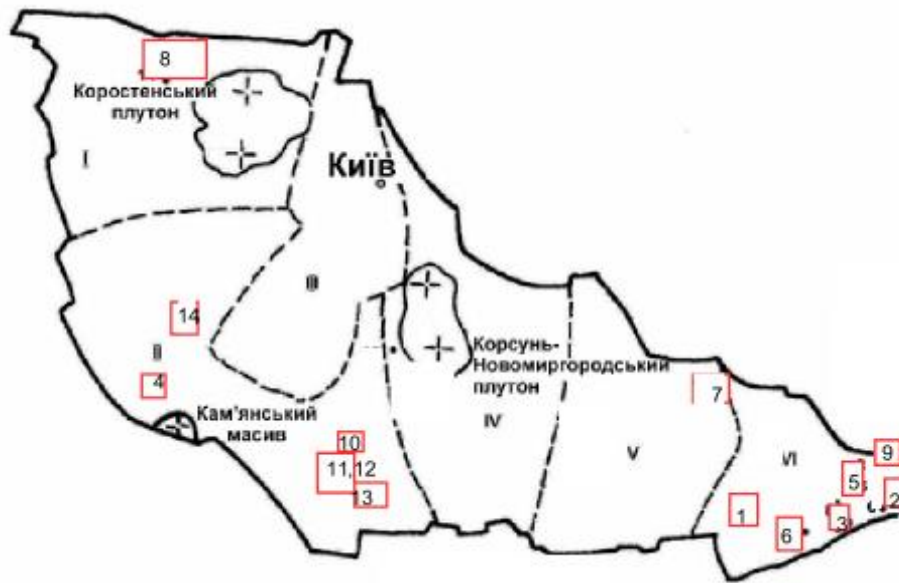


Рис. 1. Розташування проявів карбонатних порід на території Українського щита (назви в таблиці, римські цифри – номери геоблоків: I – Волинський, II – Дністерсько-Бузький, III – Росинсько-Тікицький, IV – Ігульський, V – Середньопридніпровський, VI – Приазовський) / Fig. 1. Location of carbonate rock occurrences on the territory of the Ukrainian Shield (names in the table, Roman numerals – geoblock numbers)

Певною мірою еталонним прикладом карбонатитів на території України можна вважати Чернігівський (Новополтавський) комплекс, який за всіма ознаками відповідає визначенню цього класу порід і включає всі факти, що підтверджують відповідний генезис. Навіть не зовсім характерний для карбонатитів лінійний, а не кільцевий, структурний характер цього масиву, має своє тектонічне і петрологічне пояснення [14].

Головними різновидами карбонатитів Чернігівського комплексу в визначеній [2,14] послідовності формування є сьовіти, альвікити, бейфорсити, фоскорити та кімберлітові карбонатити. За геохімічними характеристиками вони також повністю відповідають ендегенним утворенням з мантії джерелом всіх основних компонентів (табл.). Усі генетичні аспекти цього комплексу дуже багато обговорювались в чисельних стат-

тях, дисертаціях та монографіях тому повторювати ці дані немає потреби.

На відміну від порід Західного Приазов'я карбонатити Східного Приазов'я представлені малопотужними жилоподібними та дайкоподібними тілами. Перш за все це Петрово-Гнутівська флюорит-карбонатна жила, вперше описана як прояв паразита. На думку авторів [17] ця жила має карбонатитову природу та розглядається ними як карбонатитова дайка. На користь цього свідчить як селективно церієвий склад рідкісних земель, в тому числі у складі флюориту та карбонату, так і фенітизація вмісних порід, що характерно для карбонатитів. Петрово-Гнутівська флюорит-карбонатна жила, яка має паразитову мінералізацію, в цілому подібна до рідкісноземельних карбонатитів комплексу Маунтін-Пас, про який згадувалось раніше, Баюнь-Обо та ін. [23,24].

Відповідність карбонатних проявів критеріям діагностики карбонатитів
(+ відповідає; - не відповідає; ~ частково відповідає; ? дані відсутні) /
Correspondence of carbonate manifestations to the diagnostic criteria for carbonatites
(+ corresponds; - does not correspond; ~ partially corresponds; ? data missing)

