

# ПОТЕНЦИАЛ СТРАТЕГИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ ПОЛЯРНОЙ СИБИРИ (РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ И РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТАЛЛЫ)

Когарко Л.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена  
Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.*

*Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) Vernadsky Institute.*

*119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19.*

*kogarko@geokhi.ru*

*Поступила в редакцию*

*Принята к печати*

Щелочной и карбонатитовый магматизм обладает самым высоким потенциалом в отношении стратегических металлов таких как редкие земли и радиоактивные элементы. Суперкрупные редкоземельные месторождения России, Бразилии и Китая связаны с ультраосновными-щелочно-карбонатитовыми формациями. Весь международный рынок редких земель контролируется исключительно месторождениями карбонатитов. Россия занимает второе место в мире по запасам РЗМ после Китая. В связи с резким расширением использования редких земель в изготовлении катализаторов, используемых для производства бензина из сырой нефти, постоянных магнитов, применяемых в оборонной промышленности и ветряных турбинах (экологически чистая энергия), а также в ряде других инновационных отраслях промышленности, цены на РЗЭ последние пять лет выросли в десятки раз. Распоряжением Правительства РФ от 16 января 1996 г. N 50-р РМЗ отнесены к стратегическим видам минерального сырья. В январе 2013 года Правительство Российской федерации утвердило Государственную программу производства редких земель.

Из всех магматических формаций щелочной и карбонатитовый магматизм характеризуется самыми высокими концентрациями радиоактивных элементов. Большое число эндогенных месторождений урана и тория связано с породами повышенной щелочности. В связи с распадом Советского Союза Россия потеряла ценнейшие источники радиоактивного сырья и в настоящее время в России отмечается острая необходимость в радиоактивных металлах.

Вследствие этого возникает задача - проведение детальных работ по оценке перспективности карбонатитовых комплексов и щелочных пород России на редкоземельное и радиоактивное сырье с целью расширения Российского резерва стратегических металлов. Россия занимает первое место по распространенности щелочных пород и карбонатитов, большинство из самых крупных расположены в Российской Арктике.

Целью настоящей работы является исследование геохимии редкоземельных и радиоактивных металлов в щелочных породах и карбонатитах крупнейшего в мире ультраосновного-щелочного Гулинского комплекса Маймеча-Котуйской провинции (Полярная Сибирь).

Гулинский массив занимает территорию между реками Котуй и Маймеча и расположен на границе Сибирской платформы и Хатангского прогиба. Массив имеет овальную форму 35х45 км и включает породы массива, перекрытые четвертичными отложениями, с учетом перекрытых пород массив занимает площадь - 1500-1600 км<sup>2</sup> [1]. Согласно геофизическим данным массив имеет практически вертикальные контакты и, по-видимому, трубообразную форму [1]. Вмещающими породами массива

являются щелочные эффузивы, включающие потоки меймечитов. Гулинский массив также как и другие ультраосновные – щелочные массивы провинции формировался в несколько фаз (таблица 1).

Таблица 1. Интрузивные фазы Гулинского комплекса

Фаза интрузии	Субфаза	Порода
7	4	Доломитовые карбонатиты
	3	Мелкозернистые кальцитовые карбонатиты
	2	Крупнозернистые кальцитовые карбонатиты
	1	Фоскориты и рудные фоскориты
6		Граниты
5	2	Микрошонкиниты
	1	Агпаитовые сиениты, кварцевые сиениты
4		Ййолиты и ййолит-пегматиты
3	3	Якупирангиты и мельтейгиты
	2	Нефелиниты и оливиновые нефелиниты, нефелиновые пикриты, слюдяные пироксеновые пикриты
	1	Мельтегиты, малиньиты, шонкиниты
2		Мелелитовые породы
1	2	Рудные пироксениты (косъвиты), оливиновые пироксениты, перидотиты
	1	Дуниты

Наиболее распространенными породами массива являются дуниты, которые занимают около 60% площади и ультраосновные щелочные породы – около 30% массива. Все остальные разновидности, включая мелелитолиты, ййолиты, щелочные сиениты и карбонатиты составляют только 10% площади массива. Как мы отмечали (данные Егорова [2]) более нескольких сотен кв км дунитов находится под осадочным чехлом.

#### **Геохимия редкоземельных металлов в карбонатитах Гулинского комплекса**

Геохимия редкоземельных элементов в магматических системах определяется рядом факторов - близостью ионных радиусов редких земель ( $0,8-0,97\text{\AA}$ ) к кальцию ( $\text{Ca}^{2+}$  -  $1,04\text{\AA}$ ), урану ( $\text{U}^{4+}$  -  $0,89\text{\AA}$ ), торью ( $\text{Th}^{4+}$  -  $0,95\text{\AA}$ ), цирконью ( $\text{Zr}^{4+}$  -  $0,82\text{\AA}$ ) и ярко выраженными литофильными свойствами, определившими преимущественную их связь с кислородом в минеральных фазах и расплавах с преобладающим ионным типом связи и способностью европия, иттербия и церия менять валентность в зависимости от величины потенциала кислорода. Размеры ионных радиусов редкоземельных элементов постепенно уменьшаются от La до Lu в результате "лантаноидного сжатия", вызванного заполнением внутренней электронной оболочки с сохранением строения внешнего электронного слоя, это вызывает возможность фракционирования РМЗ. Выделяют группу легких редких земель (La - Tb, более крупных) и тяжелых

редкоземельных элементов (Dy - Lu, обладающих ионными радиусами меньшего размера) или «иттровую группу».

В настоящее время накоплен значительный материал по геохимии редких земель в различных базальтах и гранитах, значительно меньше информации по закономерностям распределения этих элементов в ультраосновных и щелочных комплексах.

