

## ГЕОХІМІЯ Nb і Ta В МАГМАТИЧНИХ ПОРОДАХ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

С.Г. Кривдік<sup>1</sup>

E-mail: kryvdik@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

О.В. Дубина<sup>1,2</sup>

E-mail: dubyna\_a@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України,  
03142, просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
Навчально-науковий інститут «Інститут геології»,  
03022, вул. Васильківська, 90 м. Київ, Україна

Зроблено спробу узагальнити геохімічні дані щодо концентрації Nb і Ta у найпоширеніших типах магматичних порід Українського щита (УЩ). У гранітоїдах нормального ряду і більшості сублужних різновидів концентрація Nb і Ta визначена на рівні верхньокорових значень і нижча прийнятого кларку для кислих порід. У більш диференційованих гранітах групи рапаківі концентрації досягають кларкових, або й перевищують їх (до 35 ppm). Для високодиференційованих лужних і лужнопольовошпатових гранітів (пержанських, кам'яноогільських, руськополянських) властиві високі концентрації Nb (до 800, 120 і 370 ppm відповідно). Середні породи нормального ряду є найгірше геохімічно дослідженими і характеризуються низькою концентрацією Nb, Ta. Практично усі габроді нормального ряду УЩ, а також метаморфзовані основні породи із зеленокамяних структур мають дуже низьку концентрацію Nb і Ta (два і більше порядки) порівняно з часто цитованим у літературі значеннями кларку О.П. Виноградова для основних порід (20 ppm Nb і 0,48 ppm Ta). На цьому фоні основні породи анортозит-рапаківігранітних плутонів мають підвищену концентрацію Nb і Ta, проте і в них рівень концентрації цих елементів рідко або й не досягає значень, типових для сублужних і лужних базальтів континентальних рифтів. У різних за складом лужних породах УЩ спостерігається регіональна неоднорідність у розподілі Nb і Ta: в Приазов'ї ці породи характеризуються типовими високими концентраціями, тоді як у західній частині УЩ вміст цих елементів вкрай низький. Високим вмістом цих елементів вирізняються і кімберліти із Приазовського і Кіровоградського районів УЩ. Автори наводять деякі міркування та припущення про залежність геохімічних особливостей докембрійських магматичних порід Українського щита від геодинамічних умов їх формування.

**Ключові слова:** рідкісні елементи, ніобій, тантал, магматичні породи, Український щит.

**Вступ.** Ніобій і тантал є найбільш індикативною парою рідкісних несумісних елементів, які, як вважає багато дослідників, чутливо реагують на умови генерації магматичних розплавів (мінеральний склад субстрату, інтенсивність плавлення, *PT*-умови генерації розплаву) та способи їх диференціації (кристалізаційне фракціонування, ліквіація). Згідно з експериментальними дослідженнями, в силікатних системах за умов низького та помірного тиску ці елементи мають тенденцію концентруватись у більш меланократових

(базитових) лікватах порівняно з лейкократовими (трахітовими, фолітовими, гранітними) [59]. Водночас у процесі кристалізаційного фракціонування концентрація цих елементів зростає в кінцевих (залишкових, лейкократових) диференціатах.

Складнішим є розподіл цих елементів у силікатно-карбонатних системах (карбонатитові комплекси). Відомо, що зародження карбонатитового розплаву у верхньомантіїних умовах супроводжується збагаченням на *HFSE*, *LREE* та *LILE* [50]. Подальша ж

диференціація таких суттєво карбонатних або силікатно-карбонатних розплавів може спричиняти суттєве фракціонування рідкісних елементів, залежно від умов і механізму диференціації розплавів. Стосовно умов диференціації вказується, що характер розподілу Nb і Ta в силікатно-карбонатних системах значною мірою залежить від тиску [44], а також вмісту води [58]. Щодо механізму кристалізації, то найімовірнішими для такого типу розплавів вважають кристалізаційну диференціацію і ліквідаційні процеси (або їх комбінацію), що також зумовлює різні тренди накопичення елементів, особливо *HFSE* і *REE*. Карбонатитові розплави із залишковими порціями розплаву, за аналогією із залишковими розплавами у силікатних системах, що кристалізуються за механізмом кристалізаційної диференціації, збагачуються несумісними елементами-домішками. Але за широкого розвитку ліквідаційних процесів у силікатно-карбонатних системах більшість мікроелементів (особливо *HFSE*) концентруються переважно у силікатному розплаві [52, 57, 60].

Крім того, концентрація Nb і Ta (разом з Ti) є індикатором геодинамічних обстановок формування (рифтогенез, субдукція) однотипних розплавів (підкритів, базальтів, трахіандезитів, трахітів, андезитів, лампроїтів) [28, 56]. Платформні рифтогенні породи характеризуються підвищеним або й високим вмістом Nb і Ta (а також Ti), тоді як в подібних (однотипних) субдукційних (у т. ч. островодужних) породах наявні негативні геохімічні аномалії цих елементів.

Відомо про різне концентрування Nb і Ta залежно від лужності і кислотності розплавів. У переважній більшості лужних порід формуються власне ніобієві родовища, тоді як ніобій-танталові або суттєво танталові властиві гранітним пегматитам плюмазитового типу.

Зрештою, всі значні і великі родовища Nb і Ta так чи інакше генетично пов'язані з високодиференційованими лужними породами (нефелінові сієніти та пов'язані з ними лужні пегматити), карбонатитами і лужними метасоматитами (альбітитами), що їх супроводжують, або ж лужними та рідкіснометалевими гранітами чи гранітними пегматитами.

Проте геохімічні та петрологічні дослідження різноманітних порід Українського щита

(УЩ) показали, що розподіл і концентрація Nb і Ta в них є ще складнішими і не завжди узгоджуються (а часто є незрозумілими і нез'ясованими) з зазначеними вище ніби установленними положеннями про геохімічні закономірності розподілу цих елементів у природі.

**Мета роботи.** Узагальнення опублікованих, а також отриманих останніми роками авторами, геохімічних даних щодо концентрації Nb і Ta в магматичних породах УЩ з метою перегляду деяких петрологічних висновків і міркувань стосовно умов генерації, кристалізації та концентрування цих елементів у різних за складом породах.

**Методи досліджень.** Переважно це узагальнення аналітичних даних із літературних джерел і результатів авторських досліджень. Принагідно зауважимо, що результати останніх геохімічних досліджень виконані переважно методом *ICP MS* (у сертифікованих лабораторіях Канади, Естонії, Росії), тоді як в попередніх публікаціях найчастіше наведені концентрації переважно Nb і тільки частково Ta. Останній, через мізерні концентрації, не фіксує спектральний і ненадійно визначає хімічний аналіз (через т. зв. танталові муки).

**Кларки і концентрування Nb і Ta в магматичних породах УЩ. Гранітоїди.** Різноманітні гранітоїди нормального і сублужного рядів (включаючи їхні пегматоїдні різновиди, пегматити та апліти, чарнокітоїди, а також граніто-гнейси та мігматити) є найпоширенішими магматичними породами УЩ, серед яких розміщуються в підпорядкованому об'ємі інші магматичні (ультраосновні, основні, середні) та метаморфічні (параметаморфічні) породи (сланці, кварцити, глиноземисті гнейси, кальцифіри тощо). Незначне поширення мають також лужні граніти та їхні дайкові аналоги (грорудити). Геохімічні особливості цих гранітоїдів та концентрації Nb і частково Ta наведено в кількох монографіях [16, 17, 35] та дисертаційних роботах [30, 42]. Згідно з опублікованими в згаданій та іншій літературі даними, всі без винятку граніти нормального ряду і значна частина або переважна більшість сублужних гранітів характеризуються доволі низькою концентрацією Nb 4–7 ppm (рідше 11–15), тоді як Ta не перевищує 1 ppm, що узгоджується із середньою концентрацією (8 ppm Nb і 0,7 ppm Ta) цих елементів у континентальній корі [54]. Лише в деяких сублуж-

них різновидах гранітів вміст Nb наближається до кларка за О.П. Виноградовим (1962) — 20 ppm Nb, або дещо перевищує його (таблиця). Наприклад, у Коростенських гранітах фіксується 20—37 Nb і 1,1—2,1 ppm Ta [30, 42]. Тому, ймовірно, кларкові значення (~20 ppm Nb) розраховувалися як середнє для всіх кислих магматичних порід, включаючи лужні граніти та їхні ефузивні аналоги.

Такий або й нижчий вміст Nb (0,5—8 ppm) і Ta (<0,1—2,0 ppm) характерний для чарнокітоїдів УЩ. При цьому концентрація цих елементів вища в більш меланократових чарнокітоїдах і ксенолітах кристалосланців у них (8,24 Nb і 1,7 Ta), що пояснювалося відсутністю генетичного зв'язку чарнокітоїдів гранітного складу і кристалосланців [13].

Низький вміст Nb і Ta спостерігається як у суттєво плагіоклазових (плагіогранітоїдах), так і в двопольовошпатових гранітах типу житомирських та кіровоградських (таблиця) [42].

Схоже на те, що в межах УЩ кларкові концентрації Nb в гранітоїдах, включаючи і їхні лужні різновиди, значно нижчі за 20 ppm — на рівні середньої концентрації у верхній корі [54]. Хоча в лужних і лужнопольовошпатових (типу кам'яногогільських, руськополянських, лізниківських) гранітах і грорудитах вміст Nb може досягати 200—500 ppm, а Ta, за поодинокими визначеннями, не перевищує 10 ppm (рідко згадується 0,01 % Ta) (таблиця), проте незначне поширення масивів таких гранітів не може значно підвищити (до 20 ppm) кларк Nb для кислих порід УЩ.

Як згадано вище, вміст Ta в переважній більшості гранітоїдів, геохімічна характеристика яких викладена у цитованих вище публікаціях, зокрема [16], не визначений. До того ж, літературні дані свідчать про значні розбіжності (або й суперечливі дані) щодо концентрації Nb і Ta в одних і тих самих (однойменних) гранітах. Наприклад, в анadolьських гранітах, за даними [16], середній вміст Nb становить 12 ppm (Ta не визначено), тоді як в інших роботах [3] для цих гранітів вказані значення Nb 7,7 і Ta 1,15 ppm, а [35] наведено ще вищі — 36—98 ppm Nb, 2—9 ppm Ta. Такі самі, або вищі концентрації Nb і Ta (46—114 і 1,2—9,0 ppm, відповідно), за даними [35], наведено і для салтичанських гранітів, а згідно з [16] у цих гранітах середній вміст Nb становить 30 ppm (інтервал коливань 0—50 ppm).

Схоже, що останнє значення є ймовірнішим, враховуючи і те, що в цих гранітах проаналізовано такі характерні Nb-Ta-вмісні мінерали як сфен (883 ppm Nb і 208 ppm Ta) та ільменіт (997 ppm Nb і 295 ppm Ta). Як показують розрахунки балансу Nb і Ta, виходячи зі складу та кількості цих мінералів, їх недостатньо для досягнення такого високого вмісту Nb і Ta в салтичанських (і, очевидно, анadolьських) гранітах за відсутності в цих породах інших мінералів-концентраторів.

Ці розбіжності, як вказано вище, свідчать про ненадійність багатьох результатів попередніх аналітичних визначень вмісту Nb і Ta в більшості порід УЩ. Значні або й великі розбіжності щодо концентрації Nb є в порівнюваних монографіях і щодо інших типів гранітів (наприклад, іскринські граніти — 3 і 20 ppm Nb відповідно, граніти рапаківі Коростенського і Корсунь-Новомиргородського плутонів — від 5 до 52 ppm Nb). Більше того, порівняння результатів аналізів із різних порід (граніти, монзоніти, лужні породи), виконаних методами *XRF* і *ICP MS*, дає змогу виявити істотну різницю (в 2—3, інколи в 4 рази) за концентрацією Nb. При цьому частіше спостерігається зниження вмісту Nb за даними *XRF*, хоча траплялись і зворотні співвідношення (в породах з низькою концентрацією Nb).