Місце знаходження (масив, прояв)	Геологічна ситуація (геолого-структурний критерій)	Мінералогічний критерій (характерні мінерали)	Ізотопні критерії			Геохіміч. критерій Сума TR %, (г/т)
			$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ PDB	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ SMOW	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
1.Чернігівський карбонатитовий масив	Крутопадаючі дайки різної потужності, до 100м у лужному масиві +	карбонати, апатит, паразит магнетит, нефелін флогопіт +	-3,0- -8,1 +	5,9- +13,5 +	0,70162 +	до 3,9% +
2.Петрово-Гнутівська флюорит-карбонатна дайка	Дайка (0,3–2,85 м) серед граносієнітів, супроводжується зонами лужного метасоматозу +	Кальцит, паразит, флюорит +	-5,5- -8,1 +	10,1- +16,6 +	0,70621 ~	до 4,39% +
3.Хлібодарівський кар'єр	Малопотужні жили (5–50 см) серед чарнокітів поблизу лужного масиву +	Кальцит, доломіт паразит, лужні амфіболи та піроксени +	-2,4- -8,5 +	8,5–13,2 +	0,702585 +	до 0,2% +
4.Проскурівський масив	Жили до 0,8 м у складі лужного масиву +	Кальцит, флюорит апатит, флогопіт ~	0,5- +1,7 -	10,5- 11,2 +	0,70435 +	(до 120) -
5.Октябрьський масив	Малопотужні жили (до 0,8 м) серед лужних порід, та нефелінових сієнітів +	Кальцит, іноді сидерит, доломіт, флогопіт, лужні амфіболи та піроксени +	-5,1- -8,6 +	6,2–14,1 +	0,7024– 0,7029 +	(589– 3345) +
6.Південно-Кальчицький масив	Малопотужні (до 0,2м) дайкоподібні жили в сієнітах +	кальцит, сидерит флюорит +	-5,8- -7,2 +	9,9 12,7 +	0,70623 ~	(1450) +
7.Малотерсянський масив	Жили потужністю від 5 см до 16 м в лужному масиві +	Кальцит, іноді сидерит, доломіт, анкерит ~	-5,6- -10,6 +	10,7- 21,0 ~	0,70232 +	(2300– 20000) +
8.Волинський мегаблок, Березова Гать	Прожилки до 10 см в зонах лужного метасоматозу +	Карбонати, апатит ~	-6,5 -15,8 +	8,5-17,4 ~	0,70290- 0,70355 +	? +
9.Покрово-Кирівський масив	Ефузивні брекчії, прожилки ~	Карбонати, апатит ~	-9,1- +2,8 ~	10,2- 19,4 ~	0,70536 ~	(до 5000) +
10.Завалівське графітове родовище	Потужні товщі серед гнейсів (до300 м) -	Карбонати, флогопіт, олівін -	-0,1- +1,2 -	19,8- 21,5 -	0,70632 ~	(85) -
11.Молдовське родовище заліза	Потужні (до 100 м) ділянки серед гнейсів, залізистих кварцитів -	Карбонати, магнетит, олівін, флогопіт -	-1,5 -4,8 ~	11,9- 14,8 ~	0,70712 -	(35) -
12.Капітанівське хромітове родовище	Жили, ксеноліти серед ультрабазитів ~	Карбонати, хроміт, піроксени ~	-1,5- +4,7 -	14,2- 18,4 -	? -	(42) -
13.Троянківський апатитовий прояв	Пластоподібні тіла різної потужності (до 30 м) -	Карбонати, апатит ~	+3,5- +5,8 -	17,5- 21,3 -	0,70483 ~	(87) -

14.Лукашівський флогопітовий прояв	Карбонатні тіла серед чарнокітів (до 30-40 м)	Карбонати, апатит, флогопіт	-0,5 +4,8 -	16,9-22,6 -	0,70822 -	(54) -
------------------------------------	---	-----------------------------	----------------	----------------	--------------	-----------

До карбонатитів належать також кальцитові дайки та жили з егірином та апатитом Хлібодарівського кар'єру, відкриті автором у 1981р. і описані у [4,8]. Про карбонатитову природу цих утворень свідчать: високий вміст стронцію (1-3%), підвищений - рідкісних земель, наявність таких характерних мінералів карбонатитів, як апатит, пірохлор, монацит, ізотопно-геохімічні дані (табл.), а також екзоконтактові ореоли фенітизації повздовж них. На південному продовженні дайки однією свердловиною, пробуреною за рекомендацією автора, встановлені карбонатні тіла потужністю до 1,0 м з паризитом, але за відсутністю фінансування подальші пошукові роботи не були продовжені.

Формаційна приналежність Хлібодарівських кальцитових дайок і жил і Петрово-Гнутівської флюорит-карбонатної дайки потребує подальшого вивчення. Всі ці породи збагачені рідкісними землями, стронцієм та іншими типовими для карбонатитів елементами (табл.), що зближує їх з утвореннями Чернігівського масиву [4].