Первые данные по геохимии РЗМ в отдельных породах Маймеча-Котуйской провинции приведены в работах Егорова [2,3] Когарко и др. [4], Ланда [5], Мамаевой [6].

В настоящей работе впервые приводятся данные по геохимии редкоземельных элементов в карбонатитах Гулинского массива (Полярная Сибирь), особое внимание уделяется закономерностям распределения РЗМ в различных фазах карбонатитового комплекса.

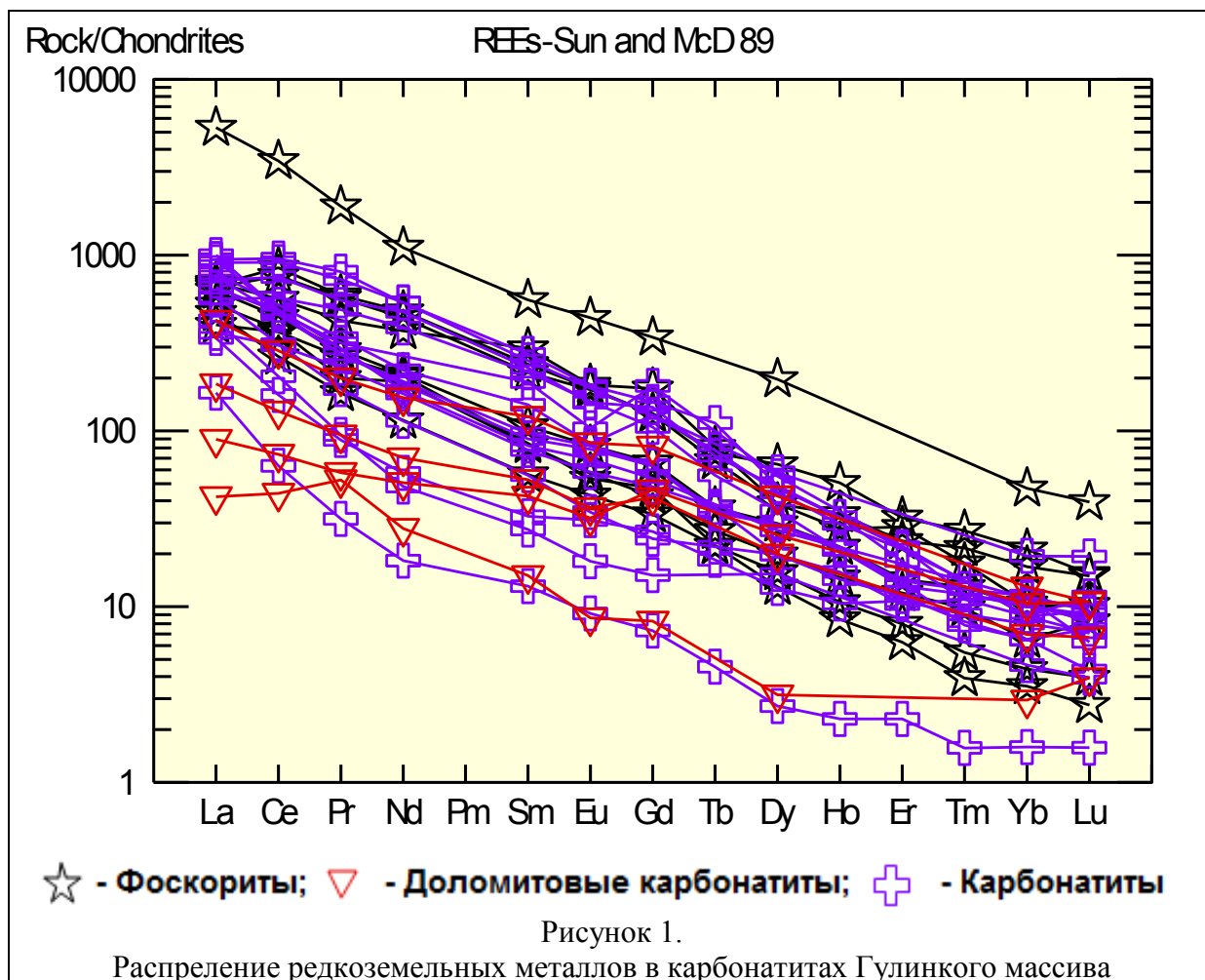
Анализы редких земель и радиоактивных металлов были выполнены методом ICPMS, масспектрометр – Finnigan Element, использовались международные стандарты BE-N, IF-G. Распределение редкоземельных элементов в минералах было исследовано с помощью микрозонда CAMECA 100 и лазерной абляции in situ. Всего было проанализировано около 50 образцов карбонатитов Гулинского массива. На РЗМ. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Распределение редкоземельных металлов в карбонатитах Гулинского массива