Прийнято вважати, що за відсутності власних мінералів головними концентраторами Nb і Ta в гранітоїдах є сфен, рутил та ільменіт, частково ці елементи входять до складу фемічних мінералів (біотити, амфіболи).

Водночас головними мінералами Nb і Ta в лужних та лужнопольовошпатових гранітах є мінерали групи колумбіту-танталіту та пірохлору, рідше трапляються ешиніт і Nb-рутил. Другорядними мінералами з підвищеним вмістом цих елементів можуть бути сфен та ільменіт. Переважно це суттєво ніобієві різновиди цих мінералів, хоча в мінералах групи пірохлору з пержанських гранітів вміст  $Ta_2O_5$  може досягати 15—20 %, а в колумбітах — до 10 % [7], в колумбітах із гранітів кам'яногогільського комплексу — до 32 %  $Ta_2O_5$ . Разом з іншими петрохімічними та мінералогічними особливостями, така закономірність щодо накопичення Ta і зменшення Nb/Ta відношення у згаданих породах узгоджуються зі зменшенням цього відношення із зростанням ступеня фракціонування

Концентрація (ppm) Nb і Ta в магматичних породах Українського щита

Номер з/п	Порода, масив, комплекс	К-ть аналізів	Nb		К-ть аналізів	Ta		К-ть аналізів	Nb/Ta		Джерело
			Інтервал	Середнє		Інтервал	Середнє		Інтервал	Середнє	
<i>Породи кислого складу</i>											
1	Чарнокітоїди і діорит-граносієніти	8	<0,5–11	5,9	8	0,1–1,0	—	8	8–32	15	Авторські дані
2	Тоналіт і діорит	3	—	3	—	—	—	—	—	—	[16]
3	Граніт обіточненського к-су	9	—	6	—	—	—	—	—	—	[16]
4	Плагіограніти Середньопридніпровського метаблоку	2	3,0–4,5	—	2	0,29–0,53	—	2	8,5–10,3	—	[2]
5	Плагіограніти, Сорокинська ЗКС	4	2,2–7,8	5,07	4	0,2–1,7	0,57	4	6,7–11,3	10	[3]
6	Плагіограніти та гранодіорити, Буляйпільська ЗКС	8	<1–8,7	3,9	8	<0,1–0,59	0,26	8	10–20,9	15	[3]
7	Гранітоїди житомирського та шереметівського к-сів	2	17–23	20	2	1,8–2,0	1,9	8	9,4–11,5	10,5	[42]
8	Граніти бистрівського типу	2	7–9	8	—	0,6–1,2	0,9	—	7,5–11,7	9,6	[42]
9	Граніти коростишевські	6	8	—	—	—	—	—	—	—	[16]
10	Плагіограніт (р. Тетерів, с. Леніно)	1	4	—	1	0,3	—	1	13	—	[42]
11	Мігматит	1	3	—	1	0,4	—	1	7,5	—	[42]
12	Гранітоїди осницького комплексу	4	13–21	18	4	0,8–1,3	1,1	4	12–23	17	[42]
13	Граніти мокромосковські	20	—	17	—	—	—	—	—	—	[16]
14	Граніти токівський	13	—	21	—	—	—	—	—	—	[16]
15	Граніт ортизовий салтичанський	11	10–50	30	—	—	—	—	—	—	[16]
16	Граніт анадольський	1	7,7	—	—	1,15	—	—	6,7	—	[3]
17	Граніт коростенський	10	21–35	—	10	1,1–1,7	1,6	10	12–22	18	[42]
18	Граніт лізниківський	2	—	52	2	—	2,8	2	—	18,6	[16, 35]
19	Граніти рідкісметалеві (з Li-слюдами)	2	22–46	32	2	4,1–6,1	5,1	2	5,4–7,5	6,5	[42]
20	Граніти пержанські	40	140–250	—	40	9–19	—	40	4,8–19	—	[35]
21	Граніт рибекітовий (Пержанський р-н, св. 21с)	1	123	—	—	8	—	—	15,3	—	Авторські дані
22	Горудити піроксенові	6	120–1218	486	—	—	15,0	—	—	16,2	[25]
23	Горудити амфіболові	9	112–140	121	—	—	5,7	—	—	15,44	[25]
24	Граніти Корсунь-Новомиргородського плутону	22	10–40	21,4	—	—	—	—	—	—	[16, 35]
25	Граніти руськополянські	7	184–369	—	—	—	—	—	—	—	[18]
26	Граніти кам'яномогильські	38	94–410	—	38	13–198	—	38	1,3–22	—	[35]

Номер з/п	Порода, масив, комплекс	К—ть аналізів	Nb		К—ть аналізів	Ta		К—ть аналізів	Nb/Ta		Джерело	
			Інтервал	Середнє		Інтервал	Середнє		Інтервал	Середнє		
27	Граніти катеринівські	24	71—199	—	24	9—28	—	24	4,1—18,8	—	[35]	
28	Граніти стародубівські	10	130—410	182	—	—	—	—	—	—	[16]	
29	Пегматити лігіві та Шполянсько-Ташлицького р-ну	—	—	0,02%	—	—	0,015%	—	—	—	[10]	
<i>Породи середнього складу</i>												
30	Діорити осницького к-су	1	10	—	1	0,3	—	1	33	—	[42]	
31	Діорити осницького к-су	7	5—13	8	—	—	—	—	—	—	[16]	
32	Діорит і кварцовий діорит обігочненського к-су	8	—	8	—	—	—	—	—	—	[16]	
33	Мікродіорит-порфір (діл. Роздільне — Новоласта)	3	6,7—7,3	6,9	3	0,3—0,4	0,4	3	17—22	19	[36]	
34	Габромонзоніти, монзоніти і мікромонзоніти Коростенського плутону (с. Буки, Пенізевичі)	3	27—29	28	3	—	1,2	3	22—24	23	[30, 42]	
35	Монзоніт букинського комплексу	1	12,7	—	—	—	—	—	—	—	[42]	
36	Сієніт епринівий (с. Гута Потіївка, Коростенський плутон)	1	—	30	—	—	1,9	1	—	16	Авторські дані	
37	Сієніт епринівий (с. Тернівка, Корсунь-Новомиргородський плутон)	4	5—40	18,7	—	—	—	—	—	—	Авторські дані	
38	Сієніти Давидківського масиву	6	35—90	55	—	—	—	—	—	—	Авторські дані	
39	Сієніти Яструбешького масиву	11	60—640	236	5	4,3—19	13	5	13—26	22	[15]	
40	Сієніти Південно-Кальчицького масиву	2	47—75	61	2	2,3—3,3	2,8	—	—	—	[15]	
41	Сієніти рудні Азовського родовища	2	35—42	39	2	3,7—4,7	4,2	2	7—11	9	Авторські дані	
42	Сієніти кварцові біотитові Азовського родовища, які перекривають рудні сієніти	—	—	0,05%	—	—	—	—	—	—	Приазовська КГРП	
43	Сієніти лужні Малотерсянського масиву	4	60—174	108	4	3,2—10,7	6,4	4	16—19	18	Авторські дані	
44	Сієніти і пуласкіти Октябрського масиву	2	62—72	67	2	3,6—4,7	4,2	2	15—17	16	[15], авторські дані	
45	Сієніти Великоківського масиву	2	58—124	91	2	2,5—4,4	3,5	2	23—28	26	[15], авторські дані	

№	Назва породи	1	—	38	—	—	2,5	1	—	15	Авторські дані
46	Сієніти Чернігівсько карбонатитового комплексу	1	—	38	—	—	2,5	1	—	15	Авторські дані
47	Нордмаркіт із сфеном, там же	1	—	548	—	—	67	1	—	8,2	Авторські дані
<i>Породи основного складу</i>											
48	Габро амфіболізоване, метагабро осницького комплексу (догратітні базити)	4	2–15	6	4	0,1–0,9	0,3	4	15–20	18	[42]
49	Габроїди Прутівського і Каменського інтрузивів	35	1–6	2,57	8	0,1–0,5	0,27	4	4–15	9,7	[42]
50	Габро Малотерсянського масиву	1	4,4	—	1	0,3	—	1	15	—	Авторські дані
51	Габроїди головної аноксидованої фази Коростенського плутону	11	2–10	6,6	—	—	—	—	—	—	[42]
52	Аноксидити та габро-аноксидити головних фаз вкорінення Коростенського плутону	6	4,1–7,2	6,0	6	0,3–0,4	0,35	6	14–21	17,2	[30]
53	Габро титаноносні Коростенського плутону	2	9,5–13,1	11,3	2	0,6–0,84	0,72	2	15,6–15,8	15,7	[30, 42]
54	Дайкові породи Коростенського плутону	13	11,7–42,1	21	10	0,6–2,2	1,1	10	17–21	19	[42]
55	Габро-діабази, Звідзаль-Заліська дайка	3	—	10,2	3	—	0,6	3	—	17	[42]
56	Габро Давидківського масиву	29	5–35	19,8	—	—	—	—	—	—	Авторські дані
57	Габро Федорівської інтрузії	4	4,75–9,12	7,41	4	0,16–0,69	0,50	4	13–30	18	[42]
58	Троктоліти Стремигородської інтрузії	4	15–21	18	2	1,0–1,1	1,05	2	15–19	17	[42], авторські дані
59	Плагіоперидотит Тишівської інтрузії (11,06 % TiO <sub>2</sub> )	1	—	26	1	—	1,7	1	—	15	[42]
60	Габро і мафіти рудні Південно-Кальницького масиву	2	15,6–23,8	20	2	0,9–1,2	1,1	2	17–20	19	Авторські дані
61	Кіровоградський мегаблок: дайки толеїтів дайки сублужних ультрамафітів	5 2	4,9–6,5 36,6–37,9	5,47 37,3	5 2	0,47–0,67 2,4–2,6	0,55 2,5	5 2	7–11 14–16	10 15	[8]
<i>Породи сублужного і лужного складу</i>											
62	Габро ендоконтактове Октябрського масиву	1	47	—	1	2,7	—	1	17	—	Авторські дані
63	Габро олівінові центральної частини, там само	1	23,8	—	1	1,2	—	1	20	—	Авторські дані