Однією із ознак наявності карбонатитів є процес інтенсивної фенітизації вмісних гранітоїдів (та інших силікатних, особливо кварцвмісних порід). Зокрема, Хлібодарівська карбонатитова дайка, яка розтинає чарнокіти та кристалічні сланці, утворює фенітові ореоли, що деколи в 2-3 рази потужніші за самі карбонатні тіла в чарнокітах, але зовсім не залишають ореолів у кристалосланцях.

У Проскурівському масиві спостерігаються феніти лужно-сієнітового, граносієнітового або лужно-гранітного складу, які відокремлюють нефелінові породи від гранітоїдів рами [14]. Вони також згадуються у роботі [21] як "безфельдшпатоїдні" сієніти, "очкові кварцові сієніти". Акцесорні мінерали цих порід представлені апатитом та карбонатом. В Проскурівському масиві встановлено карбонатні прояви у формі жил потужністю до 80 см, які пов'язані із зоною брекчування середньозернистих ійоліт-малінітів. За своїм складом ці прояви було віднесено до своєрідних порід типу апатитових сьовітів. За ізотопними даними кисню та даними рентгенолюмінесцентного аналізу рідкісноземельних активаторів Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} в апатитах, ці карбонатні прояви вважаються карбонатитоподібними породами, в той час як ізотопно-карбонати дані та підвищені співвідношення ізотопів стронцію свідчать про суттєву корову складову цих асоціацій.

За даними [11] Октябрьський масив має в своєму складі карбонатвмісні, суттєво карбонатні породи та тектонічні брекчії, які зцементовані

карбонатом. Усі ці різновиди зустрічаються серед основних, ультраосновних, лужних порід, в тому числі нефелінових сієнітів. Частіш за все карбонатні прояви пов'язані з габро та піроксенітами, які зазнали найсильніших та найглибших змін. У цьому випадку розрізняють карбонат-польовошпат-слюдисті (по габро) та карбонат-біотит-амфіболові (по піроксенітах) різновиди. Характерною рисою всіх карбонатних проявів Октябрьського масиву є наявність в них апатиту, циркону, пірохлору, які асоціюють з кальцитом. Це свідчить про те, що формування цих порід супроводжувалося апатит-рідкіснометалевою мінералізацією, що є типовою ознакою карбонатитів. Карбонатні утворення значно збагачені стронцієм, ітрієм, цирконієм, ніобієм, лантаном, церієм. Значення $\delta^{13}\text{C}$ та $\delta^{18}\text{O}$ карбонатів Октябрьського масиву відповідають типовим карбонатитам, а співвідношення $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ свідчать про глибинне джерело карбонатної речовини (табл. 1).

Кременівський масив, який входить до складу Південно-Кальчицького комплексу, представлений сієнітами, кварцовими сієнітами і гранітами. В межах масиву (зокрема в Кальчицькому кар'єрі) спостерігаються карбонатні жили та відокремлення потужністю до 0,5м., які іноді вміщують флюорит. Жили складаються з кальциту, інколи анкериту та сидериту, збагачені рідкісними землями. Варто відзначити, що в межах Південно-Кальчицького масиву відкрито унікальне Азовське рідкісноземельно-цирконієве родовище, а неподалік Анадольське родовище TR. Ці родовища, на думку деяких дослідників [22] теж пов'язані із карбонатитовим магматизмом, хоча суттєвих карбонатних проявів у їх межах поки що не виявлено.

Малотерсянський лужний масив складається головним чином із нефелінових та лужних сієнітів. В межах західного контакту масиву встановлено широкий розвиток процесів фенітизації з утворенням порід проміжного складу між вмісними гнейсо-мігматитами та лужними сієнітами. Тут також були виявлені жильні тіла карбонатних порід, які утворились на думку [23], внаслідок заміщення дайкових тіл. Геохімічними особливостями карбонатитів Малотерсянського масиву, за даними згаданих вище авторів, є збагаченість їх барієм, літієм, рубідієм, цинком, молібденом, важкими лантанідами та ітрієм в складі РЗЕ. Наші ізотопні дані теж свідчать про ендегенну природу, принаймні частини із цих утворень. Ситуація ускладнена тим, що в розрізі присутні також фрагменти явно метаморфічних кальцифірів, які за геохімічними та іншими ха-

ра характеристиками подібні до карбонатних порід приазовської серії.