Название	Номер образца	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
фоскорит	85-102	155,8	465,7	54,2	206,1	32,9	10,0	25,9	2,8	16,4	2,9	5,3	0,7	3,6	0,4
	85-128	123,9	231,8	19,0	89,0	12,7	3,3	8,7	1,0	5,0	0,8	2,0	0,3	1,1	0,2
	85-110	111,3	162,1	15,6	53,7	8,7	2,5	6,9	0,8	4,0	0,6	1,3	0,1	0,7	0,1
	85-106	160,2	518,3	56,0	223,4	36,7	10,1	25,6	2,5	9,8	1,9	3,9	0,6	2,9	0,4
	157	148,8	272,8	27,4	98,3	16,3	4,8	13,6	1,4	7,6	1,2	2,4	0,3	1,7	0,3
	158	95,0	224,0	25,0	96,0	13,0	3,1	9,7	0,8	3,3	0,5	1,0	0,1	0,6	0,1
	85-106	164,5	345,0	40,4	173,0	45,1	10,6	35,8	3,0	9,8	1,6	4,7	0,5	1,8	0,2
	85-134	1260,0	2100,0	180,0	515,0	85,0	25,5	100,0	-	50,0	-	-	-	8,0	1,0
	среднее	277,4	540,0	52,2	181,8	31,3	8,7	28,3	1,8	13,5	1,4	2,9	0,4	2,5	0,3
	124k	224,2	584,9	76,4	250,0	41,9	10,5	30,0	4,1	12,4	1,8	3,0	0,3	1,9	0,2
	85-124	170,0	459,0	52,5	222,0	35,0	8,4	28,0	2,7	12,1		3,6	0,3	1,7	0,2
карбонатит	160	39,0	38,7	3,0	8,5	2,0	0,5	1,5	0,2	0,7	0,1	0,4	0,0	0,3	0,0
	163	101,0	125,0	9,0	22,5	4,2	1,1	3,1	-	3,9	-	-	-	0,8	0,1
	109K	179,0	281,1	25,9	89,1	14,8	4,8	13,1	1,3	7,4	1,2	2,2	0,3	1,8	0,2
	107k	137,2	190,6	16,4	53,2	8,6	2,0	5,0	0,8	5,0	0,9	1,7	0,3	1,5	0,2
	161k	224,4	290,5	26,0	85,7	13,8	4,6	13,0	1,3	7,5	1,2	2,3	0,3	2,0	0,2
	161	237,0	300,0	28,0	79,0	12,6	4,0	11,0	-	6,9	-	-	-	1,9	0,3
	105K	85,5	187,9	21,7	76,0	11,9	3,4	9,9	1,4	5,0	0,8	1,9	0,2	1,1	0,2
	100	80,0	98,0	8,4	26,9	5,0	1,8	5,5	0,7	3,2	0,6	1,8	0,2	1,4	0,2
	104k	133,6	349,5	46,4	181,0	33,0	8,5	21,6	2,1	8,9	1,2	2,3	0,2	1,1	0,1
	104	155,0	290,0	30,0		29,0	6,0	37,0	-	14,0	-	-	-	1,5	0,2
		215,3	557,3	69,1	251,0	38,5	10,1	25,2	2,9	11,4	1,7	3,5	0,4	1,5	0,3
	125	246,0	480,0	50,0	190,0	46,0	7,7	45,0	-	37,0	-	-	-	13,5	0,2
	85-124ф	187,0	319,0	32,0	103,3	21,5	4,9	25,2	-	14,7	-	-	-	3,3	0,5
	среднее	161,0	303,4	33,0	117,0	21,2	5,2	18,3	1,7	10,0	1,1	2,3	0,3	2,3	0,21
Доломитовые карбонатиты	126	10,0	27,0	5,0	13,0	2,3	0,5	1,7	-	0,8	-	-	-	0,5	0,1
	119	101,0	175,0	19,0	72,0	18,5	5,0	16,8	-	10,8	-	-	-	2,2	0,3
	127	21,2	45,0	5,5	23,7	6,5	1,9	9,5	-	6,5	-	-	-	1,8	0,3
	121	43,9	79,3	9,0	32,8	8,1	2,1	8,6	-	5,1	-	-	-	1,2	0,2
	среднее	44,0	82,0	10,0	35,0	9,0	2,4	9,0	-	6,0	-	-	-	1,4	0,2

### **Распределение редких земель в породах Гулинской интрузии**

Проведенные нами исследования по распределению РЗМ в карбонатитах Гулинского массива показали значительное накопление этих элементов по сравнению с породами других формаций. Исследования геохимии редкоземельных элементов в горных породах различных регионов показали, что эти элементы значительно накапливаются в процессах магматической дифференциации [7]. Высокие содержания РЗМ в щелочных породах, как остаточных продуктах дифференциации, отмечались Герасимовским и др. [8], Wedepohl [7] и во многих других работах. Аналогичная закономерность установлена нами для глубоко дифференцированных пород Гулинского массива – карбонатитовый комплекс формировавшийся на поздних стадиях эволюции Гулинской магматической системы в значительной степени обогащен РЗМ. (Таблица 2). В то же время. Необходимо заметить, что в процессе дифференциации карбонатитового комплекса Гулинского массива отмечается падение концентраций редких земель от ранних фоскоритов к поздним доломитовым разностям. Средние концентрации редкоземельных элементов для различных типов пород принимались как среднеарифметические величины проанализированных образцов. Характерной особенностью распределения РЗМ в карбонатитах Гулинского массива является значительная вариация концентраций. В особенности это характерно для фоскоритов, в которых содержания редких земель колеблются иногда более чем на порядок. Такие же вариации были отмечены в ряде работ по геохимии РЗМ в карбонатитах [9,10]. Следует отметить, что значительные вариации в содержаниях редкоземельных элементов скорее всего связаны с процессами кумуляции минералов в карбонатитовом комплексе. Низкая вязкость карбонатитового расплава несомненно определяла активное действие конвекции, которая в свою очередь приводила к возникновению микро и макро расслоенности в магматическом очаге и аккумуляции минералов-концентраторов РЗМ в различных зонах карбонатитовой интрузии. Наиболее обогащенными редкими землями являются фоскориты, содержания суммы РЗМ в которых иногда приближаются к 0.43%. В этих породах содержания редких земель достигают экономически значимых. Среднее содержание РЗМ для фоскоритов и кальцитовых карбонатитов определить сложно в связи с большими колебаниями этих величин. Мы принимаем 0.1% суммы РЗМ в фоскоритах и 0.06% для кальцитовых карбонатитах. Эти величины близки к содержаниям суммы редких земель в кальцитовых карбонатитах Палаборы, Кайзерштуля, Фена, несколько ниже по сравнению с карбонатитами массивов Ока, Хибин и выше чем в карбонатитах Ковдора, Якупиранги, Альне и Сокле [11,10]. Интересно, что в самых поздних породах карбонатитового комплекса - доломитовых карбонатитах содержания редких земель в Гулинском массиве падают до 0.02%. Относительно низкие содержания редкоземельных элементов в доломитовых карбонатитах связаны с активным фракционированием этих элементов в перовскитах, пироклорах и апатитах - главных минералах-концентраторах редких земель в более ранних породах. Эти минералы в больших количествах выделяются в наиболее ранних карбонатитах фоскоритового ряда. В целом ряде карбонатитовых комплексов (Хибин, Саланлатви и др. [11]) отмечается значительное накопление РЗМ в самых поздних доломитовых и анкеритовых карбонатитах. По-видимому такая геохимическая эволюция карбонатитовых систем связана с гидротермальным активным перераспределением РЗМ на позднем этапе формирования карбонатитов.