Номер з/п	Порода, масив, комплекс	К—ть аналізів	Nb		К—ть аналізів	Ta		К—ть аналізів	Nb/Ta		Джерело
			Інтервал	Середнє		Інтервал	Середнє		Інтервал	Середнє	
64	Анкараміти, сублужні базальти, трахібазальти зони зчленування УЩ і складчастого Дондасу	—	46—120	—	—	3,5—6,8	—	—	—	—	[9]
65	Есексит, масив Зірка (Приазов'я)	1	—	16,3	1	—	2,3	1	—	7	Авторські дані
66	Есексит, Приморський масив	1	—	26,1	1	—	1,5	1	—	17	Авторські дані
67	Піроксеніт, Покрово-Київський масив	1	—	38	1	—	3,1	1	—	12	Авторські дані
68	Габро меланократове, там саме	1	—	33,4	1	—	2,3	1	—	15	Авторські дані
69	Якупірангіт-мельтейгітова серія, інтрузії Північно-Західного мегаблоку	13	3,5—12,5	7,0	13	0,1—0,7	0,34	13	16,8—35	22,33	[4, 26, 37]
70	Якупірангіт-йолітова серія масивів Дністровсько-Бузького мегаблоку	22	2—65	15,3	2	0,3—0,9	—	2	16,7—19,3	—	Авторські дані
71	Лужний піроксеніт, Чернігівський масив	1	—	51,8	1	—	2,40	1	—	21,6	Авторські дані
72	Включення (кумуляти) ультраосновного складу в карбонатах Чернігівського масиву	13	330—3017	1118	2	14,3—16,2	15,3	2	55—145	99,8	Авторські дані
73	Включення (кумулят) слюдистого перидотиту в карбонатах Чернігівського масиву	1	573	—	1	3,3	—	1	174	—	Авторські дані
74	Малініт, Покрово-Київський масив	1	—	289,6	1	—	14,1	1	—	21	Авторські дані
75	Ювіт, Покрово-Київський масив	1	—	209,5	1	—	2,1	1	—	100	Авторські дані
76	Малінітоподібні породи, Покрово-Київський масив	10	—	530	—	—	—	—	—	—	[5]
77	Йоліт, Чернігівський масив	1	—	71,2	1	—	0,70	1	—	101,7	Авторські дані
78	Нефеліновий сієніт, Покрово-Київський масив	4	—	300	—	—	—	—	—	—	[5]
79	Нефеліновий сієніт, Чернігівський комплекс	15	85—1034	484	3	44—262	—	3	3,9—10,5	8,3	Авторські дані
80	Сієніт фельдшпатодіний, масив Зірка (Приазов'я)	1	—	67,8	1	—	5,3	1	—	13	Авторські дані
81	Нефелінові сієніти Дністровсько-Бузького мегаблоку	17	5—55	20,4	2	0,6—0,7	—	2	34,3—51,3	—	Авторські дані

<i>Карбонати і зв'язані з ними альбіти</i>											
82	Карбонати Чернігівського масиву: сьовіти (Px-Phl Ca-карбонати) альвікіти (Ol-Px-Phl Ca-карбонати) бейфоріти (Ol-Phl Ca-Dol-карбонати)	23	80—3260	890	5	2,1—59,2	21,9	5	6—666	179	авторські дані, [12]
		9	10—475	131	3	0,36—10,2	5,69	3	5,5—38,6	16,6	
		38	15—1555	500	7	0,41—76,6	19,47	7	7,2—600	124	
83	Карбонатит жильний Хлібодарівського кар'єру	1	—	38,7	1	—	0,1	1	—	387	[12]
84	Карбонатит жильний Октябрського масиву	1	—	164	1	—	8	1	—	20,6	[12]
85	Альбіт Чернігівського масиву	1	—	1594	1	—	84,3	1	—	18,9	Авторські дані
86	Альбіт Дмитрівський кар'єр	2	350—537	—	2	18—28	—	2	19—20	20	[47]
<i>Кімберліти</i>											
87	Кімберліти Кіровоградського району	16	59—385	233	16	2,8—17,5	12,3	16	15—22	20	[20]
88	Кімберліти Приазов'я	3	122—219	177	3	4,3—10,6	7,8	3	21—28	24	[43]

*Примітка:* прочерк — дані відсутні або не наводяться у літературних джерелах.

плюмазитових гранітів і ріолітів [53]. Як наслідок, залишкові порції найбільш диференційованих і низькотемпературних розплавів, представлені Li-F-гранітами із низькою лужністю, можуть накопичувати Ta і Nb до їх рівня насичення, забезпечуючи умови кристалізації мінералів-концентраторів безпосередньо із силікатного розплаву. Ймовірно, що цей ефект може підсилюватися і на етапі постмагматичних перетворень у високо- або середньотемпературних умовах, за яких підвищується мобільність Nb у флюїдній фазі порівняно із Ta [1, 49].

Високотанталові мінерали виявлено також у пегматитах і апогранітоїдних метасоматитах Шполянсько-Ташлицької ділянки [10]: до 76 % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в танталіті і тапіоліті та 49 % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в мікроліті. Судячи з асоціації породоутворювальних мінералів та наявності силіманіту, гранату та мусковіту, рудоносні апогранітоїдні метасоматити та літєві пегматити можна розглядати як висоглиноземистий (плюмазитовий) тип порід, для яких більш характерним є підвищений вміст Ta відносно Nb (в літєвих пегматитах Станкуватського родовища — Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,015, а Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,02 % [10]). Вважають, що плюмазитові породи формуються за умов підвищеної кислотності, це також сприяє фракціонуванню Nb і Ta зі зниженням Nb/Ta. Високотанталові колумбіти характерні і для альбіт-мікроклінових гранітів (квальмітів, за О.В. Зінченком зі співавторами) Лугінського масиву [19]. Досить високий вміст Ta відносно Nb (6,1 і 46,1 ppm відповідно) виявлено і в мікроклін-альбітових гранітах Коростенського плутону (сс. Гранітне, Андріївка) [30]. Пегматити т. зв. альбітового типу з доволі високим вмістом Ta (200—655 ppm) згадано в Приазов'ї, центральній і північно-західній частинах УЩ, а також у грейзенах, тобто глиноземистих породах (62—762 ppm Ta) [35].

У агаїтових гранітах (грорудитах) наявні тільки низькотанталові ніобати (виявлено ешиніт та Nb-рутил) [46]. В пегматитах доволі часто трапляються і Nb-Ta-мінерали, проте геохімія Nb і Ta у цих породах вивчена недостатньо. Як відомо, виділяють т. зв. керамічні (безрудні) та рідкіснометалеві пегматити. Схоже на те, що рідкіснометалеві пегматити генетично пов'язані зі спеціалізованими на Nb і Ta гранітами. Висловлено припущення [35] і про зв'язок приазовських пегматитів

із салтичанськими гранітами, в яких також фіксується підвищений вміст Nb і Ta.

Крім того, судячи із небагатьох аналізів *ICP MS* деяких пегматитів та аплітів, в цих породах вміст Nb і Ta може бути значно нижчим (або вкрай низьким) за вміст у вмісних породах. Наприклад, пегматоїдний граніт, що перетинає ендербіт (м. Гайворон, Побужжя) характеризується нижчим вмістом (ppm) Nb (2,6) і Ta (0,1) порівняно з ендербітами і чарнокітами Nb (2,7–7,2) і Ta (0,2–0,4). Ще нижчий вміст Nb (0,5) і Ta (0,1) в апліті цього району, а також в апліті (Nb—1,0, Ta—0,1) з північно-західної частини УЩ (дані С.М. Цимбала). У таких аплітах також дуже низький вміст Zr і REE, тобто головних елементів-домішок гранітів.

Український низький вміст Nb (1 ppm) зафіксовано і в жильних гранітах Коростенського плутону [16]. В останній роботі наведено також інші результати аналізування аплітів із низьким вмістом Nb.

*Діорити та андезити.* Геохімія цих порід у межах УЩ, особливо стосовно Nb і Ta, досліджена недостатньо: будь-які достовірні дані з цього питання в опублікованій літературі відсутні. До того ж, типові діорити в УЩ поширені обмежено і характерні лише для двох комплексів — обіточненського і осницького, також змінені (слабо метаморфізовані) андезити згадано в зеленокам'яних структурах Середнього Придніпров'я. В УЩ дещо поширенішими є різновиди середніх порід підвищеної лужності типу кварцових монзонітів, зокрема їхніх ортопіроксенових різновидів (українітів), а також гранодіорити, які асоціюють з плагіогранітами (серед тоналіт-трондьємітових гранітів).

Андезити й їхні інтрузивні аналоги (діорити), як відомо — характерні породи фанерозойських складчастих областей і острівних дуг, окраїн континентів, де вони формувались у процесі субдукції. В Україні такі породи наявні в Криму і, в незначних масштабах, у зоні зчленування УЩ зі складчастим Донбасом (у літературі цей регіон також називають південно-західним Донбасом [29]). Геохімічні характеристики порфірових мікродіоритів (аналогів андезитів) цього району наведені в роботі [36]. Згідно з останньою, діорити характеризуються низьким вмістом Nb (6,8–7,3 ppm) і Ta (0,3–0,4 ppm), властивим типо-

вим андезитам (або трохи вищим). Цікаво, що за попередніми даними [6] наводилися явно завишені концентрації Nb (40 ppm) для андезитів (андезит-трахіандезитовий комплекс) цього району.

Можливо так само ненадійними є результати більшості геохімічних досліджень діоритів та андезитів УЩ попередніх дослідників, проте подібні низькі концентрації Nb (5–8 ppm) наведено для діоритів обіточненського і осницького комплексів [16].

*Сієніти та монзоніти* лише у підпорядкованій кількості поширені в межах УЩ і характерні для пізніших (протерозойських) великих інтрузивних масивів — Південно-Кальчицькому, Корсунь-Новомиргородському і Коростенському плутонах (в останньому в незначних масштабах), а також утворюють невеликі інтрузиви (Яструбецький, Великовисківський), які, ймовірно, генетично і просторово пов'язані з названими анортозит-рапаківігранітними плутонами.

Окремо варто розглянути лужні сієніти, які входять до складу протерозойських лужних масивів — Чернігівського карбонатитового, Октябрського і Малотерсянського габро-сієнітових. У них сієніти представлені лужнопольовошпатовими (гіперсольвусними або субсольвусними) з лужними фемічними мінералами, які, як властиво для цього типу порід та враховуючи їхню генетичну приналежність до лужних комплексів, також характеризуються підвищеною, зрідка високою, концентрацією Nb і Ta (таблиця). Геохімічні особливості сієнітів указаних масивів розглянуто в роботах [14, 15, 45]. У бімодальних асоціаціях габро-сієнітових масивів сієніти характеризуються підвищеними, проте не високими, концентраціями Nb і Ta, порівняно із більш ранніми основними породами. Підвищені концентрації Nb (174 ppm) і Ta (11 ppm) фіксуються у пегматоїдному сієніті в Малотерсянському масиві. Подібна закономірність у концентрації Nb спостерігається і в Чернігівському масиві, сієніти якого містять 15–65 ppm Nb (інколи до 120), лише в нордмакіті з високим вмістом сфену (в породі 4,49 % TiO<sub>2</sub>) концентрація Nb і Ta суттєво зростає (548 і 67 ppm відповідно).