Північно-західна частина Українського щита (Волинський мегаблок) також може бути перспективною на знаходження проявів карбонатитів. В 80-ті роки поблизу Коростеньського плутону (с. Березова Гать) знайдено незвичні для даного регіону лужні метасоматити егірин-альбітового складу. За даними [13] дослідження речовинного складу цих метасоматитів дозволяє розглядати їх як феніти, не відкритого ще карбонатитового комплексу. На користь цього свідчать також прояви мельтейгітів з фенітами екзоконтактового ореолу арфедсоніт-егірин-альбітового складу в районі смт Городниця, які ідентичні фенітам Березової Гаті. Окремі прожилкові тіла карбонатного складу серед цих порід мають геохімічні характеристики, близькі до карбонатитів.

Розвиток складного за своєю будовою Покрово-Киріївського масиву, пов'язаний із герцинським етапом формування Донбасу. Масив складений лужними та сублужними інтрузивними, екструзивними (дайковими) та ефузивними породами, які інтенсивно змінені калішпатизацією, альбітизацією, егіринізацією, хлоритизацією, серпентинізацією і зкварцюванням. Карбонатні утворення, які можна співставити за речовинним складом із карбонатитами, мають жило- та дайкоподібні тіла, що залягають серед метасоматично змінених порід лужного та сублужного складу. Деякі автори розрізняють магматичні та метасоматичні (рідкіснометалеві і безрудні) карбонатити, виділяють також ефузивну фацію [22]. Геохімічні дані не підтверджують карбонатитову природу цих порід, а зв'язок їх з лужними породами можна пояснити метасоматичним впливом багатих леткими компонентами лужно-базальтоїдних магм.

Кальцифіри та мармури Середнього Побужжя дуже гетерогенні не тільки за своїм складом, але і за походженням, а це давало підстави для прояву багатой геологічної фантазії щодо генетичних схем. У різні роки пропонувались метаморфічні моделі навіть з палеогеографічними реконструкціями осадових обстановок [8] і залишків бактерій [16], метасоматичні схеми шляхом перетворення ультрабазитів в кальцифіри [6] і, нарешті карбонатити [12]. Зокрема, у якості "карбонатитів" пропонувались кальцифіри і мармури Завалля [12], карбонатно-магнетитові асоціації Молдовського родовища [18,20], своєрідні карбонатні лінзи і жили із хромітом Капітанівського родовища [1], апатит-карбонатні асоціації Троянківського прояву.

Більша частина їх (хашчувато-завалівська світа бузької серії) має ранньопротерозойський вік, що визначається датуванням розгнейсованих

чарнокітоїдів (можливо ефузивів?), які залягають в одному розрізі із карбонатними породами в Завалівському графітовому кар'єрі [8]. Кальцифіри та мармури присутні тут як потужні (до 800 м) товщі у складі бузької серії. За ізотопним складом ці карбонатні породи відповідають первинноосадовим утворенням, при цьому відрізняються дуже вузькими діапазонами значень $\delta^{13}\text{C}$ та $\delta^{18}\text{O}$ (0.5 +- 0.5 ‰ та 20.5 +- 0.5 ‰ відповідно).

В той же час багато карбонатних порід, які раніше вважались складовими бузької серії, за нашими даними, є насправді метасоматичними утвореннями за рахунок карбонатизації ультрабазитів, що відбувалася, в свою чергу, за умов масового вивільнення CO_2 під час глибокого метаморфізму глинисто-карбонатних асоціацій, або пластичного переміщення карбонатних мас. Це стосується перш за все карбонатних тіл Капітанівського хромітового родовища, де вони часто містять вкрапленість хроміту за мізерних кількостей рідкісних елементів, як і ультрабазити уявного субстрату.

Карбонатно-магнетитові кальцифіри, які в деяких публікаціях останнім часом пропонуються віднести до карбонатитів, [18] - це, вірогідно, частково пластично мобілізовані переважно карбонатні маси які, як правило, не відповідають своєму первинному розташуванню, а переміщені на невеликі відстані [9]. За ізотопним складом вони наближаються до ендегенних утворень, але можна прослідкувати чітку ізотопну зональність, що в цілому відповідає метасоматичній, або вказує на домішки ендегенної складової, апріорі присутньої у метасоматизуючих розчинах.

Апатитовий прояв біля с.Троянка на Середньому Побужжі за деякими параметрами схожий на замінене апатитове родовище Селігдар на Алданському Щиті, яке багато дослідників вважали карбонатитовим. Однак дослідження В. М. Гулія та наші ізотопні дані показали повну неспроможність такого припущення, [3]. Троянківський прояв виявився повним геохімічним аналогом Селігдарського родовища, отже і для цього прояву можуть бути заперечені будь-які карбонатитові моделі.