Полученные нами изотопные данные по главным типам пород Гулинского массива [12] показали, что источниками ультраосновного - щелочного магматизма этого региона является деплетированная мантия (DMM). Концентрации, например лантана, в среднем составе карбонатитов в 780 раз превышают эту величину в деплетированной мантии а в некоторых фоскоритах свыше 6000. Таким образом карбонатиты Маймеча-Котуйской провинции (Полярная Сибирь) являются замечательным примером огромного концентрирования редких земель. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении щелочных комплексов Кольского полуострова, источники которых также представляют собой деплетированный мантийный субстрат. [13] Степень концентрирования редких земель в некоторых карбонатитах Хибинского массива достигает 5000-6000 раз.

Все редкие земли обладают схожими химическими свойствами и во многих геологических процессах ведут себя как единый элемент, занимая аналогичную позицию в кристаллических структурах минералов. Уменьшение размеров ионных радиусов редких земель в ряду La-Lu вызывает рост величин коэффициентов распределения этих элементов в некоторых минеральных фазах – например в группе гранатов.

Вариации физико-химических условий природных магматических и постмагматических систем приводят к фракционированию редкоземельных элементов, разделению легких и тяжелых редких земель, в том числе в присутствии флюидной фазы [14]. Снижение окислительно-восстановительного потенциала приводит к восстановлению европия до двухвалентного состояния, что обуславливает

значительное фракционирование европия при замещении кальция [9]. Другой причиной разделения редких земель в природе может быть значительная разница в величинах коэффициентов распределения отдельных редких земель. Так плагиоклазы избирательно накапливают европий, в следствии чего в процессах фракционирования плагиоклаза в последующих дифференциатах на спектрах редких земель появляется европиевый минимум а в породах, содержащих плагиоклазовые куммуляты европиевый максимум – так называемый плагиоклазовый эффект.

Фундаментальной особенностью распределения редкоземельных элементов в карбонатитах Гулинского массива, как и в большинстве щелочных пород-преобладание легких редких земель над тяжелыми (Рис 1). Отношения  $La/Yb(N)$  и  $La/Sm(N)$ , нормализованное по составу примитивной мантии всегда значительно выше единицы. Это связано, прежде всего, с глубинным характером щелочного магматизма. Генерация магм повышенной щелочности происходит при частичном плавлении глубинного гранат-содержащего мантийного субстрата. Коэффициенты распределения тяжелых редких земель в гранатах значительно выше по сравнению с легкими редкоземельными элементами [15], и вследствие этого в выплавляемых расплавах накапливаются легкие редкие земли. Другим механизмом может быть мантийный метасоматоз, в результате которого в зоны магмаобразования происходит подток расплав-флюидов значительно обогащенных легкими РЗМ так как эти расплавы сами являются продуктами очень малых степеней плавления глубинного мантийного материала. Отношения  $La/Yb(N)$  и  $La/Sm(N)$  как мера обогащения легкими редкими землями заметно варьирует в карбонатитах Гулинского массива. В фоскоритах и карбонатитах Гулинского массива  $La/Yb(N)$  и  $La/Sm(N)$  отношения варьируют от 12 до 106 и 2 и 12 (в среднем 73 и 5 соответственно) и несколько ниже величин для карбонатитов Кольской провинции (в среднем 102) [16,17,18]. По нашим данным в доломитовых карбонатитах Гулинского комплекса  $La/Yb(N)$  и  $La/Sm(N)$  отношения заметно падают по сравнению с более ранними кальцитовыми карбонатитами и фоскоритами (в среднем 21 и 5).

В целом тенденция к падению отношения  $La/Yb(N)$  в процессе эволюции карбонатитовой магматической системы от фоскоритов к доломитовым карбонатитам связана с фракционированием минералов, концентрирующих легкие редкие земли в значительных количествах.

Таким образом проведенная экспертная оценка потенциала редкоземельных металлов (РМЗ) крупнейшего в мире карбонатитового комплекса Гулинского массива (Полярная Сибирь) позволила выделить наиболее перспективные породы-фоскориты, содержащие до 0.43% суммы РЗМ. Установлено заметное преобладание легких РМЗ над тяжелыми – что связано, прежде всего, с глубинным характером щелочного магматизма и присутствием граната в рестите при частичном плавлении мантии.