На відміну від сієнітів із розглянутих вище масивів, сієніти, пов'язані з анортозит-рапаківігранітними плутонами, а також подібним

до них Південно-Кальчицьким масивом, представлені переважно двопольовошпатовими (калішпат + олігоклаз) з високозалістими фемічними мінералами різновидами. Менш поширеними є лужнопольовошпатові (гіперсольвусні) сієніти із високозалістими фемічними мінералами (Яструбецький і Великовисківський масиви, Азовське родовище) і тільки в Яструбецькому масиві частина сієнітів (т. зв. центральне ядро) є типово лужними (з рибекітом та егірином). Всі різновиди цих сієнітів характеризуються підвищеним або високим вмістом Nb і Ta (таблиця) із тенденцією до зростання їх концентрації в лужнопольовошпатових і лужних сієнітах порівняно з двопольовошпатовими. Найвищий вміст Nb (>600 ppm) і Ta (19 ppm) виявлено в сієнітах Яструбецького масиву. До жильних сієнітів яструбецького типу ми відносимо і пертозити Сушано-Пержанської зони з високим вмістом Nb (135—330) і Ta (8—20 ppm) [35]. Водночас не зовсім зрозумілим виявився доволі низький вміст Nb (42—75 ppm) і Ta (2—5 ppm) у двопольовошпатових сієнітах Південно-Кальчицького масиву і лужнопольовошпатових рудних сієнітах Азовського родовища (таблиця), яке залягає серед двопольовошпатових сієнітів цього масиву. Грунтуючись на експериментальних даних [51], видається імовірно, що інтенсивне фракціонування ільменіту і титаномагнетиту на ранніх стадіях могло викликати деплетацію сієнітових розплавів на Nb і Ta. Менший вміст Nb і Ta в сієнітах Південно-Кальчицького масиву і Азовського родовища порівняно з сієнітами Яструбецького масиву, узгоджується і зі знахідками ніобатів (фергусоніт) в останніх та їх відсутністю (або невиявленістю і мізерною кількістю ніобатів) в інших порівнюваних сієнітах Приазов'я. Схоже, що, судячи з результатів поодиноких аналізів, вміст Nb дещо зростає (до 500 ppm) в пізніших кварцових біотитових сієнітах і граносієнітах, які перебивають рудні сієніти Азовського родовища. Дещо підвищена (але нижча, ніж у сієнітах) концентрація Nb (10—29 ppm) і Ta (1,2 ppm) в монзонітах у названих двох анортозит-рапаківігранітних плутонах [30]. Стосовно інших проявів малопоширених сієнітів у межах УЩ (серед літинських чарнокітоїдів, сієніти с. Вербки, Богданівський масив та невеликий штокоподібний прояв амфіболових сієнітів

біля Жубровицького масиву гранітів) достовірних геохімічних досліджень із визначенням вмісту Nb і Ta авторам невідомо.

*Основні породи нормального ряду, анортозит-рапаківігранітних плутонів та габро-сієнітових комплексів.* Габроїди (габро) нормального ряду входять до складу диференційованих (розширених) інтрузій т. зв. габро-перидотитової формації, невеликі масиви яких поширені в Побужжі, переважно в Голованівській шовній зоні, доволі потужній Девладовській дайці та в Приазов'ї, а також утворюють дайки (толеїти) в центральній частині УЩ і Середньопридніпровському геоблоці та у північно-західній частині УЩ. На жаль, наведені у літературі геохімічні дані, зокрема і визначення концентрації Nb (Ta взагалі не визначався) ґрунтуються лише на методах спектрального аналізу, хоча і ці результати вказують на дуже низьку концентрацію Nb (не більше 1—2 ppm). Подібні концентрації характерні і для базальтів та амфіболітів граніт-зеленокам'яних структур Середнього Придніпров'я.

Особливим типом основних порід є габро нормального ряду, які асоціюють зі згадуваними вище діоритами, кварцовими діоритами, монцодіоритами (вапнисто-лужна серія), і входять до складу обіточненського та осницького комплексів. Якщо для обіточненського комплексу габро часто навіть не згадується (їх називають діоритами), то для габро осницького комплексу останнім часом з'явилися результати презиційних аналізів [42]. Згідно з останніми, вміст Nb і Ta в габро осницького комплексу дуже або вкрай низький (2—3 ppm Nb; 0,1—0,2 ppm Ta) і близький до значень *N-MORB*. Порівняно низька концентрація цих елементів фіксується (10 ppm Nb і 0,3 ppm Ta) і в аналізі діориту (кар'єр смт Рокитне) цього комплексу. Такий же низький вміст Nb наведено в діоритах і кварцових діоритах (8 ppm) і гранітах (6 ppm) обіточненського комплексу [16].

Доволі низький вміст Nb (1—6, частіше 3—4 ppm) і Ta 0,1—0,5 в базитах і мафітах прутівсько-каменського комплексу, які вважають аналогами нікеленосних толеїтів [42].

З-поміж інших габро цих комплексів вирізняються передусім за такими петрологічними та геохімічними особливостями: фемічні мінерали представлені лише амфіболом (первинна або вторинна рогова обманка), в якому

інколи є релікти клінопіроксену (осницький комплекс); незначна кількість рудних мінералів; низький вміст титану, а з титанових мінералів частіше фіксується сфен; характерна наявність інтерстиційного кварцу (особливо в осницькому комплексі). Тобто асоціація (габро, діорит) є характерною для складчастих областей (зони субдукції, острівні дуги, окраїни континентів), для яких властиві негативні аномалії Ti і Nb. Є підстави вважати, що практично у всіх габроїдах нормального ряду УЩ концентрація Nb (і Ta) дуже низька — на два і більше порядки нижча за значення кларку за О.П. Виноградовим для основних порід (20 Nb і 0,48 ppm Ta). Це ж справедливо і для переважної більшості (або й всіх) гранітів нормального і сублужного рядів УЩ, як це вказано вище.

Детальніше досліджено габроїди Коростенського та Корсунь-Новомиргородського анортозит-рапаківігранітних плутонів та Південно-Кальчицького масиву, а також дайкові породи (толейтового та сублужного характеру) Кіровоградського району [8], що зумовлено насамперед приуроченістю до габроїдів названих масивів апатит-ільменітових родовищ і рудопроявів, особливо в Коростенському плутоні.

Габроїди (габронорити, габро, троктоліти) Коростенського і Корсунь-Новомиргородського плутонів відрізняються від інших коротко розглянутих вище інтрузивних основних порід УЩ високою залізистістю порід і мінералів, підвищеним або високим вмістом Ti і P, а їхні рудні різновиди частіше належать до сублужного ряду (з Ti-вмісними клінопіроксенами і за відсутності ортопіроксену). Винятком є лише рудні (з високим вмістом ільменіту і без титаномagnetиту) габроїди Носачівського родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон) і Пенізевицького рудопрояву (Коростенський плутон), які належать до габроноритів (зі значною перевагою орто- над клінопіроксеном). Ці рудні габроїди є досить диференційованими (висока залізистість) і з високим вмістом Ti та досить неоднорідною концентрацією Nb і Ta.

У дайкових породах Коростенського плутону концентрація Nb і Ta коливається в межах 10—42 і 0,6—2,2 ppm відповідно [42], що подібно до концентрації цих елементів у рудоносних (ільменіт, апатит) габроїдах. Так, у

сублужних габроїдах Давидківського масиву вміст Nb становить 13—31 ppm (Ta не визначали), а в подібних породах (троктолітах, габро-троктолітах) Стремигородського родовища — 15—21 ppm Nb і 1,0—1,1 ppm Ta. Подібна концентрація цих елементів (16—24 Nb і 0,9—1,2 ppm Ta) зафіксована в двох пробах залізистих габроїдів (казанскітів) Володарського родовища (Південно-Кальчицький масив) та високотитанистому (11 % TiO<sub>2</sub>) ультрамафіті Тишівського масиву (26 Nb і 1,7 Ta ppm) [42]. Підвищена (11—16 ppm) концентрація Nb визначена в рудних (4,66—7,53 % TiO<sub>2</sub>) олівінових мелагабро із кар'єру (№ 6—2) с. Гранітне [30]. Ще вищі значення вмісту Nb і Ta зафіксовано в рудних габроїдах Носачівського родовища і Пенізевицького рудопрояву. Хоча в ільменіті (як головному концентратору Nb) із Носачівського родовища за даними мікрозондових досліджень Nb частіше не фіксується, або в поодиноких випадках досягає лише 0,076 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [23]. У подібних рудних габроїдах Федорівського родовища вміст Nb (2—16 ppm) і Ta (0,2—0,7 ppm) виявився значно нижчим або незвично низьким (таблиця). Доволі низька концентрація цих елементів фіксується і в сублужних габроїдах Звездаль-Заліської дайки (10 Nb і 0,6 ppm Ta) [42].

У рудних габроїдах Коростенського плутону вміст Nb і Ta загалом вищий, ніж у базитах нормального ряду, але він рідко досягає або й не досягає рівня концентрації цих елементів у типових сублужних і лужних базальтах континентальних рифтів (63 ppm Nb) [48].

Не зовсім зрозуміла відсутність чіткої позитивної кореляції між вмістом TiO<sub>2</sub> і Nb (Ta) у цих рудних габроїдах, як це властиво більшості збагачених титаном базальтів та дайкових порід північно-західної частини УЩ (рисунк). Можна припустити, що це зумовлено, з одного боку, статистично низькою кількістю визначень Nb у цих породах, а з іншого, — низьким вмістом Nb в ільменітах (головних концентраторах Nb) з цих рудних габроїдів. Як зазначено вище, ні в багатих ільменітом габроїдах (габронорити), ні ільменітах із них детально не досліджено концентрацію Nb і Ta.

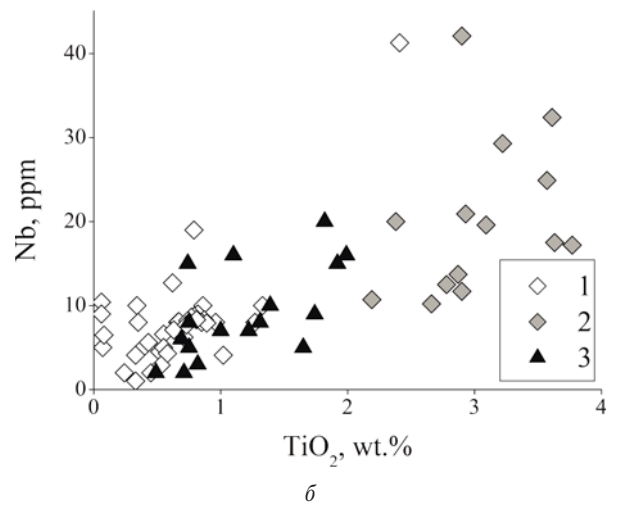
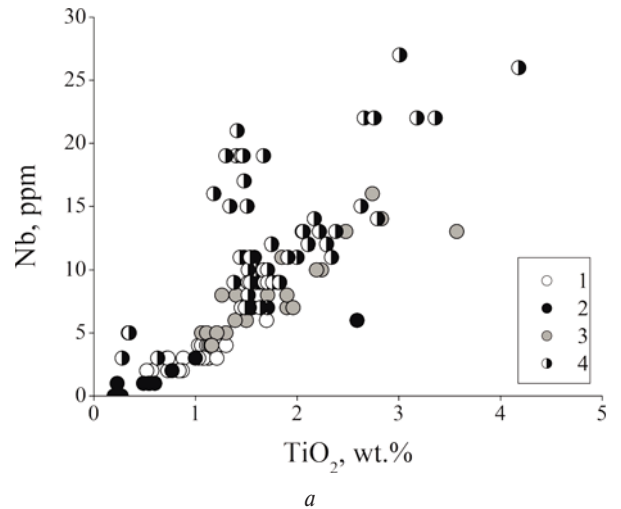
Описана залежність чітко помітна за порівняння толейтових і сублужних (збагачених титаном) дайкових базитів Кіровоградського району. Дайкові породи (долерити) толейтової серії цього району характеризуються низьким

вмістом Nb (5–7) і Ta (0,5–0,7 ppm), а сублужні габроїди (їх також називають ультрамафітами, лампрофірами типу камптонітів) мають у кілька разів вищу концентрацію Nb (37) і Ta (2,4–2,6 ppm) [8] (таблиця). В цих дайкових породах чітко проявлена позитивна кореляція між вмістом Ti і Nb (рисунок). Цікаво, що сублужні габроїди (з титанавгітом, олівіном, біотитом) характеризуються, крім високого вмісту титану (3,5–6,0 % TiO<sub>2</sub>), значно вищим порівняно з толеїтами вмістом MgO (13–17 %) і K<sub>2</sub>O (останній переважає над Na<sub>2</sub>O). Тобто, з одного боку, сублужні породи є ніби менш диференційованими (примітивнішими), виходячи з високого вмісту MgO, а з другого, — мають значно вищі концентрації Ti, Nb, REE ніж толеїти. Як вважає переважна більшість петрологів, такі сублужні збагачені несумісними елементами породи (їхні розплави) утворилися значно глибше і за умов нижчого парціального плавлення мантіїного субстрату (порівняно з типовими толеїтами).

