
Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, Н. В. Рыбина

**СОСТАВ АПАТИТА
КАК УНИВЕСАЛЬНЫЙ ИНДИКАТОР
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Новосибирск
«Свиньин и сыновья»
2022

УДК 549.753.1

ББК 26.311.1

Ю16

12+

Юдович, Я. Э.

Ю16 Состав апатита как универсальный индикатор геологических процессов / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, Н. В. Рыбина. – Новосибирск : Свиньин и сыновья, 2022. – 140 с.

ISBN 978-5-98502-252-0

В обширном обзоре рассказывается об уникальных свойствах апатита, который вследствие особенностей своей структуры допускает многообразные изоморфные замещения как в катионной части (Mn, Sr, Ba, PЗЭ, U и др.), так и в анионной (CO₂, SO₃, SiO₂, OH, F, Cl и др.). Поскольку эти замещения происходят при вполне определенных условиях как в эндогенных термальных, так и в экзогенных низкотемпературных процессах, то состав апатита оказывается индикатором этих процессов. При этом об условиях образования большинства магматических и метаморфических горных пород можно судить по составу аксессуарного апатита, а о генезисе фосфорных руд, как эндогенных (Хибинские, типа Кируна и др.), так и экзогенных (фосфоритов) – судят по составу рудообразующего апатита.

Начальным «триггером» рассмотрения апатита был недавний (2020 г.) обзор, охвативший 147 литературных источников и составленный четырьмя соавторами из Дублина и одним – из Стокгольма. Поскольку составители «ирландского» обзора практически не использовали литературу на русском языке, возникла необходимость серьезного дополнения его данными, приведенными в отечественной литературе, а также целым рядом и зарубежных работ, обзором не охваченных.

Получившийся в итоге текст должен значительно облегчить читателю-геологу практическое использование апатита как замечательного минерала-индикатора разнообразных геологических процессов.

Ключевые слова: апатит, карбонат-апатит (франколит), галогены, сульфат, элементы-примеси, марганец, стронций, PЗЭ, неодим, уран.

© Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, Н. В. Рыбина, 2022

© Оформление. ООО «Свиньин и сыновья», 2022

Yudovich, Ya. E.

The composition of apatite as a universal indicator of geological processes / Ya. E. Yudovich, M. P. Ketris, N. V. Rybina. – Novosibirsk : Svinyin i synovya Publ., 2022. – 140 p.

ISBN 978-5-98502-252-0

An extensive review describes the unique properties of apatite, which, due to the peculiarities of its structure, allows for diverse isomorphic substitutions both in its cationic part (Mn, Sr, Ba, REE, U, etc.) and in the anionic part (CO², SO³, SiO², OH, F, Cl, etc.). Since these substitutions occur under well-defined conditions in both endogenous thermal and exogenous low-temperature processes, the composition of apatite turns out to be an indicator of these processes.

At the same time, the conditions of formation of most igneous and metamorphic rocks can be judged by the composition of accessory apatite, and the genesis of phosphorus ores, both endogenous (Khibiny, Kiruna type, etc.) and exogenous (phosphorites), is judged by the composition of ore-forming apatite.

The review is based on the recent “Irish” review 2020, covering 147 literary sources and compiled by 4 co-authors from Dublin and one from Stockholm. Since the compilers of the “Irish” review practically did not use literature in Russian, it became necessary to seriously supplement it with the data given in the domestic literature, as well with a number of foreign works that are not covered by the “Irish” review.

The resulting text should make it much easier for the geologist reader to use apatite in practice as a remarkable mineral-an indicator of various geological processes.

Keywords: *apatite, carbonate-apatite (francolite), halogens, sulfate, trace elements, manganese, strontium, REE, neodymium, uranium.*

1. УНИКАЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ АПАТИТА

Как отмечают авторы «ирландского» обзора [130] удивительно широкое (повсеместное) распространение *акцессорного апатита* объясняется неспособностью основных породообразующих минералов удерживать значительное количество фосфора в своей кристаллической решетке.

Апатит как *породообразующий минерал* присутствует только в некоторых кумулятивных и редких типах изверженных пород – некоторых пегматитах, нельсонитах¹ и карбонатитах, а также в гипергенных фосфоритах (крупнейшем мировом источнике фосфора для удобрений).

Простейшая формула апатита обычно дается в форме $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, но нередко пишется с удвоенным количеством формульных единиц, как $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ для того, чтобы отобразить две структурные позиции Ca. Элементарная ячейка апатита может быть упрощена до формулы $\text{A}_5(\text{XO}_4)_3\text{Z}$ и, как правило, имеет гексагональную структуру.

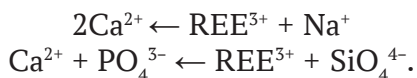
В позиции А размещается Ca^{2+} в двух структурных узлах с координацией 9 и 7: Ca1 и Ca2 (подробнее см. ниже).