### **Особенности распределения радиоактивных элементов в породах Гулинского комплекса**

Уран и торий являются несовместимыми литофильными элементами, обладают чрезвычайно низкими коэффициентами распределения в главных породообразующих минералах и в следствии этого накапливаются в остаточных продуктах кристаллизационной дифференциации. Благодаря сильным литофильным свойствам, радиоактивные элементы (U, Th) образуют соединения в природе только с кислородом с преобладающим ионным типом связи. Ионный радиус тория, который в эндогенных процессах является четырехвалентным ( $Th^{4+}$ -0,95А) близок к редким землям (0,8-0,97А), урану ( $U^{4+}$ -0,89А), цирконию ( $Zr^{4+}$ -0,82А), кальцию ( $Ca^{2+}$ -1,04А). Уран в эндогенных условиях может быть четырехвалентным и шестивалентным в зависимости

от окислительно-восстановительного потенциала минералообразующей среды и легко образует кислородные комплексы типа уранил ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup>.

Исследования геохимии урана и тория в горных породах различных регионов показали, что эти элементы значительно накапливаются в процессах магматической дифференциации [8]. Высокие содержания радиоактивных элементов в щелочных породах отмечались Ферсманом [19], Ведеполем [7] и во многих других работах. Аналогичная закономерность установлена нами для глубоко дифференцированных пород Гулинского массива. Результаты анализов представлены в таблице 3. Средние содержания радиоактивных элементов для различных типов пород принимались как среднеарифметические величины.

Характерной особенностью распределения радиоактивных элементов в породах Гулинского массива является значительная вариация концентраций. В особенности это характерно для урана, содержания которого в дунитах и косьвитах колеблются иногда более чем на 2 порядка. Следует отметить, что высокомагнезиальные магмы, приближающиеся к первичным составам-меймечиты, пикриты и оливиновые меланефелиниты обладают более постоянными содержаниями радиоактивных элементов. От более ранних пород – дунитов и косьвитов к наиболее поздним карбонатитам отмечается значительный рост концентраций урана и тория (от  $0.04 \times 10^{-4}\%$  U и  $0.12 \times 10^{-4}\%$  Th в дунитах до средних значений  $39 \times 10^{-4}\%$  U и  $209 \times 10^{-4}\%$  Th в фоскоритах. Интересно, что в самых поздних породах массива-доломитовых карбонатитах содержания урана и тория падают до  $0.84 \times 10^{-4}\%$  U и  $10.4 \times 10^{-4}\%$  Th. Относительно низкие содержания радиоактивных элементов в доломитовых карбонатитах связаны с активным фракционированием этих элементов в перовскитах, пироклорах и кальцитритах. Эти минералы в больших количествах выделяются в наиболее ранних карбонатитах фоскоритового ряда. Сиениты, кварцевые сиениты и граниты Гулинского массива согласно нашим данным по изотопии Sr, Nd, Pb представляют собой мобилизованный коровой материал [20], в следствии этого концентрации радиоактивных элементов в этих породах не связаны с процессами эволюции Гулинской магматической системы, а отражают процессы коровой дифференциации. В отличие от сиенитов и кварцевых сиенитов агпайтовые нефелиновые сиениты Гулинского массива согласно нашим изотопным материалам имеют мантийные источники аналогичные меймечитам, пикритам, оливиновым меланефелинитам, их производным и карбонатитам. Агпайтовые нефелиновые сиениты характеризуются очень высокими концентрациями радиоактивных элементов, близких к экономически значимым (U-36.07  $\times 10^{-4}\%$ , Th-134.9  $\times 10^{-4}\%$ ). Концентрации урана и тория в этих породах более чем в два раза превышают содержания радиоактивных элементов в агпайтовых нефелиновых сиенитах суперкрупного редкометального Ловозерского месторождения (Кольский полуостров). Таким образом наиболее богатыми радиоактивными элементами породами Гулинского комплекса являются поздние дифференциаты - фоскориты и пересыщенные щелочами нефелиновые сиениты. Накопление радиоактивных элементов в процессе магматической дифференциации Гулинского комплекса хорошо иллюстрируется отрицательной зависимостью концентраций урана и тория от магнезиальности пород. Содержание магния, как правило, характеризует степень дифференцированности магматической системы, которая контролируется фракционированием оливина и пироксена.



Таблица 3. Средние содержания радиоактивных элементов в породах Гулинского комплекса  $\times 10^{-4} \%$

	U		Th	Th/U
Дуниты	0,04		0,12	3,04
Перидотиты	0,22		0,99	3,36
Оливиниты	0,83		2,73	3,68
Косьвиты	0,36		1,61	3,88
Меймечиты	0,58		2,27	3,97
Пикриты	1,50		5,58	3,90
Мелелитовые породы	1,52		7,93	5,58
Ийолиты	3,38		4,86	3,47
Малиньиты	4,48		17,86	4,72
Сиениты	1,10		2,78	2,48
Агпаит-нефелиновый сиенит	36,07		134,90	3,74
Карбонатиты:	Фоскориты	29,08	209,14	14,65
	Севиты	25,98	82,55	8,01
	Доломиты	0,84	10,4	12,61
Граниты	2,00		3,40	1,61