Підвищеним вмістом Nb і Ta характеризуються майже всі дайки та ефузивні породи основного та нормального складу в Приазов'ї, які належать до лужного або сублужного ряду [9, 38] за винятком андезитів та діоритів зони зчленування УЩ зі складчастим Донбасом. Схоже на те, що в Приазов'ї толеїтовий вулканізм не проявився зовсім [9], тоді як на західному схилі УЩ і на Волині різко переважають базальти толеїтової серії з низьким вмістом Nb і Ta (рисунок).

Головним Nb-вмісним мінералом в основних та ультраосновних породах сублужного і лужного рядів є ільменіт, частково сфен. Хімічний склад ільменітів з визначенням Nb і Ta наведено в попередніх публікаціях авторів [21, 34]. Згідно з цими даними, концентрація Nb і Ta в ільменітах залежить від лужності порід і досягає найвищих значень у карбонатитах (до 0,6 % Nb і 0,1 % Ta) та нефелінових сієнітах (до 0,7% Nb, 0,04 % Ta). У ільменітах із габроїдів вміст цих елементів значно нижчий і рідко досягає 500 ppm Nb і 26 ppm Ta (таблиця).

*Лужні породи і карбонатити.* В межах УЩ більшість лужних порід трапляється у зв'язку із лужно-ультраосновними і габро-сієнітовими комплексами. На теперішній час саме в цих породах найповніше досліджено геохімію Nb і Ta, позаяк із карбонатитами пов'язані найбільші родовища Nb світу.



Залежність концентрації Nb і TiO<sub>2</sub>: а — базальти, високотитаністи долерити та пікрити Волині (1 — Прутівський масив, 2 — Кам'янський масив, 3 — дайки Томашгорода, 4 — базальти і долерити Волині); б — основних породах північно-західної (1 — Букинський масив, 2 — дайки Коростенського плутону, 3 — Осницько-Мікашевицький вулканічний пояс) частини УЩ [42]

У бімодальних асоціаціях габро-сієнітових комплексів Приазов'я сублужні і лужні різновиди основних порід характеризуються порівняно низькими концентраціями Nb (16–47 ppm) і Ta (1,5–2,7 ppm) (таблиця), хоча ці значення є суттєво вищими, ніж у нормальних (толеїтових) базальтах і навіть перевищують кларк за О.П. Виноградовим. У лужних породах наступних фаз (малінітах, ювітах, фойїтах, маріуполітах, агпайтових фонолітах) вміст Nb і Ta зростає (таблиця). Така закономірність до накопичення некогерентних елементів у пізніх і залишкових магматичних диференціатах узгоджується із петрологічними дослідженнями, під-

кріпленими експериментальними даними і свідчить про те, що головним процесом у формуванні лужних серій була фракційна кристалізація первинної магми.

Аномально збідненими на *HFSE* (як і *REE*) виявилися як габро, так і сієніти Малотерсянського масиву (4,4 ppm Nb і 0,3 ppm Ta). Припускалося, що таку деплетованість на згадані елементи можна пояснити дещо відмінними геодинамічними обстановками генерації лужних і основних порід і приуроченість цього масиву до Оріхово-Павлоградської шовної зони. Останню, як відомо, розглядають як древній аналог сучасних субдукційних обстановок [33, 40].

Диференціація лужних розплавів як у лужно-ультраосновних, так і габро-сієнітових масивах спричиняє суттєве зростання *HFSE* в нефелінових сієнітах, карбонатитах і генетично пов'язаних з ними апофенітових альбітитах. Результати геохімічних досліджень рідкісних елементів у карбонатитах і лужних породах УЩ наведено в багатьох публікаціях, зокрема двох монографіях [12, 41, 33], тому тут обмежимося лише згадкою про деякі специфічні особливості щодо геохімії Nb і Ta в цих породах. У більшості лужних порід і карбонатитів Nb суттєво переважає над Ta і вважається, що з цими породами пов'язані власне ніобієві родовища. Це справедливо, наприклад, для Мазурівського родовища в Октябрському масиві. Однак значна частина карбонатитів (власне сьовіти) Чернігівського масиву характеризуються доволі низьким значенням відношення Nb/Ta (таблиця). Такі ж співвідношення цих елементів фіксуються в деяких пробах нефелінових сієнітів (канадитів) і апатит-магнетитових фоскоритів цього масиву (таблиця). Крім того, включення-кумуляти ультрабазитів у карбонатитах Чернігівського масиву, силікатні мінерали яких ідентичні мінералам карбонатитів, характеризуються такими, або й вищими концентраціями Nb (330–3017 ppm) і Ta (3,3 ppm). За хімічним складом та набором елементів-домішок найбільш магнезальні різновиди цих ультрабазитів подібні до кімберлітів. Зазначимо, що висока концентрація Nb (1600–3000 ppm) і Ta (84 ppm) характерна і для апофенітових альбітитів Чернігівського карбонатитового масиву [22, 24], а також подібну до них альбітитів Дмитрівського кар'єру та балки Тунікова (0,3 % Nb) [32, 47]. Останнім

часом з'являються дані [31] про підвищену концентрацію Nb (до 100–135 ppm) в ураноносних альбітитах Кіровоградського району. На нашу думку, ці альбітити подібні за генезисом та деякими геохімічними особливостями до альбітитів Приазов'я. Так, в апофенітових альбітитах, як і карбонатитах, Чернігівського масиву фіксується доволі високий вміст U (>100 ppm) і він найчастіше переважає над Th (U > Th), що, ймовірно, споріднює їх з ураноносними альбітитами [22].

Аномально низькими виявилися концентрації Nb і Ta в лужно-ультраосновних породах (якупірангіти, мельтейгіти) північно-західної частини УЩ (невеликі інтрузії — Городницька, Глумчанська, Болярківська, Губківська). Низькі, як для такого типу лужних порід, концентрації цих елементів фіксуються і в лужних породах Побужжя (Проскурівський та Антонівський масиви) (таблиця). Загалом же зроблено висновок, що масивам лужно-ультраосновних порід, розташованим у західній (західніше Криворізько-Кременчуцької шовної зони) частині УЩ, повсюдно властива низька концентрація *HFSE* [26].

Слід згадати й про те, що інші породи (гранітоїди віком  $\geq 2$  млрд рр.) цього району також характеризуються низьким вмістом Nb і Ta. Цікаво, що навіть фанерозойські (рифейські?) сублужні габро-діабази (долерити) з підвищеним або високим вмістом  $TiO_2$  і  $P_2O_5$  Волині також мають низький, як для такого типу порід, вміст Nb (19–26) і Ta (1,0–2,1 ppm). Можливим винятком з цієї регіональної геохімічної особливості є лужні породи (граніти, сієніти) Сущано-Пержанської зони, коротко розглянуті вище. Вік цих порід становить близько 1,8 млрд рр., тобто вони молодші принаймні на 150–200 млн рр. за інші, зокрема лужно-ультраосновні породи західної частини УЩ.

Головними мінералами Nb і Ta в коротко розглянутих лужних породах є мінерали групи пірохлору, колумбіт, фергусоніт-(Ce), фергусоніт-(Y), описані в спеціально присвяченій цьому питанню статті [27]. Наявність пірохлорів (гатчетолітів) з високим вмістом Ta узгоджується зі згаданими вище геохімічними особливостями (підвищений вміст Ta) сьовітів і нефелінових сієнітів Чернігівського масиву, а в мельтейгіт-якупірангітах північно-західного району УЩ головним

мінералом-концентратором Nb є, ймовірно, перовськіт [37].

*Кімберліти.* Ці загалом рідкісні породи (особливо в Україні) мають важливе значення для розкриття мети цієї статті. Справа в тому, що на теперішній час це найбагатші на Nb і Ta глибинні породи. Вочевидь мало хто сумнівається в глибинному (підкоровому) їх походженні. Разом із тим, ці ультраосновні породи сильно збагачені такими несумісними елементами, як Nb, Ta, REE, Zr, Sr, частково Th і U, а також Ti і P, тобто в них поєднуються геохімічні риси як ультраосновних, так і лужних порід. У кімберлітах Кіровоградського району вміст Nb сягає 385, а Ta — 20 ppm (найчастіше Nb 200—300, а Ta — 7—15 ppm) [20]. Такий самий чи дещо нижчий вміст Nb (122—219) і Ta (4,3—10,6 ppm) в кімберлітах Східного Приазов'я [43]. Тобто в кімберлітах з цих двох регіонів УЩ концентрація Nb і Ta така ж або навіть дещо вища, ніж у типових лужних породах (фойяїтах) Октябрського та Покрово-Киріївського масивів (не кажучи вже про породи більшості лужних комплексів УЩ). Такий самий, або ще вищий вміст Nb (понад 400 ppm) фіксується у кімберлітах Західної Австралії [11].

Хоча петрогенетичні механізми такого інтенсивного збагачення на Nb і Ta (та й інші несумісні елементи) остаточно не з'ясовані, проте названі рідкісні несумісні елементи мають, як і вмісні кімберлітові розплави, глибинну природу. Як можливі моделі такого збагачення в літературі запропоновані мантийний метасоматоз та украй низьке парціальне плавлення мантийного субстрату, які не є предметом обговорення в цій статті. Дещо подібними до кімберлітів є алмазонасні лампроїти (Австралія та інших регіонів), проте в них значно нижча концентрація Nb і Ta, а Zr — вищий [11]. Таких алмазонасних лампроїтів в Україні не виявлено. Слід ще згадати кімберліти трубки Маджаван (Маджаваніта) в Індії [39], які є алмазонасними і високотитанистими (з Nb і Ta) породами. Крім того, в деяких карбонатитових комплексах Балтійського щита наявні такі ультраосновні породи як олівініти з перовськітом, що характеризуються подібними до кімберлітів геохімічними особливостями (високий вміст Sr, Ni і Nb одночасно). Вище згадано й подібні за геохімічними особливостями фло-

гопітові олівініти (кумулятивні включення в карбонатитах) Чернігівського масиву.

**Обговорення результатів та деякі петрогенетичні висновки.** Виходячи з низького вмісту Nb і Ta в переважній більшості гранітоїдів нормального і сублужного ряду в межах УЩ, можна вважати, що ці породи не можуть бути рудогенерувальними для утворення родовищ рідкісних металів. Лише високодиференційовані граніти (А-типу) або їхні лужні аналоги можуть становити потенційний економічний інтерес в аспекті виявлення родовищ рідкісних елементів. Імовірно, що високий ступінь диференціації таких гранітоїдних розплавів, як і їхня висока флюїдонасиченість, можуть спричинити нагромадження рідкісних елементів до промислового рівня у заключних порціях. Не виключено, хоча це питання потребує ретельніших досліджень і наукових доказів, що зародження таких гранітоїдних магм відбувалося не в результаті плавлення корового матеріалу, що справедливо для більшості гранітоїдів УЩ, а як результат диференціації великих інтрузивів, подібних до анортозит-рапаківігранітних плутонів. Саме зв'язок із великими об'ємами магматичних розплавів і їх, імовірно, основніший вихідний склад і тривала еволюція можуть бути поясненням початково підвищеної концентрації Nb і Ta, як і значної їх акумуляції на завершальних етапах диференціації. Крім того, такі граніти асоціюють з сієнітами або монцоніт-сієнітами, які, найімовірніше, є похідними базитових магм (ті самі Коростенський, Корсунь-Новомиргородський плутони та Південно-Кальчицький масив). Так, наприклад, вміст титану ( $\geq 1,0\%$  TiO<sub>2</sub>) в егіринових грорудитах Східного Приазов'я у [24] пояснено їхнім генетичним зв'язком із високотитанистими базальтовими магмами, характерними для цього району.