Прояви карбонатних порід серед чарнокітів, гіперстенових та біотитових гнейсів в районі Верхнього Побужжя були виявлені в багатьох ділянках і детально описані в [21]. Особливий інтерес в контексті порівняння з карбонатитами представляють доволі потужні прояви карбонатних порід, збагачених флогопітом, поблизу с. Лукашівка. Були навіть повідомлення про наявність у них нефеліну [21], що незвично для метаморфічних кальцифірів і притаманно карбонатитам. У свій час навіть були виділені кошти на

пошуки карбонатитів у цьому районі. Детальні дослідження цих порід, включаючи наші ізотопно-геохімічні (табл.), не підтвердили ендегенну природу цих утворень і проояв був прийнятий у ДКЗ як флогопітовий. Подібну природу мають багаточисельні прояви у Верхньому Побужжі (райони Гнівани, Тиврова, Голосково, Сабарова, Жежелева, Калинівки та ін. [8]. Інколи ці карбонатні тіла розтягнуті по зонах тектонічних порушень, що справляє враження жильних або дайкоподібних форм, але ні метасоматичного впливу на вмісні породи, ні збагачення характерними мінералами чи рідкісними елементами, які вказували б на їх ендегенну природу, не виявлено.

Висновки. Таким чином, карбонатні породи, виявлені на території України, які в різний час пропонувались у якості карбонатитів, за групою визначених критеріїв можна розділити на 3 групи:

1. Масиви і прояви, що повністю відповідають критеріям і можуть бути інтерпретовані як класичні карбонатити, що відрізняються за специфічними характеристиками, зокрема, вони можуть бути збагачені або дещо збіднені спектром певних хімічних елементів, що пояснюється різними генетичними нюансами (фації глибинності, металогенічна специфіка, лужна спеціалізація і т. ін.). До них належать Чернігівський (Новополтавський) масив, Хлібодарівський прояв, жили і дайки Октябрського масиву, Петрово-Гнутівська дайка, Малотерсянський масив.
2. Прояви, що частково відповідають критеріям, оскільки мають гібридні ізотопні та інші характеристики, що пояснюється змішуван-

ням корових і мантійних джерел, накладанням вторинних структур і процесів, гіпергенний вплив та ін. Такими можна вважати карбонатні жили Проскурівського масиву, прояв Березова Гать.

3. Карбонатні товщі і прояви метаморфічних і метасоматичних асоціацій, які знаходяться серед супракрустальних порід і мають типові або змінені внаслідок тектоно-магматичної активізації відповідних блоків геолого-структурні, мінералогічні та ізотопні характеристики, які можуть набувати ознак, близьких до карбонатитових. До цієї групи можна віднести багаточисельні ксеноліти та пласти, що асоціюють із чарнокітами, ендербітами, ультраметаморфічними та метасоматичними гранітами або перешаровуються з іншими метаморфічними утвореннями: Лукашівський флогопітовий прояв, Молдовське та інші родовища залізистих кальцифірів і мармурів Середнього Побужжя та Приазов'я, Троянківський прояв апатит-вмісних кальцифірів та інші.
4. Виходячи із закономірностей розташування карбонатитових проявів, перспективними для пошуків нових родовищ можна вважати Приазовський мегаблок (продовження, коріння або відгалуження Хлібодарівської та Петрово-Гнутівської дайок, карбонатні прояви Південно-Кальчицького масиву у тому числі можливо пов'язані із рідкісноземельними Азовським та Анадольським родовищами), зона зчленування Приазовського та Середньодніпровського мегаблоків (Малотерсянський масив), та Волинський мегаблок УЩ (структура Березова Гать).