Несмотря на близость химических свойств урана и тория отмечается фракционирование этих элементов в эндогенных процессах в особенности при переходе урана в шестивалентное состояние. Отношение Th/U представляет собой меру совместимости этих элементов. В процессах частичного плавления мантии это отношение обычно соответствует хондритовому (3.82) как в выплавленных расплавах, так и в реститах. Высокомагнезиальные недифференцированные магмы Гулинского комплекса – меймечиты, пикриты, оливиновые меланефелиниты также имеют отношения Th/U близкие к хондритовому, несмотря на определенные вариации (таблица 3). В процессе магматической дифференциации отношение Th/U увеличивается, в мелелитовых породах ( $Th/U=4.95$ ) и особенно в карбонатитовом комплексе в фоскоритах Th/U отношение возрастает до 14.65 и в самых поздних – доломитовых карбонатитах до 12.61. Несомненно рост отношения Th/U отражает фракционную кристаллизацию минералов, характеризующихся различными величинами коэффициентов распределения для урана и тория, причем эти минералы должны концентрировать повышенные количества радиоактивных элементов чтобы заметно повлиять на отношение Th/U в породах. К таким минеральным фазам по-видимому можно отнести апатит, который концентрирует радиоактивные элементы в количествах до сотен грамм на тонну и согласно большой базе данным [6] некоторые апатиты концентрируют уран в значительно большей степени по сравнению с торием. Надо заметить, что до сих пор данные по коэффициентам распределения урана и тория в апатитах весьма противоречивы.

Отношение Th/U в сиенитах и гранитах, представляющих коровой материал,



заметно ниже хондритового и величин, характерных для пород Гулинского массива ( $\text{Th}/\text{U} = 2.48$  в сиенитах и  $1.61$  в гранитах). Содержания тория в коровых породах Гулинского комплекса близки к величинам, выведенным Рудник и др. [21] для земной коры в целом ( $\text{Th} = 5,6 \times 10^{-4}\%$ ), однако концентрации урана в гранитах Гулинского массива заметно выше. По данным Рудник и Гао. [21] содержание урана в усредненной континентальной земной коре составляет  $1.3 \times 10^{-4}\%$ . Можно предположить, что несколько повышенные содержания урана в сиенитах и гранитах Гулинского массива связаны с привнесом легкоподвижного урана из Гулинской магматической системы.

Установленная нами закономерность роста отношения  $\text{Th}/\text{U}$  в процессе магматической дифференциации Гулинского комплекса возможно также связана с потерей урана в процессах дегазации поднимающихся щелочных магм - прежде всего потери углекислоты и воды, так как уран образует подвижные комплексы типа  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , которые легко мигрируют во вмещающие коровые породы.

### **Распределение радиоактивных элементов в минералах Гулинского массива**

Использование лазерной абляции *in situ* дало возможность оценить концентрации радиоактивных элементов в главных породообразующих и ряде акцессорных минералов (таблица 4.). Содержания радиоактивных элементов в породообразующих минералах - оливинах, пироксенах, слюдах, мелилитах, шпинелях, титаномагнетитах и карбонатах — очень низкие, десятые и сотые грамм на тонну. В эгиринах из агпайтовых нефелиновых сиенитов содержания урана и тория заметно выше:  $\text{Th} — 1.7—1.23 \times 10^{-4}\%$ ,  $\text{U} — 1.5—0.73 \times 10^{-4}\%$ . По всей вероятности, радиоактивные элементы входят в породообразующие минералы на место кальция и титана. Необходимость компенсировать заряды значительно ограничивает подобные изоморфные замещения. Существенно более высокие концентрации радиоактивных элементов установлены в апатитах из карбонатитов. В щелочных породах в апатитах радиоактивные элементы, по-видимому, замещают кальций и редкие земли с одновременным замещением кальция на натрий. Например, в одном образце апатита из фоскорита концентрация урана составляет  $377 \times 10^{-4}\%$  и тория  $537 \times 10^{-4}\%$ .

Необходимо отметить, что содержания радиоактивных элементов в апатитах значительно варьируют даже в пределах одной и той же породы. В ряде зерен апатита из фоскорита концентрации радиоактивных элементов резко падают до  $0.88 \times 10^{-4}\%$   $\text{Th}$  и  $1.01 \times 10^{-4}\%$   $\text{U}$ . Все исследованные апатиты карбонатитового комплекса Гулинского массива характеризуются очень низкими отношениями  $\text{Th}/\text{U}$ , варьирующими от  $0.08$  до  $1.42$ . Преобладающее фракционирование урана апатитом, по всей вероятности, также способствовало повышению отношения  $\text{Th}/\text{U}$  в конечных продуктах магматической дифференциации Гулинского комплекса. В ранних карбонатитах Гулинского комплекса появляется кальцитрит, концентрирующий радиоактивные элементы в большей степени по сравнению с породообразующими минералами и апатитом. В кальцитрите радиоактивные элементы могут занимать место титана или циркония. Согласно нашим данным, содержания тория в кальцитрите из фоскорита Гулинского массива составляют  $0.11\%$ , а урана  $0.28\%$ . В работе [21] для кальцитрита из карбонатитов даются следующие концентрации: для  $\text{U} — 389$  г/т, для  $\text{Th} — 0.26$  г/т. Довольно высокие содержания радиоактивных элементов отмечаются в бадделеитах из карбонатитов:  $\text{Th} —$  сотни грамм на тонну и  $\text{U} —$  тысячи грамм на тонну. В бадделеите уран и торий замещают цирконий. Одним из основных минералов-концентраторов радиоактивных элементов в породах Гулинского массива является перовскит, который появлялся на ранних этапах эволюции в высокомагнезиальных первичных магмах Гулинского комплекса — оливиновых меланефелинитах и продолжал кристаллизоваться вплоть до самых поздних стадий магматической

Таблица 4. Содержание радиоактивных элементов в минералах Гулинского массива  
 $\times 10^{-4}\%$