¹Нельсониты – это породы, сложенные рутилом, ильменитом, апатитом и магнетитом. Залегают в виде даек и штоков в ассоциации с анортозитами, щелочными породами, карбонатитами, сиенитами. Разновидности нельсонитов выделяют по характеру главных минералов: рутил-ильменитовый, ильменитовый, титаномагнетитовый и магнетитовый.

1. Уникальность структуры апатита

В X-позиции с четверной координацией находится P^{5+} , и в одновалентной Z-позиции находятся галогены (Cl или F, со следовыми количествами Br и I), OH-группа или вакансия.

Замещающие элементы в позиции А могут включать значительные количества Sr^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , U^{4+} и Th^{4+} . В X-позиции P^{5+} может быть замещен небольшими высоkozарядными катионами, такими как S^{6+} , As^{5+} , V^{5+} и Si^{4+} . Трехзарядные лантаниды + иттрий – $REYs^{3+}$ ($REY = REE + Y$) входят в апатит посредством *сопряженного замещения* либо кальция, либо и кальция + фосфата:



REE + Y и Sr сильно накапливаются в магматических апатитах, так что в магматических системах апатит может контролировать значительную часть всего бюджета REE и Sr. Поэтому апатит может быть полезным индикатором в исследованиях магматического петрогенеза.

Согласно Википедии, первое научное описание апатита в 1788 г. сделал А. Г. Вернер, который и предложил название этого минерала. Термин происходит от греч. *ἀπατάω* – «обманываю». Это обусловлено тем, что апатит встречается в природе в разных видах и внешне похож на минералы берилл, диопсид или турмалин. Основным диагностическим признаком апатита служит призматический облик кристаллов; от похожего на него берилла апатит отличается существенно меньшей твердостью.

Согласно ирландскому обзору [130] и Википедии, различают три вида апатитов – конечных членов изоморфных серий:

- **гидроксиapatит**² (как все «биоapatиты») – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$;
- **фторапатит** (самый распространенный фосфат, как большинство высокотемпературных магматических апатитов) – $Ca_{10}(PO_4)_6(F)_2$;
- **хлорапатит** (таковы некоторые магматические и гидротермальные апатиты) – $Ca_{10}(PO_4)_6(Cl)_2$.

² Часто пишут не «гидроксид» а полностью – «гидроксил».

1. Уникальность структуры апатита

Поскольку здесь указаны только *конечные члены* изоморфных серий, среди этих «видов апатитов» нет такой распространенной и особо важной разновидности апатита, как низкотемпературный *фтор-карбонат-апатит* – основной компонент практически всех экзогенных фосфорных руд (фосфоритов). Его общая формула дается [52] в виде



Более подробную характеристику франколита читатель найдет в разделе 2.6.

Особенности структуры гексагонального апатита делает возможными необыкновенно много изоморфных замещений, притом, что эти замещения вполне закономерно связаны с определенными разновидностями апатита [52].

При *катионном* замещении Ca^{2+} образуются фторапатит, хлорапатит, франколит, и даже (как ни странно) – гидроксиапатит. В частности, при замещении $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$ получается фторапатит, а при замещении $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{U}^{4+}$ получается хлорапатит.

При замещении $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ образуется франколит, а при замещении $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{REE}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Vr}^{3+}$ – гидроксиапатит.

При *анионном* замещении $\text{PO}_4^{3-} \leftarrow \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ образуется даллит $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2[\text{PO}_4, \text{CO}_3]_6$, а при замещении $\text{PO}_4^{3-} \leftarrow \text{AsO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{CO}_3\text{F}^{3-}, \text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ – вилькеит $\text{Ca}_{10}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2[\text{SiO}_4, \text{PO}_4, \text{SO}_4]_6$.

Дополнительное усложнение в процессы катионного замещения в апатитах вносят два типа атомов Ca в его структуре, обозначаемые как Ca1 и Ca2 (рис. 1).

Как видно из рисунка, где дана проекция элементарной ячейки структуры апатита вдоль оси C, в позиции Ca1 атом кальция находится в 9-координации, в центре правильной тригональной призмы (CaO_9), в окружении анионов кислорода.

В позиции Ca2 атом кальция находится в 7-координации, в неправильном многограннике (CaO_{6A}), 6 вершин которого заняты анионами кислорода, а седьмая – анионами F^-, Cl^- , или OH^- (значок A на рисунке).