Список використаної літератури

1. Воеводін В.Н. О классификации эндогенных карбонатных пород // Отечественная геология, 2006, №6, с. 72-76.
2. Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Докембрійський карбонатитовий комплекс Приазов'я. – Киев, Наук. думка, 1981, с.227.
3. Гулий В.Н., Загнітко В.Н., Парфенова А.Я. Сравнительная характеристика карбонат-апатитовых ассоциаций Украинского и Алданского щитов // Полезные ископаемые – формирование, прогноз, ресурсы, С.-Пб., 5-8 июня 1999 г. СПбГУ. – С. 155.
4. Дубина О.В., Кривдик С.Г., Вишневський О.А. Мінералогія і петрологія карбонатитів і фенітів Хлібодарівського прояву // Мінералогічний журнал, 2024, 46 (1): 45-66 <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.01.045>
5. Ентин В. А., Гинтов О. Б., Мычак С. В., Юшин А. А. Структура Молдовского железорудного месторождения (Украинский щит) по геолого-геофизическим данным и его возможная эндогенная природа // Геофизический журнал, 2015. –Т. 37, №4, с.3-18.
6. Еришов В.А. Ультраосновные породы Украины и связанные с ними полезные ископаемые // Петрографические провинции, изверженные и метаморфические горные породы. М.: Издательство АН СССР, 1960, с. 183-193.
7. Жуков Г.В., Вархатов В.А., Сахацкий И.И. Об открытии фосфатной минерализации в Западном Приазовье // Геологический журнал, 1973, Т. 33, вып. 5, с. 144-146.
8. Загнітко В. Н., Луговая И.П. Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1989, с. 316.
9. Загнітко В.М., Гоголев К.І. Нестандартні моделі перетворення залізорудних формацій в енде- та екзогенних умовах. Матеріали конференції «Залізорудні родовища України: сучасні проблеми та перспективи розробки». – Київ, 2024 р. – С.41-45.
10. Карбонатиты. Науки о Земле. Под ред. О. Таттла, Дж. Гиттинса. М.: Мир. 1969г., 486 с.

11. Ковалев Е.М., Стрекозов С.Н., Загнитко В.Н., Луговая И.П. Карбонатные породы Октябрьского щелочного массива (Украинский щит) // Известия АН СССР, сер. геол., 1988, №7, с. 128-133.
12. Коломиец Г.Д. Новые данные о протоплатформном карбонатитовом магматизме Украинского щита // Тезисы докладов IV регионального петрографического совещания по Европейской части СССР. – Петрозав., 1987, с.44.
13. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Формационная принадлежность щелочных метасоматитов Березовой Гати // Доклады АН УССР, сер. Б, 1987, №1, с. 13-16.
14. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1990, с. 407.
15. Кривдик С.Г., Дубина О.В., Довбуш Т.І. та ін. Sr^{87}/Sr^{86} в апатитах із лужних і основних порід Українського щита // Мінералогічний журнал, 2011. – Т. 33, №3, с. 55-70.
16. Лазуренко В.И., Рябенко В.А. Хорунжий В.Я. Некоторые разновидности ископаемых водорослей из докембрийских карбонатных пород // Геологический журнал, 1977. – Т. 37, №2, с. 121-125.
17. Марченко Е.Л., Коньков Г.Г., Васенко В.И. О карбонатитовой природе Петрово-Гнутовской флюорит-карбонатной дайки Приазовья // Доклады АН УССР, сер. Б, 1980, №1, с. 24-27.
18. Поповченко С.Е., Корниенко П.К. Квалификационные признаки карбонат-ультрабазитовых массивов Украинского щита // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Геологія. Географія», 2014. Вип. № 15. – С. 2-17.
19. Самойлов В.С., Коваленко В.И. Комплексы щелочных пород и карбонатитов Монголии // Труды сов.-монг. научно-исслед. геол. экспед. Выпуск 35. – М.: Наука, 1983. – С. 152-159.
20. Усенко О.В. Еволюція складу мантіїних флюїдів у докембрії (на прикладі залізистих формацій Українського щита) // Геофізичний журнал, 2022. – № 2, Т. 44, с. 3-28. <https://doi.org/10.24028/gj.v44i2.256263>
21. Царовский И.Д., Брацлавский П.Ф. Нефелиновые породы верхнего Побужья // Доклады АН СССР, 1980. – Т. 255, №2, с. 424-427.
22. Царовский И.Д., Брацлавский П.Ф. Нефелиновые породы Днестровско-Бугского района. – Киев: Наук. думка, 1980, с. 46 (препринт АН УССР Ин-т. геохимии и физики минералов).
23. Шеремет Є.М., Кривдик С.Г., Стрекозов С.М., Дубина О.В., Сетая Л.Д. До питання щодо генезису Анадольського рідкісноземельного родовища (Україна) // Мінералогічний журнал, 2016, 38 (4): 75-85 <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.04.075>
24. Шраменко И.Ф., Стадник В.А. Осадчий В.К. Геохимия карбонатитов Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1992, с. 212.
25. Carbonatites. Genesis and Evolution. Edited by Keith Bell. London. Unwin Hyman. 1989. – P. 618.
26. Le Bas, M.J., Kellere, J., Kejie, T. et al. Carbonatite dykes at bayan Obo, inner Mongolia, China. Mineralogy and Petrology, 46, 1992. – P. 195–228. <https://doi.org/10.1007/BF01164647>