<b>Оливин</b>		<b>min</b>	<b>max</b>
дунит			
	Th	0,19	0,25
	U	0,17	0,17
козьвит			
	Th	0,002	0,005
	U	0,002	0,004
мельтейгит			
	Th	0,004	0,005
	U	0,003	0,004
карбонатит			
	Th	0,002	0,006
	U	0,003	0,230
<b>Пироксен</b>		<b>min</b>	<b>max</b>
дунит			
	Th	0,08	0,13
	U	0,01	0,03
козьвит			
	Th	0,03	0,07
	U	0,005	0,017
мельтейгит			
	Th	0,024	0,34
	U	0,002	0,075
карбонатит			
	Th	0,08	0,18
	U	0,017	0,61
мелилитолит			
	Th	0,002	0,005
	U	0,002	0,003
малиньит			
	Th	0,010	1,140
	U	0,010	0,120
ийолит			
	Th	1,350	1,650
	U	0,350	0,599
сиенит			
	Th	0,005	0,226
	U	0,003	0,509
агпаит.нефелин.сиенит			
	Th	0,016	1,700
	U	0,019	1,550

<b>Апатит</b>		<b>min</b>	<b>max</b>
фоскорит			
	Th	0,96	537
	U	1	377
карбонатит			
	Th	0,015	1,56
	U	0,003	13,400
<b>Мелелит</b>		<b>min</b>	<b>max</b>
мелелитолит			
	Th	0,003	0,004
	U	0,001	0,002
карбонатит			
	Th	0,001	0,005
	U	0,001	0,004
<b>Слюда</b>		<b>min</b>	<b>max</b>
дунит			
	Th		0,006
	U		0,004
мельтегит			
	Th	0,005	76
	U	0,003	33
<b>Кальцит</b>		<b>min</b>	<b>max</b>
карбонатит			
	Th	2,64	15,9
	U	0,03	0,19
<b>Монтичеллит</b>		<b>min</b>	<b>max</b>
карбонатит			
	Th	0,001	0,005
	U	0,001	0,004
<b>Перовскит</b>			
нефелиниты и карбонатиты			
	Th	557	13600
	U	118	300
<b>Пирохлор</b>			
карбонатиты			
	Th	119300	164200
	U	3200	29600

дифференциации в карбонатитах. В перовскитах радиоактивные элементы замещают кальций и титан, в этой позиции находятся также редкие земли, ниобий, тантал и цирконий. Содержание тория в перовскитах некоторых нефелинитов достигает 1.36%, а



пироклора значительно шире на ранних этапах дифференциации по сравнению с Черниговским комплексом.

В отличие от Гулинского массива отношение Th/U в породах Черниговского комплекса в большинстве случаев ниже единицы – то есть для пород Украины отмечается ярко выраженная урановая специализация. В мантийном субстрате Черниговского массива, представленном глубинными ксенолитами, отношение Th/U также заметно ниже хондритового – 0.23. Отсюда следует, что если Черниговский комплекс имел мантийные источники, как большинство карбонатитов мира, то исходный мантийный материал должен был иметь урановую специализацию. Урановая специализация пород Украины – очень интересный факт, который может быть связан с рядом причин. Проявления протерозойского щелочного магматизма Украины связаны с консолидацией суперконтинента Колумбия (1.6–1.9 млрд лет) [25]. В свете современных идей концепции глобальной тектоники плит формирование суперконтинентов сопряжено с проявлениями крупномасштабных процессов погружения субдукционного материала в мантию. Палеорекострукции развития Украинского щита в протерозое [26,27] свидетельствуют о развитии крупной зоны субдукции, с которой связан комплекс щелочных пород Восточной Украины, включающий Черниговский массив. При дегазации погружающейся плиты может происходить активное фракционирование радиоактивных элементов в равновесиях с участием флюидной фазы.

Экспериментальные исследования [28] показали, что в углекислотном флюиде растворимость урана на порядок выше по сравнению с торием. Развитие карбонатитового магматизма в протерозойском щелочном комплексе Украины говорит о высокой активности углекислоты в процессах генерации щелочных пород.

Другим механизмом, вызвавшим фракционирование урана и тория, может быть частичное плавление мантии в условиях различных глубин. Отношение коэффициентов распределения урана в гранате к пироксену составляет 0.3, а для тория эта величина 0.07. Это значит, что гранат предпочтительно концентрирует уран, а клинопироксен – торий. Отсюда следует, что частичное плавление мантии в условиях больших глубин (гранатсодержащий мантийный материал) будет приводить к формированию расплавов с высоким отношением Th/U, а в условиях малоглубинного плавления отношение Th/U будет понижено. Необходимо отметить, что эффект фракционирования редких элементов значительно зависит от степени плавления субстрата и реализуется только при очень малых степенях плавления. С ростом интенсивности плавления отношение Th/U будет приближаться к хондритовому. Можно сделать вывод о том, что щелочные магмы Полярной Сибири, связанные с Сибирским суперплюмом, формировались на больших глубинах по сравнению с щелочно-карбонатным комплексом Украины. Более глубинный характер щелочного магматизма Маймеча-Котуйской провинции подтверждается развитием супервысокомагнезиальных высокотемпературных расплавов меймечитового состава [29].

### **Заключение**

Установлены фундаментальные закономерности распределения редкоземельных и радиоактивных металлов в карбонатитах и во всех разновидностях щелочных пород крупнейшего в мире ультраосновного-щелочного Гулинского комплекса (Полярная Сибирь). Проведена экспертная оценка потенциала редкоземельных и радиоактивных металлов. Выделены наиболее перспективные породы-фоскориты, содержащие до 0.43% суммы РЗМ и до 123 г/т U, 477 г/т Th, а также агпайтовые нефелиновые сиениты (36 г/т U и 135 г/т Th). Показано заметное преобладание легких РМЗ над тяжелыми – отношение Ce/Lu варьирует от 167 до 3650. Установлена ториевая специализация

карбонатитов Гули. Отношение Th/U превышает хондритовое 12.6-14.6. Основное количество радиоактивных элементов заключено в редкометальных акцессорных минералах – перовските, пирохлоре, кальцитите и апатитите.