Підвищена концентрація Nb і Ta в рідкісно-металевих гранітах лужного (агпаїтового) або плюмазитового типів, до яких належать пержанські, кам'яномогильські, руськополянські та деякі жильні граніти Коростенського плутону, обумовлена перш за все високою диференційованістю гранітоїдних розплавів, із яких вони кристалізувалися. Саме значна диференційованість розплаву і акумуляція некогерентних елементів у залишкових порціях є визначальним фактором концентрування Nb і Ta, тоді як вплив флюїдної фази на їх пе-

перозподіл, згідно із низькими значеннями коефіцієнтів розподілу флюїд / гранітоїдний розплав, має незначний вплив [49]. Питання походження рідкіснометалевих гранітів, особливо агпаїтового типу, та пов'язаних із ними пегматитів залишається не з'ясованим. Схоже на те, що вони так чи інакше пов'язані з основними породами.

Хоча рідкіснометалеві граніти згаданих масивів раніше називали апогранітами, імовірність їхнього походження як продуктів заміщення «звичайних» гранітів є незначною. При цьому роль постмагматичних процесів та їхнє первинне значення у рудогенерації за розкристалізації таких гранітоїдних масивів вочевидь є переоціненою і має підпорядковане значення, тобто вони не можуть суттєво впливати на концентрування та міграцію Nb і Ta. Що ж стосується поширеніших гранітоїдів УЩ, то акумуляція рідкісних елементів до рівня насичення і появи власних мінералів-концентраторів відбувається лише в пізніших пегматитових диференціатах, де з'являється незначна кількість ніобатів. Власне такі пегматити не є родовищами Nb і Ta. Вони можуть лише бути джерелами, з яких деякі ніобати (переважно колумбіт-танталітової серії, рідше тапіоліт, Nb-рутил) потрапляють у комплексні розсипища. Переважна більшість гранітних пегматитів УЩ є т. зв. керамічними, тобто безрудними щодо Nb і Ta. Навіть пегматити Коростенського плутону, в якому граніти групи рапаківі мають підвищений вміст Nb і Ta, не проявляють вираженої металогенічної спеціалізації на Nb і Ta. Загалом же в гранітах УЩ вміст Nb і Ta нижчий за кларк за О.П. Виноградовим (20 ppm Nb). Окрім первинної концентрації Nb і Ta в гранітоїдних розплавах, важливе значення для концентрування цих елементів також мають і склад магматичного розплаву, ступінь і *PT*-параматери диференціації, склад флюїдів та їх рН [1, 53].

Порівняння хімічних особливостей гранітоїдів УЩ і лужних порід карбонатитового та габро-сієнітового комплексів, а особливо кімберлітів, і враховуючи вміст у цих породах Nb і Ta, дає змогу стверджувати, що утворення корінних родовищ цих елементів може бути пов'язаним практично повністю із глибинними інтрузивними породами та генетично спорідненими з ними метасоматитами

(апофенітовими альбітитами). Тобто Nb і Ta корінних родовищ УЩ має глибинне джерело, як і вмісних порід. Як зазначено вище, гранітоїди нормального і навіть сублужного рядів з низьким первинними вмістом Nb і Ta не можуть, на нашу думку, утворити рудоносні (щодо цих елементів) ні рідкіснометалеві граніти, ні метасоматити типу альбітитів, грейзенів або інших подібних порід (з високим вмістом вказаних елементів). Якщо такі метасоматити проявляються, то вони, найімовірніше, пов'язані з т. зв. спеціалізованими (первинно збагаченими на Nb і Ta) породами, зокрема і рідкіснометалевими гранітами.

Разом з тим, не завжди лужні породи збагачені на Nb і Ta: лужно-ультраосновні породи (якупірангіти, ійоліт-мельтейгіти) північно-західної частини УЩ характеризуються вкрай низьким вмістом (як для такого типу порід) Nb і Ta. Висловлювалося дві точки зору щодо цього, можна сказати, феноменального явища. Згідно з одною з них, під час формування цих порід важливу роль відігравали субдукційні явища або інші прояви стиснення земної кори (літосфери) [26]. Згідно з іншою, яку висловлював С.М. Цимбал, головною причиною такого збіднення на несумісні елементи лужно-ультраосновних розплавів була відсутність мантійного метасоматозу мантійного субстрату, з якого генерувались розплави цих порід. Можливо, умовами стиснення земної кори (включаючи субдукцію, обдукцію) зумовлений і низький вміст Nb і Ta в гранітах житомирського та осницького комплексів, що зауважував Л.В. Шумлянський [42]. Враховуючи, що граніти бистрїївського типу як невеликі масиви або штокоподібні тіла залягають серед складчастих порід (переважно осадових), імовірно, що генерація магматичного розплаву відбувалась у тектонічних обстановках стиснення земної кори, аналогічних сучасним субдукційним. Так, наприклад, Є.Б. Глеваський припускав, що плагіогранітоїди Приазовського та Середньопридніпровського геоблоків є архейськими «аналогами» андезитів, характерних для фанерозойських субдукційних обстановок. У одній із публікацій висловлено припущення про те, що північно-західна частина УЩ занурювалася в південно-східному напрямку під Бузько-Придністровську плиту [55]. Мож-

ливо, цим зумовлено низький вміст Nb, Та і Ті в лужно-ультраосновних породах Західного і Бузько-Дністровського районів УЩ.

Отже, в докембрії УЩ могли існувати різноманітні геодинамічні режими, які призво-

дили до неоднорідного розподілу Nb і Та в магматичних породах. Проте головним фактором формування родовищ та рудопроявів цих елементів слід вважати їх надходження з магмами глибинного зародження.

## Література

1. Александров И.В. Модели эндогенного тантало-ниобиевого оруденения. М.: Наука, 1973. 148 с.
2. Артеменко Г.В. Генезис гранитоидов Криворожско-Кременчугской структуры. *Материалы XIX международной заочной научно-практической конференции «Развитие науки в XXI веке»*. 1 часть, Харьков: Знание, 2016. С. 5—14.
3. Артеменко Г.В., Самборская И.А., Демидюк В.В., Стеценко М.Е. Генетические особенности кислых магматических пород в Сорокинской зеленокаменной структуре (Приазовский мегаблок УЩ). *Минерал. журн.* 2010. № 1. С. 67—73.
4. Баран А.М. Геологія сублужних і лужних базит-ультрабазитів Новоград-Волинського блоку (Волинський мегаблок Українського щита): автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2012. 20 с.
5. Бутурлинов Н.В., Гоньшакова В.И., Зарицкий А.И. и др. Девонский щелочноультраосновный-щелочнобазальтоидный комплекс сочленения Донбасса с Приазовской частью Украинского щита. *Базит-ультрабазитовый магматизм и минералогия юга Восточно-Европейской платформы*. М.: Недра, 1973. С. 171—263.
6. Бутурлинов Н.В. Магматизм грабенообразных прогибов юга Восточно-Европейской платформы в фанерозое: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Киев, 1979. 52 с.
7. Бучинская К.М., Нечаев С.В. Тантал-ниобиевая минерализация Пержанского рудного узла (Украинский щит). *Минерал. журн.* 1994. 16, № 1. С. 15—29.
8. Вишневецька Є.О. Петрологія дайкових порід Бобринецького дайкового поясу (Інгульський мегаблок Українського щита): автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2016. 23 с.
9. Гладких В.С. Толелитовый и субщелочной базальтовый вулканизм Восточно-Европейской и Сибирской платформ. *Изв. АН СССР*, сер. геол. 1988. № 9. С. 3—17.
10. Гринченко О.В., Бондаренко С.М., Сьомка В.О., Иванов Б.Н., Канунікова Л.І. Речовинний склад та вік Та-Nb мінералізації в пегматитах та апогранітових метасоматитах Шполянсько-Ташлицького рудного району. *Geохімія та рудоутворення*. Вип. 36. 2016. С. 47—57.
11. Джейкс А., Луис А., Смит К. Кимберлиты и лампроиты Западной Австралии. М.: Мир, 1989. 430 с.
12. Дубина О.В. Петролого-геохімічні особливості карбонатитів Приазов'я. *Минерал. журнал*. 2018. 40, № 18. С. 53—78.
13. Дубина О.В., Кривдік С.Г. Геохімічні особливості чарнокітоїдів. *Петрологія і геохімія чарнокітоїдів Українського щита*. Київ: Наукова думка, 2011. С. 150—168.
14. Дубина О.В., Кривдік С.Г. Геохімічні та петрологічні особливості лужних гранітоїдів Українського щита. *Геол. журн.* 2014. № 3. С. 83—94.
15. Дубина А.В., Кривдік С.Г., Шарыгин В.В. Геохимия нефелиновых и щелочных сиенитов Украинского щита (по данным ICP MS). *Geохимия*. 2014. № 10. С. 907—923.
16. Есипчук К.Е. Петролого-геохимические основы формационного анализа гранитоидов докембрия. Киев: Наук. думка, 1988. 264 с.
17. Есипчук К.Е., ОРСА В.И., Щербак І.Б. и др. Гранитоиды Украинского щита. Петрохимия, геохимия и рудоносность: справочник. Київ: Наук. думка, 1993. 232 с.
18. Заяць О.В. Акцесорна мінералізація руськополянських рідкіснометалевих гранітів Українського щита. *Минерал. збірник*. 2012. Вип. 2, № 62. С. 182—188.
19. Зинченко О.В., Галабурда Ю.А., Гринченко В.Ф. и др. Минералого-геохимические и генетические особенности кварц-альбит-микроклиновых метасоматитов (квальмитов) Луговского массива (Украинский щит). *Минерал. журн.* 1991. № 4. С. 42—52.
20. Кировоградский рудный район (Глубинное строение. Тектонофизический анализ. Месторождения рудных полезных ископаемых). Київ, 2013. 500 с.
21. Кривдік С.Г. Геохимические особенности ильменитов из щелочных массивов Украинского щита (по данным LA-ICP MS). *Geохимия*. 2014. № 4. С. 319—328.
22. Кривдік С.Г. Апофенітові альбітита Українського щита. *Geохімія та рудоутворення*. Вип. 38. 2017. С. 58—69.
23. Кривдік С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В., Братчук О.М., Мархай О.І., Нечаєнко О.М., Якубенко П.Ф. Особливості речовинного складу Носачівського апатит-ільменітового родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон, Український щит). *Минерал. журн.* 2009. № 3. С. 55—78.
24. Кривдік С.Г., Ткачук В.И. Петрологія щелочных пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1990. 408 с.
25. Кривдік С.Г., Ткачук В.І. Грорудити Східного Приазов'я. *Минерал. журн.* 1996. № 3. С. 67—83.
26. Кривдік С.Г., Цымбал С.Н., Гейко Ю.В. Протерозойский щелочно-ультраосновный магматизм северо-западной части Украинского щита как индикатор кимберлитобразования. *Минерал. журн.* 2003. № 5/6. С. 57—69.
27. Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Дубина О.В., Моргун В.Г., Томурко Л.Л. Та-Nb мінералізація в лужних породах Східного Приазов'я (Україна). *Минерал. журн.* 2018. 40, № 3. С. 39—64.