1. Уникальность структуры апатита

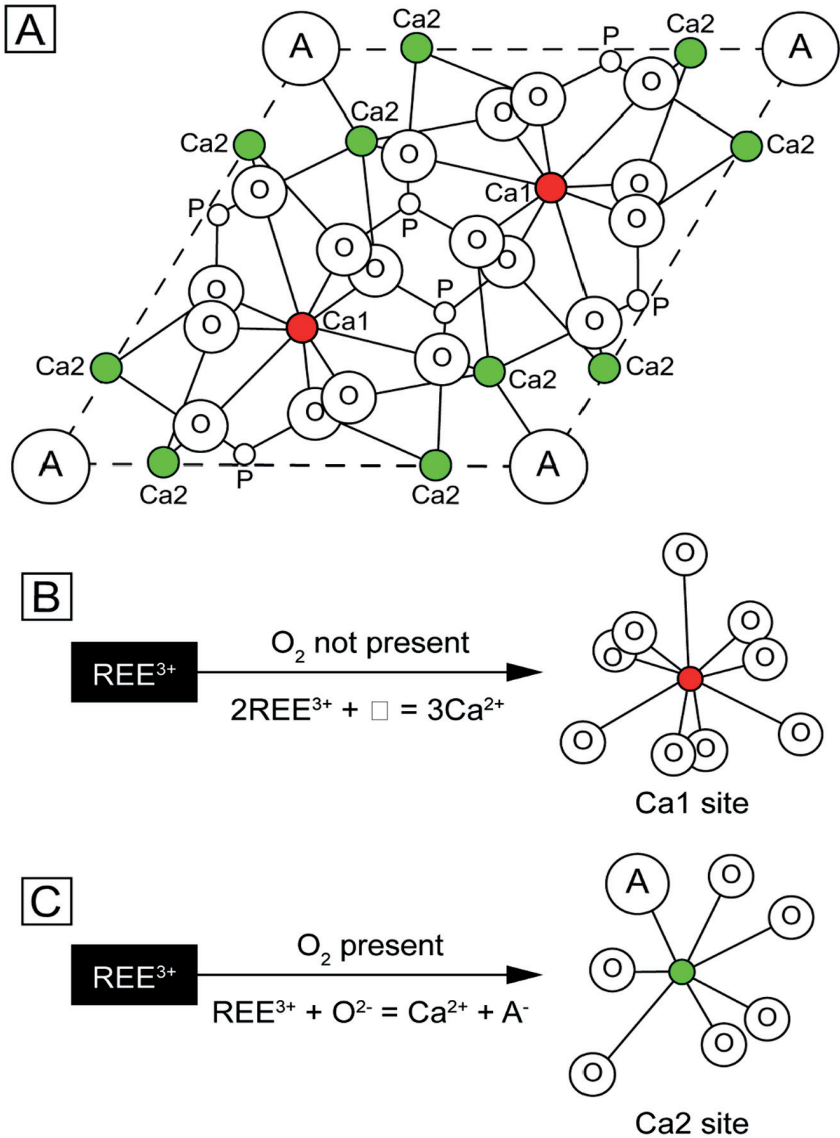
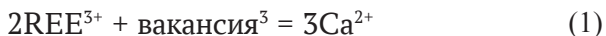


Рис. 1.

Схема вхождения катионов редкоземельных элементов (REE^{3+}) в структуру апатита, в зависимости от структурного положения атомов кальция в элементарной ячейке [104]

1. Уникальность структуры апатита

Существенно разная структурная позиция атомов Са обуславливает разные механизмы замещения Са трехвалентными ионами, в самом типичном случае – ионами редкоземельных элементов – REE³⁺, как видно в уравнениях (1) и (2):



Первая реакция замещения происходит в бескислородной восстановительной среде, тогда как вторая – в среде окислительной. Таким образом, наличие или отсутствие соседних с атомами Са вакансий в структуре апатита, содержащего примеси редкоземельных элементов (о чем можно судить по рамановским спектрам комбинационного рассеяния), – позволяет судить о редокс-обстановке образования апатита.

Аманда Гарсия [104] провела специальные эксперименты, чтобы установить возможность использования редкоземельного элемента самария в качестве кислородного палео-барометра, что имеет особое значение для эдиакарских и нижнекембрийских фосфоритов, возникших в переломную эпоху эволюции земной атмосферы. Она смешивала порошок гидроксиапатита с 2.5 мас.% Sm₂O₃ и с 10 мас.% раствора SmCl₃ и нагревала смесь при 900 °С 5 часов, после чего изучала рамановские спектры. Крайние концентрации кислорода были 0% (аргоновая атмосфера или вакуум) и 20.9%, с промежуточными значениями 0.2, 1.2 и 10% газообразного O₂. В итоге ей было показано, что изменение концентрации кислорода от 0 до 20.9% привело к сдвигу полос в рамановских спектрах комбинационного рассеяния Sm³⁺ с 605 до 607 нм и с 652 до 654 нм. Спектральное разрешение использованного ею прибора T64000 составляло при этом всего 0.03 нм, что значительно меньше наблюдаемого сдвига положения полос (которое, таким образом, значительно превосходит ошибку анализа).

³ На рис. 1 вакансия изображена как пустой квадратик.