Интересная особенность геохимии щелочных и карбонатитовых пород Гулинского комплекса заключается в максимальной обогащенности фоскоритов и редкоземельными элементами и радиоактивными металлами. Фоскориты являются комплексным и весьма перспективным сырьем на РЗМ, уран и торий. Очень интенсивное фракционирование радиоактивных элементов в пирохлорах и перовскитах а также сравнительная легкость извлечения этих минералов из фоскоритов определяет высокую ценность этого типа пород в Полярной Сибири.

В отличие от щелочных пород Полярной Сибири, характеризующихся ториевой специализацией, щелочно-карбонатитовый комплекс Черниговского массива отличается преобладанием урана над торием. По всей вероятности, это различие связано с особенностями геодинамического режима формирования этих комплексов.

Щелочной магматизм Маймеча-Котуйской провинции является частью Сибирского суперплюма, в то время как проявление щелочного магматизма Украинского щита сопряжено с консолидацией суперконтинента Колумбия (1.6–1.9 млрд лет) [25] и крупномасштабными процессами погружения субдукционного материала в мантию. Другим механизмом, вызвавшим фракционирование урана и тория, может быть частичное плавление мантии в условиях различных глубин.

Более глубинный характер щелочного магматизма Полярной Сибири по сравнению с Украиной подтверждается проявлением супервысокомагнезиальных высокотемпературных пород меймечитового состава [29].

### Литература

1. N.T. Arndt, C. Chauvel, V. Fedorenko, G. Czamanske. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1998, **133**, 297–313.
2. Л.С. Егоров. *Л.: Недра*, 1991. 260.
3. Л.Г. Гишинская, Л.С. Егоров. *Геохимия АН СССР*, 1984, **12**, 1858-1866.
4. Л.Н. Когарко, П. Саддаби, П. Воткинс. *Геохимия*, М.: Наука, 1997, **2**, 1-6.
5. Э.А. Ланда, СМ. Ляпунов, Б.А. Марковский. *Доклады Академии наук СССР*, 1983, **272**(2), 462-464.
6. Е.И. Мамаева. *ЗВМО*, 2006, **6**, 54-58.
7. К.Н. Wedepohl. *Springer, Berlin*, 1969-1978. 468.
8. В.И. Герасимовский, В.П. Волков, Л.Н. Когарко, А.И. Поляков, Т.В. Сапрыкина, Б.А. Балашов. *Издательство "Наука"*, 1966, 396.
9. M. Aigner-Torres, J. Blundy, P. Ulmer, T. Pettke. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, **153**, 647–667.
10. I. Hornig-Kjarsgaard. *Journal of Petrology*, 1998, **39**(11,12), 2105–2121.
11. A.N. Zaitsev, C.T. Williams, T.E. Jeffries, S. Strekopytov, J. Moutte, O.V. Ivashchenkova, J. Spratt, S.V. Petrov, F.Wall, R. Seltmann, A.P. Borozdin. *Ore Geology Reviews*, 2014, **61**, 204–225.
12. Л.Н. Когарко, М. Хендерсон, К. Фоланд. *Доклады Академии наук*, 1999, **364**(1), 88-90.
13. U. Kramm, L.N. Kogarko. *Lithos*, 1994, **32**, 225-242.
14. M. Bau. *Chemical Geology*, 1991, **93**(3–4), 219–230.
15. R. Dasgupta, M. M. Hirschmann, W.F. McDonough, M. Spiegelman, A.C. Withers. *Chemical Geology*, 2009, **262**, 57–77.

16. A. A. Arzamastsev, L. V. Arzamastseva, F. Bea, P. Montero. *Petrology*, 2009, **17**(1), 51–78.
17. H. Downes, E. Balaganskaya, A. Beard, R. Liferovitch and D. Demaiffe. *Lithos, EUROCARB Issue*, 2005, **85**, 48-75.
18. E.A. Dunworth & K. Bell. *J. Petrol*, 2001, **42**, 377-405.
19. А.Е. Ферсман. *Изв. АН СССР, ОМЕМ*, 1935, **10**, 1419-1424.
20. L.N. Kogarko, R.E. Zartman. *Mineralogy and Petrology*, 2007, **89**(1-2), 113-132.
21. R. Rudnik, S. Gao. *Treatise on geochemistry*, 2003, **3**(3.01), 1-56.
22. T. Williams, L. Kogarko. *Geochemistry International*, 1996, **34**, 433–440.
23. F.Y. Wu, Y.H. Yang, R. Mitchell, F. Bellatreccia, Q.L. Li, Z.H. Zhao. *Chemical Geology*, 2010, **277**, 178-195.
24. B.C. Jago and J. Gittins. *S. Afr. J. Geol*, 1993, **96**(3), 149–159.
25. R.D. Nance, J.B. Murphy, and M. Santosh. *Gondwana Research*, 2014, **25**(1), 4-29.
26. Л.П. Зоненшайн, М.И. Кузьмин, В.М. Моралев. *М.: Недра*, 1976, 231.
27. Е.М. Шеремет, С.Н. Кулик, С.Г. Кривдик и др. *УкрНИИМ. Донецк: «Ноулидж» (Донецкое отд.)*, 2011, 285.
28. H. Kerppler, P.J. Wyllie. *Nature*, 1990, **348**, 531 – 533.
29. А.В. Соболев, С.В. Соболев, Д.В. Кузьмин, К.Н. Малич, А.Г. Петрунин. *Геология и геофизика*, 2009, **50**(12), 1293-1334.