28. Магматические горные породы. Том 3. Основные породы / Андреева Е.Д., Богатиков О.А., Борсук А.М., Гоньшакова В.И., Дмитриев Ю.И., Красивская И.С., Лазько Е.Е., Симон А.К., Суханов М.К., Фрих-Хар Д.И., Цветков А.А., Чесноков С.В., Шарков Е.В. Москва: Наука, 1985. 488 с.
29. Макухіна Г.О. Петрографія дайково-ефузивного комплексу південно-західного Донбасу. Київ: Вид-во АН УРСР, 1961. 144 с.
30. Митрохин О.В. Анортозит-рапаківігранітна формація Українського щита (геологія, речовинний склад та умови формування). автореф. ... дис. д-ра геол. наук. Київ, 2011. 36 с.
31. Михальченко І.І., Андреев О.В. Геохімія ніобію, торію і урану в альбітитах Новоолексіївського рудопрояву, Український щит. *Геохімія та рудоутворення*. Вип. 35. 2015. С. 19—28.
32. Моргун В.Г. Петрологія лужних метасоматитів Східного Приазов'я (Український щит): Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2012. 20 с.
33. Новопоплавское (Черниговское) карбонатитовое апатит-редкометальное месторождение Украинского щита / Под ред. А.Н. Пономаренко. Харьков: ФЛП Мезина В.В., 2019. 198 с.
34. Пономаренко О.М., Кривдік С.Г., Дубина О.В. Эндогенні апатит-ільменітові родовища Українського щита (геохімія, петрологія та мінералогія). Донецьк: Ноулідж, 2012. 230 с.
35. Редкие элементы Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1986. 256 с.
36. Цымбал С.Н., Кривдик С.Г., Цымбал Ю.С., Лацько В.Г., Бондаренко В.А. Ксенолиты клинопироксена из андезит-трахиандезитового комплекса Восточного Приазовья. *Мінерал. журн.* 2006. № 2. С. 41—52.
37. Цымбал С.Н., Шербаков И.Б., Кривдик С.Г., Лабузний В.Ф. Щелочно-ультраосновные породы Городницкой интрузии (Северо-Запад Украинского щита). *Мінерал. журн.* 1997. 19, № 3. С. 61—80.
38. Фанерозойский магматизм Восточного Приазовья Украинского щита и связанные с ним полезные ископаемые (петрология, геохимия и рудоносность) / Под ред. А.Н. Пономаренка. Київ: Компринт, 2015. 318 с.
39. Харьков А.Д., Жердев Ю.П., Махоткин И.Л., Шеремеев В.Ф. Особенности вещественного состава алмазонасной трубки Маджгаван (Центральная Индия). *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1991. № 3. С. 123—132.
40. Шеремет Е.М., Кривдик С.Г., Седова Е.В. Редкометальные граниты Украинского щита (петрология, геохимия, геофизика и рудоносность). Донецк: Ноулідж, 2014. 250 с.
41. Шраменко И.Ф., Стадник В.А., Осадчий В.К. Геохимия карбонатитов Украинского щита. Київ: Наук. думка. 1992. 212 с.
42. Шумлянський Л.В. Петрологія та геохронологія породних комплексів Північно-Західного району Українського щита та його західного схилу: автореф. ... дис. д-ра геол. наук. Київ, 2012. 35 с.
43. Юткина Е.В., Кононова В.А., Богатиков О.А., Князьков А.П., Козарь Н.А., Овчинникова В.Г., Левский Л.К. Кимберлиты Восточного Приазовья (Украина) и геохимические характеристики их источников. *Петрология*. 2004. № 2. С. 159—175.
44. Carbonatites (Genesis and Evolution) / Ed. by K. Bell. London: Unwin Hyman, 1989. 618 p.
45. Dubyna A.V., Kryvdik S.G., Sharygin V.V. Geochemistry of Alkali and Nepheline Syenites of the Ukrainian Shield: ICP-MS Data. *Geochem. Internat.* 2014. 52, № 10. P. 842—856.
46. Dubyna O.V., Kryvdik S.G., Vyshnevskiy O.A. Mineralogical and Petrological Peculiarities of Grorudites of Eastern Azov Area (Ukraine). *Мінерал. журн.* 2020. № 1. С. 50—66.
47. Dumańska-Słowik M., Powolny T., Sikorska-Jaworowska M., Heflik W., Morgun V., Ban To Xuan (2019). Mineralogical and geochemical constraints on the origin and evolution of albitites from Dmytrivka at the Oktiabrski complex, Southeast Ukraine. *Lithos*. 334—335. P. 231—244.
48. Gill R. Igneous rocks and processes: a practical guide. Wiley-Blackwell, 2010. 472 p.
49. Gramenitskii E.N., Shchekina T.I. On the Geochemistry of Ta, Nb, Zr, and Hf in F-Enriched Granites and Alkaline Rocks: Experimental Data. *Geochem. Internat.* 2001. 39. P. 563—576.
50. Green T.H., Adam J., Sic S.H. Trace Element Partitioning Between Silicate Minerals and Carbonatite at 25 kbar and Application to Mantle Metasomatism. *Mineralogy and Petrology*. 1992. 46. P. 179—184.
51. Green T.H., Pearson N.J. An experimental study of Nb and Ta partition between Ti-rich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature. *Chem. and Cosmoch. Acta*. 1987. 51. P. 55—62.
52. Jones J.H., Walker D., Picket D.A., Murrell M.T., Beate 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.
53. Linnen R.L., Keppler H. Columbite Solubility in Granitic Melts: Consequences for the Enrichment and Fractionation of Nb and Ta in the Earth's Crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. 128. P. 213—227.
54. Rudnick R.L., Gao S., Composition of the continental crust. *The crust*. Rudnick R.L. (Ed.), Vol. 3 of Holland H.D., and Turekian K.K. (Eds) Treatise on geochemistry. Oxford, United Kingdom, Elsevier-Pergamon, 2003. P. 1—64.
55. Shcherbak M.P., Artemenko G.V., Skobelev V.M., Stepanuk L.M., Ponomarenko O.M. Geochronology of the Precambrian of the Ukrainian Shield on the Basis of the "reference" isotope data. *Mineral. Journ.* 2002. № 2/3. P. 87—100.
56. Thompson R.N., Fowler M.B. Subduction-related shoshonitic and ultrapotassic magmatism: a study of Siluro-Ordovician syenites from the Scottish Caledonides. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1986. 94. P. 507—522.
57. 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. *Journ. of Petrol.* 1998. 39, 11—12. P. 2095—2104.

58. Watkinson D.H. Experimental Studies bearing on the origin of the alkaline rock-carbonatite complex and niobium mineralization at Oka, Quebec. *Canad. Miner.* 1970. **10**. P. 350—361.
59. Watson E.B. Two-liquid partition coefficients: Experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1976. **56**. P. 119—134.
60. Wendlandt R.F., Harrison W.J. Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO<sub>2</sub> vapor: results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1979. **69**. P. 409—419.

Надійшла 15.09.2020.

## References

1. Aleksandrov I.V. (1973). Models of endogenic tantalum—niobium ore mineralization. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Artemenko G.V. (2016). The Genesis of Granitoids of the Kryvyi Rih-Kremenchug Structure. *Materials of the XIX International Correspondence Scientific and Practical Conference “Development of Science in the XXI Century” Part 1, Kharkov, Science and Information Center “Knowledge”*. P. 5-14 [in Russian].
3. Artemenko G.V., Samborskaya I.A., Demyduk V.V., Stecenko M.E. The genetic peculiarities of the acidic magmatic rocks of the Sorokynska greenstone structure (Azov megablock, USh). *Mineral. Journ.* 2010. 1. P. 67-73 [in Russian].
4. Baran A.M. Geology of subalkaline and alkaline basic-ultrabasites of the Novograd-Volyn block (Volyn megablock of the Ukrainian shield): *Thesis of PhD in geol. sci.*, Kyiv, UA, 2012. 20 p. [in Ukrainian].
5. Buturlinov N.V., Gonshakova V.I., Zaritsky A.I. et al. (1973). Devonian alkaline-ultrabasic-alkaline-basaltoid complex of articulation of Donbas with the Azov part of the Ukrainian shield. *Basite-ultrabasic magmatism and mineralogy of the south of the East European platform*. Moscow: Nedra. P. 171-263 [in Russian].
6. Buturlinov N.V. (1979). Magmatism of graben-like troughs of the south of the East European Platform in Phanerozoic: *Thesis of PhD in geol.-mineral. sci.* Kyiv, UA, 52 p. [in Russian].
7. Buchinskaia K.M., Nechaev S.V. (1994). Tantalum-niobium mineralization of the Perzhansky ore area (Ukrainian shield). *Mineral. Journ. (Ukraine)*, 16, 1. P. 15-29 [in Russian].
8. Vishnevska E.O. (2016). Petrology of the dyke rocks of the Bobrinets dyke belt (Ingul megablock of the Ukrainian shield): *Thesis of PhD in geol. sci.* Kyiv, UA, 23 p. [in Ukrainian].
9. Gladkih V.S. (1988). Toleitic and subalkaline basaltic volcanism of the East European and Siberian platforms. *Izv. USSR Academy of Sciences, ser. geol.* 9. P. 3-17 [in Russian].
10. Grinchenko O.V., Bondarenko S.M., Somka V.O., Ivanov B.N., Kanunikova L.I. (2016). Composition and age of Ta-Nb mineralization in pegmatites and apogranite metasomatites of the Shpolyano-Tashlyk ore district. *Geochemistry and ore formation*. 36. P. 47-57 [in Ukrainian].
11. Jakes A., Louis J., Smith K. (1989). Kimberlites and Lamproites of Western Australia. Moscow: Myr [in Russian].
12. Dubyna O.V. (2018). Petrological and geochemical features of the Azov' carbonates. *Mineral. Journ.* 40, 18. pp. 53-78 [in Ukrainian].
13. Dubina O.V., Kryvdik S.G. Geochemical features of charnokitoids. *Petrology and geochemistry of charnokites of the Ukrainian Shield*. Kyiv: Naukova dumka, 2011. P. 150-168 [in Ukrainian].
14. Dubyna O.V., Kryvdik S.G. (2014). Geological and petrological peculiarities of alkali granites of the Ukrainian shield. *Geol. Journ.* 3. P. 83-94 [in Ukrainian].
15. Dubyna A.V., Kryvdik S.G., Sharygin V.V. Geochemistry of Alkali and Nepheline Syenites of the Ukrainian Shield: ICP-MS Data. *Geochemistry Int.* 2014. 52, 10. P. 842-856. <https://doi.org/10.1134/S0016702914080023>
16. Esipchuk K.E. (1988). Petrological and geochemical foundations of the formation analysis of Precambrian granitoids. Kyiv: Nauk. Dumka, 264 p. [in Russian].
17. Esipchuk K.E., Orsa V.I., Scherbakov I.B. et al. (1993). Granitoids of the Ukrainian shield. Petrochemistry, geochemistry and ore ability: reference book. Kyiv: Nauk. Dumka, 232 p. [in Russian].
18. Zayac O.V. (2012). Accessory mineralization of Ruskopolyansky rare-metal granites of the Ukrainian Shield. *Mineral. Proceed.* 62. P. 182-188 [in Ukrainian].
19. Zinchenko O.V., Galaburda Yu.A., Grinchenko V.F. (1991). Mineralogical and geochemical and genetic features of quartz-albite-microcline metasomatites (qualmites) of the Lugovsky massif (Ukrainian shield). *Mineral. Journ.* 4. P. 42-52 [in Russian].
20. Kirovograd ore region (Deep structure. Tectonophysical analysis. Deposits of ore minerals). Kyiv [in Russian].
21. Kryvdik S.G. (2014). Geochemical features of ilmenites from alkaline massifs of the Ukrainian Shield (according to LA-ICP MS data). *Geochemistry*. 4. P. 319-328 [in Russian].
22. Kryvdik S.G. (2017). Apofenite albitites of the Ukrainian shield. *Geochemistry and ore formation*. 38. P. 58—69.
23. Kryvdik S.G., Guravsky T.V., Dubyna O.V., Bratchuk O.M., Markhai O.I., Nechaenko O.M., Yakubenko P.F. (2009). Peculiarities of rock's composition of the Nosachyv apatite-ilmenite deposit (Korsun-Novomirgorod pluton, the Ukrainian shield). *Mineral. Journ.* 3. P. 55-78 [in Ukrainian].
24. Kryvdik S.G., Tkachuk V.I. (1990). Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian Shield. Kyiv: Nauk. dumka. 408 p. [in Russian].
25. Kryvdik S.G., Tkachuk V.I. (1996). Grouditites of the Eastern Azov area. *Mineral. Journ.* 3. P. 67-83 [in Ukrainian].