2. «ИРЛАНДСКИЙ» ОБЗОР

В качестве «триггера» для нижеследующего изложения послужил для нас недавний обзор (2020 г.), охвативший 147 литературных источников. Обзор составлен четырьмя соавторами из Дублина и одним – из Стокгольма, и для простоты назван нами «ирландским» [130].

Поскольку составители ирландского обзора практически не использовали литературу на русском языке⁴, возникла необходимость серьезного дополнения его данными, приведенными в отечественной литературе, в основном в публикациях первых двух декад 21-го столетия.

Кроме того, как показывает название (The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies), основное внимание авторов было сосредоточено на высокотемпературном *эндогенном детритовом апатите* из терригенных осадочных пород, состав которого позволяет довольно уверенно судить об источниках сноса, а также на апатите из эндогенных руд, например, таких, как апатит-магнетитовые «типа Кируна». В то же время, значительно меньшее внимание в ирландском обзоре уделено низкотемпературному *гипергенному апатиту*, который авторы называют «аутигенным». Это в первую очередь,

⁴ Кроме активного цитирования работ Е. А. Белоусовой [84, 85], но только потому, что эти работы англоязычные, а их автор с некоторых пор проживает и работает в Австралии.

2.1.1. Гидроксил

фтор-карбонат-апатит (франколит) фосфоритов, а также апатит биогенный, то есть гидроксиапатит – компонент зубов и костей животных. Поэтому и в этой части ирландский обзор нами существенно дополнен современными данными.

2.1 Анионные минералообразующие составляющие апатита

2.1.1. Гидроксил

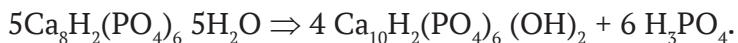
Кристаллизация фосфата Са из очень слабо пересыщенных растворов происходит по так называемому «классическому» механизму, когда на активную ростовую поверхность медленно осаждаются ионные мономеры. Если же раствор пересыщен, то «классический» механизм роста уступает место «неклассическому», когда на активную поверхность быстро садятся целые ионные кластеры. В частности, высота ступеней на поверхности активного роста (0.8 нм) превышает ширину молекулярной единицы 0,24 нм для иона фосфата PO_4^{3-} , а кинетический коэффициент прикрепления единицы роста к ступеням (т. е. кинетический коэффициент ступени) в физиологических условиях (рН 7.4) в 100 раз меньше, чем для аналогичных ионных минералов.

В этом можно видеть причину того, что в естественных условиях биогенный гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ сразу не образуется, а предваряется биофосфатом-1 – либо октакальций-фосфатом $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, либо брушитом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при особо сильных пересыщениях – аморфным Са-фосфатом $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{HO}$ ($n = 3-4.5$). Гидроксиапатит оказывается биофосфатом-2, он образуется только по субстрату биофосфата-1, чаще всего – октакальцийфосфата.

Изучая уrolиты, сыктывкарская минералогиня Валентина Каткова доказала, что фосфатные сферолиты и сферокристаллы мономинерального состава в уrolитах являются *псевдоморфозами карбонатного гидроксиапатита по октакальцийфосфату*. В согласии с зарубежными предшественниками [88; 133], она допускает, что процесс трансформации был результатом гидролиза

2.1 Анионные минералообразующие составляющие апатита

с потерей октокальцийфосфатом трех молекул воды при повышенных pH:



При этом отмечается, что «в фосфатных уролитах, как правило, основными минеральными составляющими являются струвит, карбонатсодержащий гидроксилapatит и ньюбериит» [29, с. 12].

Недавно было показано, что на основании изучения морфологии кристаллов так называемого *наногидроксиapatита* (НГАП) можно судить о том, какие полисахариды присутствовали в окружающей среде при зарождении кристалликов НГАП. Дело в том, что природные полисахариды играют важную роль в формировании кристаллов НГАП в биологических системах. Китайские исследователи [101] синтезировали кристаллы НГАП в присутствии четырех полисахаридов: пектина, каррагинана, хитозана и амилозы, обозначенных как РеНа, СаНа, СsНа и AmНа, соответственно. Форма полученных кристаллов игольчатая/стержневидная во всех случаях, а их размер увеличивается в порядке РеНа \Rightarrow СаНа \Rightarrow СsНа \Rightarrow AmНа. Присутствие полисахаридов индуцирует гетерогенное зародышеобразование НГАП и далее модулирует рост кристаллов. Однако высокая концентрация полисахаридов и короткое время реакции неблагоприятны для роста кристаллов НГАП, особенно для полисахаридов с карбоксильными группами. В итоге, полученные результаты могут дать представление о влиянии полисахаридов с различными химическими функциональными группами ($-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) на формирование кристаллов НГАП.