Problems of search and diagnosis of carbonatites on the territory of Ukraine

Vasyl Zahnitko

DSc (Geology and Mineralogy), Professor, Department of Geology of Mineral Deposits, Institute of Geology, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

ABSTRACT

Reliably established carbonatites on the territory of Ukraine have characteristics inherent in this class of rocks, in particular, they are enriched with a fairly wide range of rare chemical elements, the most characteristic are rare earth elements and strontium, niobium, tantalum, zirconium. In addition, they contain typomorphic minerals such as apatite, nepheline, alkaline pyroxenes and amphiboles, tantalum-niobates, rare earth carbonates, etc. isotope and geochemical data, in particular, the isotopic composition of carbon, oxygen, strontium.

Problem statement. Most of the carbonate rocks that have certain characteristics of carbonatites cannot be attributed to this class, since they do not meet the selected criteria and do not contain traces of endogenous sources. An important problem is the choice of objective criteria for diagnosing endogenous carbonatites and, on their basis, to outline promising areas for the search for new manifestations and deposits.

Unresolved aspects of the problem. The genetic position of many manifestations of carbonate rocks remains uncertain. Such objects can be considered calciphyres, marbles, skarns and apatite-containing rocks of the Middle Pobuzhzhia (carbonate associations of the Zavalovskoye graphite deposit, magnetite calcifers of the Moldovan iron ore deposit, carbonate veins with chromite of the Kapitanovskoye deposit, Troyaniv apatite manifestation) phlogopite calciphyres of the Upper Pobuzhzhia (Lukashiv manifestation), as well as numerous metamorphic carbonate manifestations of the Priazovsky and Ingulets megablocks (Marble section of the Mangussky iron ore deposit). deposits, carbonate strata of the Kuksunguri iron ore deposit, calciphyra of the Starokrymska area on the periphery of alkaline massifs, Kazanovsky manifestation, etc.)

The purpose of this article is to analyze the existing contradictory models of the genesis of carbonate-containing associations on the territory of Ukraine (mainly on the Ukrainian Shield) and to propose the most objective criteria for diagnosing true carbonatites. This will make it possible to conduct a more reasoned and effective search for these extremely important rocks from the point of view of the presence of strategic minerals in them.

Presentation of the main material. In the first place among the reliably diagnosed carbonatites, in terms of size and variety of mineralization, is the Chernihiv alkaline-ultrabasic-carbonatite massif, the carbonate associations of which are typical representatives of this group of rocks. In addition, the Khlebodarovsky manifestation, veins and dikes meet

certain criteria Oktyabrsky massif, Petrovo-Gnutivska dike, part of the carbonate rocks of the Malotersyansky massif.

Conclusions. Promising areas of the Ukrainian shield for the search for carbonatites can be considered Pryazov-sky, (continuation of the Khibodariivska dike, Yuzhno-Kalchytskyi massif), Malotersyansky massif, and some manifestations of the Volyn megablock of the Shch (Berezova Gat structure). The Anadol'skoye and Azov deposits of rare earths, where carbonate rocks have not yet been discovered, but there are geochemical and petrological prerequisites for the development of carbonatites (the existence of powerful zones of metasomatic processes of an alkaline nature, in particular phenitization, the presence of high concentrations of rare elements and accessory rare earth carbonates, etc.)

Keywords: carbonate rocks, carbonatites, isotopic composition, geochemical features, rare elements, Ukrainian Shield.