26. Kryvdik S.G., Tsybmal S.N., Geyko Yu.V. (2003). Proterozoic alkaline-ultrabasic magmatism of the northwestern part of the Ukrainian shield as an indicator of kimberlite formation. *Mineral. Journ.* 5/6. P. 57-69 [in Russian].
27. Kryvdik S.G., Sharygin V.V., Dubyna O.V., Morgun V.G., Tomurko L.L. (2018). Ta-Nb mineralization in the alkaline rocks of the Eastern Azov area (Ukraine). *Mineral. Journ.* 40, 3. P. 39-64 [in Ukrainian].
28. Igneous rocks. Vol. 3. The basic rocks. (1985). Andreeva E.D., Bogatikov O.A., Borsuk A.M., Gonshakova V.I., Dmitriev Yu.L., Krasivskaya I.S., Lazko E.E., Simon A.K., Sukhanov M. K., Frikh-Khar D.I., Tsvetkov A.A., Chesnokov S.V., Sharkov E.V. Moscow, Nauka [in Russian].
29. Makukhina G.O. (1961). Petrography of the dike-effusive complex south-western part of Donbas. Kyiv: Publ. AS of USSR. P. 144 [in Ukrainian].
30. Mitrokhin O.V. (2011). Anorthozite-rapakivgranite series of the Ukrainian shield (geology, composition and genesis). *Thesis of Doc. in geol. sci.* Kyiv, UA, 36 p. [in Ukrainian].
31. Mikhal'chenko I.I., Andreev O.V. (2015). Geochemistry of niobium, tantalum and uranium in the albitites of the Novooleksiyivske occurrence, Ukrainian shield. *Geochemistry and ore formation.* 35. P. 19-28 [in Ukrainian].
32. Morgun V.G. (2012). Petrology of alkaline metasomatites in the East Azov area (Ukrainian Shield). *Thesis of PhD in geol. sci.*, Kyiv, UA, 20 p. [in Ukrainian].
33. Ponomarenko A.N. (Ed.) (2019). Novopoltavske (Chernyhivske) carbonatite apatite-rare-metal deposit of the Ukrainian shield. Kharkov: FLP Mezina V.V. [in Russian].
34. Ponomarenko O.M., Kryvdik S.G., Dubyna O.V. (2012). Endogenous apatite-ilmenite deposits of the Ukrainian Shield (geochemistry, petrology and mineralogy). Donetsk, Noulidg [in Ukrainian].
35. Rare elements of the Ukrainian shield. Kyiv: Nauk. dumka, 1986 [in Russian].
36. Tsybmal S.N., Krivdik S.G., Tsybmal Yu.S., Latsko V.G., Bondarenko V.A. (2006). Xenoliths of clinopyroxene from the andesite-trachyandesite complex of the Eastern Prip'yorye. *Mineral. Journ.* 2. P. 41-52 [in Russian].
37. Tsybmal S.N., Scherbakov I.B., Kryvdik S.G., Labuzny V.F. (1997). Alkaline-ultrabasic rocks of the Gorodnitska intrusion (North-West of the Ukrainian Shield). *Mineral. Journ.* 19, 3. P. 61-80 [in Russian].
38. Ponomarenko A.N. (Ed.) (2015). The Phanerozoic magmatism of the Eastern Azov area of the Ukrainian Shield and related minerals (petrology, geochemistry, and ore potential). Kyiv, Komprint [in Russian].
39. Kharkiv A.D., Zherdev Yu.P., Mahotkin I.L., Sheremeev V.F. (1991). Features of composition of the Majgawan diamond-bearing pipe (Central India). *Izv. USSR Academy of Sciences. Ser. geol.* 3. P. 123-132 [in Russian].
40. Sheremet E.M., Kryvdik S.G., Sedova E.V. (2014). Rare-metal granites of the Ukrainian Shield (petrology, geochemistry, geophysics and ore potential). Noulidg, Donetsk [in Russian].
41. Shramenko I.F., Stadnik V.A., Osadchyi V.K. (1992). Geochemistry of carbonatites of the Ukrainian Shield. Kyiv, Nauk. dumka [in Russian].
42. Shumlyansky L.V. (2012). Petrology and geochronology of rock complexes of the North-Western part of the Ukrainian Shield and its western slope. *Thesis of Doc. in geol. sci.* Kyiv, UA, 35 p. [in Ukrainian].
43. Yutkina E.V., Kononova V.A., Bogatikov O.A., Knyazkov A.P., Kozar N.A., Ovchinnikova V.G., Levsky L.K. (2004). Kimberlites of the Eastern Azov region (Ukraine) and geochemical characteristics of their sources. *Petrology.* 2. P. 159-175 [in Russian].
44. Bell K. (Ed.) (1989). Carbonatites (Genesis and Evolution). London, Unwin Hyman.
45. Dubyna A.V., Kryvdik S.G., Sharygin V.V. (2014). Geochemistry of Alkali and Nepheline Syenites of the Ukrainian Shield: ICP-MS Data. *Geochem. Internat.* 52, 10. P. 842-856.
46. Dubyna O.V., Kryvdik S.G., Vyshnevskiy O.A. (2020). Mineralogical and Petrological Peculiarities of Grorudites of Eastern Azov Area (Ukraine). *Mineral. Journ. (Ukraine).* 1. P. 50-66.
47. Dumańska-Słowik M., Powolny T., Sikorska-Jaworowska M., Heflik W., Morgun V., Ban To Xuan (2019). Mineralogical and geochemical constraints on the origin and evolution of albitites from Dmytrivka at the Oktiabrski complex, Southeast Ukraine. *Lithos.* 334-335. P. 231-244.
48. Gill R. (2010). Igneous rocks and processes: a practical guide. *Wiley-Blackwell.*
49. Gramenitskii E.N., Shchekina T.I. (2001). On the Geochemistry of Ta, Nb, Zr, and Hf in F-Enriched Granites and Alkaline Rocks: Experimental Data. *Geochem. Int.* 39. P. 563-576.
50. Green T.H., Adam J., Sic S.H. (1992). Trace Element Partitioning Between Silicate Minerals and Carbonatite at 25 kbar and Application to Mantle Metasomatism. *Mineralogy and Petrology.* 46. P. 179-184.
51. Green T.H., Pearson N.J. (1987). An experimental study of Nb and Ta partition between Ti-rich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochem. Acta.* 51. P. 55-62.
52. Jones J.H., Walker D., Picket D.A., Murrell M.T., Beate P. (1995). Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa and U between immiscible carbonate and silicate liquids. *Geochim. Cosmochem. Acta.* 59 (7). P. 1307-1320.
53. Linnen R.L., Keppler H. (1997). Columbite Solubility in Granitic Melts: Consequences for the Enrichment and Fractionation of Nb and Ta in the Earth's Crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 128. P. 213-227.
54. Rudnick R.L., Gao S. (2003). Composition of the continental crust, in Rudnick, R.L., ed., The crust, v. 3 of Holland, H.D., and Turekian, K.K., eds., Treatise on geochemistry, v. 3: Oxford, United Kingdom, Elsevier-Pergamon, P. 1-64.
55. Shcherbak M.P., Artemenko G.V., Skobelev V.M., Stepanuk L.M., Ponomarenko O.M. (2002). Geochronology of the Precambrian of the Ukrainian Shield on the Basis of the "reference" isotope data. *Mineral. Journ. (Ukraine).* 2/3. P. 87-100.
56. Thompson R.N., Fowler M.B. (1986). Subduction-related shoshonitic and ultrapotassic magmatism: a study of Siluro-Ordovician syenites from the Scottish Caledonides. *Contrib. Mineral. Petrol.* 94. P. 507-522.

57. Veksler I.V., Petibon C., Jenner G.A., Dorfman A.M., Dingwell D.B. (1998). Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate—Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave. *Journ. of Petrol.* 39, 11-12. P. 2095-2104.
58. Watkinson D.H. (1970). Experimental Studies bearing on the origin of the alkaline rock-carbonatite complex and niobium mineralization at Oka, Quebec. *Canad. Miner.* 10, 3. P. 350-361.
59. Watson E.B. (1976). Two-liquid partition coefficients: Experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 56. P. 119-134.
60. Wendlandt R.F., Harrison W.J. (1979). Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO<sub>2</sub> vapor: results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 69, P. 409-419.

Received 15.09.2020.

**Kryvdik S.G.**

<https://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

**Dubyna O.V.**

<https://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

<sup>1</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine

<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology

### GEOCHEMISTRY OF NB AND TA IN MAGMATIC ROCKS OF THE UKRAINIAN SHIELD

It was made an attempt to generalize geochemical data of Nb and Ta concentration in the most common igneous rocks of the Ukrainian Shield (USh). In the majority of widely distributed rocks of the USh (normal and subalkaline granitoids) the Nb and Ta concentration are similar to upper crust but lower the accepted Clark value for acidic rocks. In the more differentiated rapakivi granites concentrations of these elements reach or exceed the Clark's concentrations (up to 35 ppm). Only highly differentiated alkaline rocks and alkaline feldspar granites (Perga, Kamiani mogyly, Ruska Poliana massifs) have high Nb concentrations (up to 800, 120 and 370 ppm, respectively). Medium rocks of the normal range are the least geochemically studied and typically are characterized low Nb and Ta concentrations. Almost all gabbroids as well as their metamorphosed analogues in the greenstone structures, are characterized by very low Nb (and Ta) concentration (two or more orders of magnitude) compared with Clark's values for basic rocks (20 ppm Nb and 0.48 ppm Ta) according to A.P. Vinogradov. Against this background, increased of Nb and Ta concentration is observed in the main rocks of anorthosite-rapakivi-granite plutons. However even in these rocks concentration of these elements rarely reach or does not achieve the values which are typical for subalkaline and alkaline basalts of continental rifts. The regional heterogeneity in Nb and Ta distribution is observed in alkaline rocks of different composition: in the Azov Sea region these rocks are characterized by high concentrations, while in the western part of the USh the content of these elements is extremely low. The increased concentration of these elements is also revealed in kimberlites from the Azov Sea region and the Kyrovohrad megablock of the USh. The authors give some considerations and assumptions about the dependence on geochemical features of the Precambrian igneous rocks of the USh from the geodynamic conditions of their formation.

*Keywords:* rare elements, niobium, tantalum, magmatic rocks, the Ukrainian Shield.