Один из природных путей формирования биоapatита (позволяющий производить «ремонт» поврежденных костей) – получение его путем метасоматической фосфатизации пористого карбоната кальция, структурно совместимого с фосфатом. Давно было известно, что гидроксилapatит можно получить путем обработки фосфатным раствором кораллов, а недавно провели успешный эксперимент по фосфатизации ламеллярной области кости каракатицы (*Sepia officinalis*). Главное в этом эксперимен-

2.1.1. Гидроксил

те – получение вначале промежуточного соединения – *аморфного карбоната*. В результате за короткое время (до нескольких часов) удалось получить *аморфный дигидрат гидрофосфата кальция* $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [96].

Не так давно было экспериментально показано, что при мочекаменной болезни (нефролитиазе) формирование моногидрата кальциевого оксалата *вевеллита* $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теснейшим образом связано с более ранним образованием гидроксиапатита. Были проведены модельные эксперименты, показавшие полную реальность замещения карбонатного гидроксиапатита – вевеллитом [125].

Дело в том, что давно известные урологам так называемые *бляшки Рэндалла*, образующие непосредственно в почечной ткани более светлые органо-минеральные пятна, в своей минеральной части состоят как раз из карбонатного гидроксиапатита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{OH}$. Под воздействием патогенного понижения pH урины вплоть до значений $\text{pH} = 4.5$, бляшки Рэндалла частично растворяются, высвобождая Ca^{2+} в жидкую фазу, и тем самым индуцируют осаждение на них вевеллита. Действительно, медики уже давно знали, что многие оксалатные камни «сидят» непосредственно на бляшках Рэндалла.

Иногда в образцах заведомо биогенного гидроксиапатита по спектрам ЭПР находят *примесь азота*, которой, вообще говоря, здесь быть не должно. Как экспериментально показал Н. О. Дудченко [22], при термообработке биогенного гидроксиапатита в условиях недостатка кислорода в образцах образуются азотсодержащие радикалы (NO_4^{2-}). При термообработке минерала в условиях избытка кислорода такие радикалы не образуются. При этом максимальная интенсивность спектра ЭПР азотсодержащих радикалов или максимальное их количество наблюдается при отжиге в температурном диапазоне 800–850 °С. Украинский автор пришел к выводу, что данный азотсодержащий центр входит в структуру биогенного гидроксиапатита за счет изоморфного замещения фосфора азотом (P←N). Таким образом, примесь азота в природном биогенном апатите указывает, что он претерпел термальное воздействие.

2.1 Анионные минералообразующие составляющие апатита

Более того, при природном нагреве заведомо биогенных апатитов могут формироваться такие редкие минералы, как *берлинит* $\text{Al}[\text{PO}_4]$ и *гидроксил-эллестадит* $\text{Ca}_5[(\text{Si}, \text{P}, \text{S})\text{O}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$, найденные в румынской пещере Цикловина. Поскольку они образовались из пещерных гуано, а никакого внешнего нагрева гуано представить невозможно – авторы этой удивительной находки предположили, что высокие температуры как-то возникали в самом гуано [116].

Некоторые материалы по теме приводились в нашей книге [80, с. 284]. Сделанные там ссылки на литературу здесь заменены угловыми скобками. В частности, сообщалось, что фосфатные конкреции в куонамской свите кембрия на р. Молодо сильно отличаются по составу от вмещающих (практически бескарбонатных) черных кремнисто-глинистых аргиллитов. По мнению сибирских геологов, это указывает на биохимическую (бактериальную) природу фосфата <...>.

Явно биогенным представляется источник фосфора в фосфоритах среди цианобактериальных матов на атоллах Полинезии <...>. Среди сросшихся гроздьевидных скоплений молодежи пелиципод в заливах Нарагансетт (*Merseparia merseparia*) и Бока Кигега во Флориде (*Agropecten irradians*) описаны микроконкреции, размером до 250 мкм, аморфного Са-фосфата (иногда с примесью Al-фосфатов) с концентрически-зональной структурой. Скорее всего, эти образования биогенные – копролиты <...>.

2.1.2. Галогены

Как было показано при изучении Магнитогорского рудно-магматического комплекса Южного Урала, соотношение галогенов в апатите является отличным индикатором флюидного режима в петро- и рудогенезе [10]. Дело в том, что существуют два тренда магматической дифференциации: (1) толеитовый – эволюция расплава в сторону накопления железа и образования железистых габброидов, с которыми и связаны титано-магнетитовые руды Куйбасовского массива и (2) известково-щелочной – эволюция расплава в сторону повышения его кремнекис-

2.1.2. Галогены

лотности и щелочности, что отражает изменение железистости магматитов субвулканических и гипабиссальных фаций габбро-гранитной Магнитогорской интрузии, с которой связано скарново-магнетитовое оруденение. Согласно экспериментальным данным, возникновение толеитового и известково-щелочного трендов дифференциации расплавов обусловлено ликвидационным ортопироксеновым барьером, преодоление которого зависит от степени насыщения расплава водой. Эти тренды хорошо фиксируются по содержанию хлора и фтора в апатитах. Как видно на составленном авторами графике «хлор – фтор» [10, рис. 2, с. 31], здесь выделяются четкие поля по величине отношения Cl/F:

- а) в породах габбро-гранитной интрузии $Cl/F = 0.0-0.35$;
- б) в безрудных габбро $Cl/F = 0.35-0.90$;
- в) в рудоносных (титано-магнетитовых) габбро $Cl/F = 0.90-3.40$.