References

1. Voevodin V.N. (2006). *On the classification of endogenous carbonate rocks. Otechestvennaya Geologiya*, 6: 72-76.
2. Glevassky E.B., Kryvdik S.G. (1981). *Precambrian carbonatite complex of the Azov region. Kiev, Naukova Dumka*, 227.
3. Guliy V.N., Zahnitko V.N., Parfenova A.Ya. (1999). *Comparative characteristics of carbonate-apatite associations of the Ukrainian and Aldan shields. Minerals – formation, forecast, resources, St.-Pt., June 5-8*, 155.
4. Dubyna O.V., Kryvdik S.G., Vyshnevskiy O.A. (2024). *Mineralogy and Petrology of Carbonatites and Phenites of the Khibodarovsky Manifestation. Mineralogical journal*, 46 (1): 45-66. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.01.045>
5. Entin V.A., Gintov O.B., Mychak S.V., Yushin A.A. (2015). *Structure of the Moldovan iron ore deposit (Ukrainian shield) according to geological and geophysical data and its possible endogenous nature*. 37, 4, 3-18.
6. Ershov V.A. (1960). *Ultrabasic rocks of Ukraine and associated minerals. Petrographic provinces, igneous and metamorphic rocks. M., Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR*, 183-193.
7. Zhukov G.V., Varkhatov V.A., Sakhatsky I.I. (1973). *On the discovery of phosphate mineralization in the Western Azov region. Geological journal*, 33, 5: 144-146.
8. Zahnitko V.N., Lugovaya I.P. (1989). *Isotope geochemistry of carbonate and ferruginous-siliceous rocks of the Ukrainian Shield. Kyiv: Naukova Dumka*, 316.
9. Zahnitko V.M., Gogolev K.I. (2024). *Non-standard models of transformation of iron ore formations in endo- and exogenous conditions. Materials of the conference "Iron ore deposits of Ukraine: modern problems and prospects for development"*. Kyiv, 41-45.
10. *Carbonatites. Earth Sciences* (1969). Ed. O. Tuttle, J. Gittins. M.: Mir., 486.
11. Kovalev E.M., Strekozov S.N., Zahnitko V.N., Lugovaya I.P. (1988). *Carbonate Rocks of the Oktyabrskogo Alkaline Massif (Ukrainian Shield). Academy of Sciences of the USSR, ser. Geology*, 7, 128-133.
12. Kolomiets G.D. (1987). *New data on the protoplatform carbonatite magmatism of the Ukrainian shield. Theses of the reports of the IV regional petrographic conference on the European part of the USSR. Petrozav.*, 44.
13. Krivdik S.G., Tkachuk V.I. (1987). *Formational belonging of alkaline metasomatites of Berezovoy Gati. B*, 1, 13-16.
14. Kryvdik S.G., Tkachuk V.I. (1990). *Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian Shield. Kyiv: Naukova Dumka*, 407.
15. Kryvdik S.G., Dubyna O.V., Dovbush T.I. et al. (2011). *Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ in apatites from alkaline and basic rocks of the Ukrainian Shield. Mineralogical Journal*, 33, 3, 55-70.
16. Lazurenko V.I., Ryabenko V.A., Khorunzhiy V.Y. (1977). *Some varieties of fossil algae from Precambrian carbonatite rocks. Geological journal*, 37, 2, 121-125.
17. Marchenko E.L., Konkov G.G., Vasenko V.I. (1980). *On the carbonatite nature of the Petrovo-Gnutovskaya fluorite-carbonate dike of the Azov region. Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, ser. B*, 1, 24-27.
18. Popovchenko S.E., Kornienko P.K. (2014). *Qualification signs of carbonate-ultrabasic massifs of the Ukrainian shield. Bulletin of the Dnepropetrovsk University. Series "Geology. Geography"*, 15, 2-17.
19. Samoilov V.S., Kovalenko V.I. (1983). *Complexes of alkaline rocks and carbonatites of Mongolia. The Works of the Soviets. Scientific research*, 35. M. Nauka, 152-159.
20. Usenko O.V. (2022). *Evolution of the composition of mantle fluids in the Precambrian (on the example of ferruginous formations of the Ukrainian shield). Geophysical Journal*, 2, 44, 3-28 <https://doi.org/10.24028/gi.v44i2.256263>
21. Tsarovskiy I.D., Bratslavskiy P.F. *Nepheline breeds of the upper Pobuzhya. Doc. Academy of Sciences of the USSR*, 1980, T 255, No. 2, pp. 424-427.
22. Tsarovskiy I.D., Bratslavskiy P.F. (1980). *Nepheline breeds of the Dniester-Bug district. Kyiv: Naukova Dumka*, 46 (preprint of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Institute of Geochemistry and Physics of Minerals).
23. Sheremet E.M., Kryvdik S.G., Strekozov S.M., Dubyna O.V., Setaya L.D. (2016). *On the Genesis of the Anadol Rare Earth Deposit (Ukraine). Mineralogical Journal*, 38 (4): 75-85 <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.04.075>
24. Shramenko I.F., Stadnik V.A., Osadchiy V.K. (1992). *Geochemistry of Carbonatites of the Ukrainian Shield. Kyiv: Naukova Dumka*, 212.
25. *Carbonatites. Genesis and Evolution* (1990). Edited by Keith Bell. London. Unwin Hyman, 630.
26. Le Bas, M.J., Kellere, J., Kejie, T. et al. (1992). *Carbonatite dykes at bayan Obo, inner Mongolia, China. Mineralogy and Petrology*, 46, 195–228. <https://doi.org/10.1007/BF01164647>