По мере движения вверх от «сухих» восстановленных магм к более водным и окисленным, флюид становится *более хлористым*. Таким образом, количественное содержание хлора и фтора в апатитах пород и руд является качественной характеристикой флюидного режима при их образовании.

Исследователи трех северно-чилийских железо-фосфорных месторождений (типа Кируна) мелового возраста в Андах также указывают, что соотношение галогенов в апатитах является важным индикатором флюидного режима при их образовании [118]. Несмотря на разноречивость предложенных моделей, авторы склоняются к новой *модели флотации*, в которой микролиты магматического магнетита кристаллизуются из силикатного расплава, а затем поднимаются, увлекаемые пузырьками жидкостей, растворенных в магме. По мере подъема этих суспензий магматического магнетита, они сливаются, и содержание магнетита увеличивается за счет осаждения гидротермального магнетита в виде ободков на первичном магнетите и заполнения промежуточного пространства вплоть до уровня нейтральной плавучести, что отражает непрерывный процесс – от магматического до гидротермального.

2.1 Анионные минералообразующие составляющие апатита

В 8 расслоенных трапповых интрузиях Сибирской платформы по данным свыше 1000 анализов была изучена геохимия хлора и фтора в аксессуарных апатитах, а также в породообразующих слюдах и амфиболах [54]. В подавляющей массе апатитов $F > Cl$. Максимальные содержания галогенов имеют хлорапатит ($Cl = 6.97$ мас.%) и фторапатит ($F = 6.04$ мас.%). Общая железистость ($f = Fe/(Fe + Mg)$, ат.%) фемических минералов варьирует: в слюдах от 2 до 98 ат.%, в амфиболах от 22 до 95 ат.%. На графиках зависимости $Cl - f$ и $F - f$ в минералах при повышении f отмечается увеличение содержания Cl , а при понижении f – увеличение F . Таким образом, хлор проявляет ярко выраженную феррофильность, а фтор – магниофильность.

В породообразующих минералах наиболее богатыми галогенами являются: фторфлогопит ($F = 7.06$ мас.%, $f = 7$ ат. %), хлораннит ($Cl = 6.30$ мас.%, $f = 89$ ат. %), хлорферригастингсит ($Cl = 5.22$ мас.%, $f = 90$ ат. %). Предполагается, что кристаллизация галогенсодержащих минералов происходила в условиях повышенного флюидного давления галоидоуглеродородных флюидов на уровнях MW-, IW- и QIF- буферов. Показателем восстановительных условий магматического процесса являются находки в породах графита и самородных металлов.

Особый интерес представляет проведенное в 2014 г. тщательное изучение фосфатных минералов из хондритов «Урал», «Озерное» и «Челябинск», образцы которых находятся в экспозиции Уральского геологического музея при Уральском государственном горном университете (Екатеринбург) [24]. Во всех случаях в хондритах были установлены хлорапатит и мерриллит. Мерриллит $Ca_9Na(Fe, Mg)[PO_4]_7$ является безводным конечным элементом серии 14 твердых растворов, а гидролизованым конечным элементом является витлокит $Ca_9(Fe, Mg)[HPO_4][PO_4]_6$. Однако вопреки более ранним (менее тщательным) исследованиям, витлокит в изученных образцах хондритов обнаружен не был,

Изучение других метеоритов показало, что мерриллит является преобладающим первичным Са-фосфатным минералом в марсианских метеоритах и, следовательно, на Марсе. Минерал

2.1.2. Галогены

является главной фазой в исследовании различий геологических процессов между Землей и Марсом. Предполагается [82], что мерриллит имеет даже астробиологическое значение – он мог бы послужить источником фосфора для жизни на Марсе!

Что касается уральских метеоритов, то в 4-х зернах хлорapatита из хондрита «Урал» содержание Cl составило 4.28–4.70%, в зерне апатита «Озерное» Cl = 4.09%, а в четырех зернах хлорapatита из хондрита «Челябинск» Cl = 3.04–4.07%. При этом в хондрите «Челябинск» определены две разновидности хлорapatита – предельно хлористый и с высоким содержанием гидроксильной группы.

К сожалению, как отмечают наши геологи [24], изучение образцов метеорита «Озерное» оказалось связано с весьма неприглядной историей. Этот метеорит был найден в 1983 году пастухом Н. Л. Хисматуллиным в 4 км севернее участка Озерный Зауральского совхоза Альменевского района Курганской области (примерно в 100 км юго-западнее Кургана). В 1985 г. этот же человек обнаружил второй кусок идентичного хондрита у поселка Озерное в этом же районе, так что общая масса обоих фрагментов составила около 3.66 кг. Оба они были переданы для изучения в Уральскую комиссию по метеоритам, а в 2014 г. небольшой фрагмент от первого куска уже хранился в Уральском геологическом музее (его авторы и изучили).

Однако одновременно со вторым куском хондрита «Озерное» был обнаружен более крупный фрагмент метеорита весом 22.4 кг (там же – рядом с поселком Озерное), но его умышленно не передали на изучение специалистам. А в 2007 г. данный фрагмент оказался уже в Кургане и вскоре был продан владельцем известному коллекционеру метеоритов С. П. Васильеву (проживающему в Праге) – и с разрешения Министерства культуры РФ (!) был вывезен в Чешскую Республику... Наши патриотически настроенные геологи [24] возмущенно напоминают читателю о полной незаконности этой коммерции, ибо согласно российским законам, «внеземные тела, упавшие на территории РФ, являются культурным наследием и достоянием России».

2.1 Анионные минералообразующие составляющие апатита

Итак, в рамках нашей темы хлорапатит и в особенности мерриллит, могут оказаться *индикаторами внеземного (метеоритного) генезиса вмещающей их породы.*

2.1.3. Сульфат и кремнезем

Поскольку одним из компонентов, входящих в анионную часть апатита, может быть сульфат, некоторые апатиты содержат серу. Интерес к вхождению серы в апатит заметно возрос после недавних извержений вулканов Эль Чикон (в Мексике) и Пинатубо (на Филиппинах), в лавах которых содержался ангидрит, а большие массы серы были выброшены в атмосферу. Раньше ангидрит в эффузивах не отмечали, поскольку он быстро растворялся метеорными водами или исчезал еще раньше – при постмагматических гидротермальных процессах. Поэтому для изучения магматической геохимии серы гораздо более подходит более устойчивый ранний апатит.

В 2004 г. ганноверские геохимики [119] провели специальные эксперименты при 200 МПа и 800–1.100 °С со стеклом, имитирующим состав риолита ($\text{SiO}_2 = 77.34$, $\text{Na}_2\text{O} = 4.24$, $\text{K}_2\text{O} = 4.85\%$), но без компонентов апатита. В расплав этого стекла добавили 4 вес.% апатита ($\text{CaO} = 55.80$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 42.10$, $\text{Cl} = 0.04$, $\text{F} = 3.22\%$). Последующее добавление в систему до 0.5% S в окислительных условиях увеличило растворимость апатита в расплаве, поскольку часть Ca связывалось с серой. Если в эксперименте содержание серы в расплаве уменьшали, то при снижении температуры содержание серы в апатите также убывало. Молярный коэф. распределения серы между апатитом и расплавом K_d_s при снижении температуры увеличивался от 4.5 до 14.2 в условиях недосыщения ангидритом. Однако в пересыщенном ангидритом расплаве, при 800 °С K_d_s был ниже – около 8. Таким образом, величина K_d_s зависит не только от температуры, но и от содержания серы в расплаве. В итоге, эти первые эксперименты показали, что по содержанию серы в апатите можно судить об эволюции содержаний серы в магматических системах – при окислительных условиях.

В 2011 г. итальянские вулканологи изучили в шлифах 14 образцов из лав двух исторических извержений Везувия – 1631

2.1.3. Сульфат и кремнезем

и 1872 гг. Удалось выделить 5 разновидностей апатита, каждый из которых не только отличается ассоциацией с другими минералами, но имеет и ясные различия по цвету, структуре и составу [123]. Например, апатиты типа-1 (желтые) и типа-4 (зеленые) ассоциируются с крупнокристаллическим клинопироксеном и флогопитом, а апатиты типа 2 (прозрачные и бесцветные) – с микрокристаллическими минералами группы канкринита, полевыми шпатами и непрозрачным рудным. На треугольниках Si–S–P/100 эти типы образуют почти неперекрывающиеся поля. Например, самые бедные кремнием и самые сернистые – это апатиты типа 3 (прозрачные и бесцветные), а самые кремнистые – это апатиты типа 5 (аквамаринового цвета). Итак, вполне заметные примеси кремния и серы, замещающих фосфор, позволяют хорошо различать разные типы апатитов из вулканических извержений.

В 2013 г. екатеринбургские геологи [1] описали среднедевонские эпидотсодержащие порфиры трахиандезит-трахидацитового состава, образующие дайковое поле в зоне активной континентальной окраины Среднеуральского сегмента Уральского складчатого пояса. Замечательной особенностью этих пород является присутствие *серосодержащего апатита и магматического ангидрита*. Апатит обладает осцилляторным типом зональности по сере и прогрессивным по фтору. Содержание SO_3 варьирует от 0.5 до 1.5 мас.% в ядрах и от 0.05 до 0.2 мас.% в каймах фенокристов апатита. Считают, что кристаллизация богатого серой апатита происходила при 850–800 °С и 10–8 кбар. Бедный серой апатит в парагенезисе с ангидритом был образован при 725–700 °С и 7.5–6 кбар. Исходная магма была очень богата водой, сульфатнасыщенной и окисленной с фугитивностью кислорода – 0.5–1.5 лог. ед. выше буфера NNO. Источником серы могли являться как обогащенные сульфидами породы нижней коры, так и эманации мантийных флюидов, отделяющихся от мафических магм.

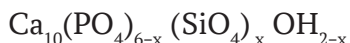
В работе уральских геологов [73] было отмечено, что для пород позднепалеозойского Худолазовского комплекса, специализированного на Cu–Ni-оруденение, характерны апатиты с наиболее высокими содержаниями сульфатной серы (до 0.65 мас.%),

2.1 Анионные минералообразующие составляющие апатита

изоморфной с фосфором в составе анионного комплекса $(\text{PO}_4)^{3-}$. Эти апатиты имеют пониженное содержание фтора (<2 мас.%) при заметном содержании хлора (до 1.50 мас.%). Такой характер соотношения галогенов и серы в апатитах может быть рекомендован в качестве одного из наиболее эффективных индикаторных признаков специализации позднепалеозойских аккреционно-коллизийных габбродолеритов Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала на *Cu-Ni-оруденение*. Дополнительным критерием такой специализации служит наличие в породах сульфидных минералов, богатых *Cu*, *Ni* и *Co*.

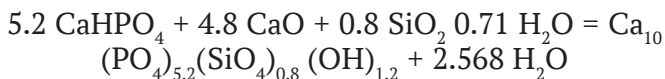
Согласно обзору новосибирских химиков [75], замещение фосфатной группы силикатной группой SiO_4^{4-} придает поверхности гидроксиапатита (ГАП) новые свойства, поэтому такой Si-ГАП находит широкое применение в медицине для покрытия имплантантов, синтеза биосовместимой керамики, получения лекарственных и косметических средств и т. д. [75, с. 478]: «Высокую поверхностную активность Si-ГАП <...> связывают с образованием на поверхности материала силанольных групп $-\text{SiOH}$ <...>. Вследствие различий в размерах тетраэдрических анионов (расстояния $\text{Si}-\text{O} = 0.166$ нм, $\text{P}-\text{O} = 0.155$ нм) замещение фосфатного иона на силикатный сопровождается микронапряжениями в структуре апатита. В результате этого происходит сегрегация ионов силиката на поверхности частиц».

При механохимическом синтезе Si-ГАП в планетарной мельнице, где смешивались монетит CaHPO_4 , CaO и аморфный силикагель состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.59-0.71$), с последующим отжигом при 1000°C в камерной электропечи, получали продукт с формулой:



где x задавали равным 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8.

Например, ГАП-08 получили механохимическим путем согласно уравнению:



2.1.4. Карбонат

Карбонатные радикалы CO_3^{2-} могут формироваться уже в *биоапатите* (гидроксиапатите), где они могут замещать как OH^- , так и PO_4^{3-} в решетке. Карбонат уменьшает кристалличность апатита и делает его более аморфным и хрупким. Карбонатные апатиты особо характерны для костной ткани. В тканях зуба они образуются в непосредственной близости от эмалево-дентинной границы за счет производства анионов HCO_3^- клетками пульпы (одонтобластами). Образование HCO_3^- возможно в результате метаболизма аэробной микрофлоры зубного налета. Накопление карбонатапатита свыше 3–4 % от общей массы гидроксиапатита способствует развитию кариеса. С возрастом количество в зубах карбонатапатитов увеличивается.

При формировании большинства *фосфоритов* карбонат-апатит (*франколит*) образуется в диагенезе, по мере погружения осадка и его удаления от раздела «наддонная вода/осадок». В этом процессе, как показали В. С. Савенко и его дочь А. В. Савенко [56], происходит нарастание карбонатной щелочности поровых вод, в результате чего первоначально образованный осадок фосфата кальция начинает растворяться и возвращать в поровые воды (и далее в наддонную воду – «фосфорное дыхание осадка») фосфатную группу PO_4^{3-} которая замещается карбонатной группой CO_3^{2-} .

В свою очередь, если сформировавшиеся в диагенезе фосфориты погружаются в зону катагенеза, то как показали виднейшие наши фосфоритчики Ю. Н. Занин [25] и В. З. Блисковский [9], в составе франколитов происходит сильное снижение карбонатности, с соответствующим выносом стронция.

Итак, в аспекте нашей темы (апатит как индикатор), содержание группы CO_3^{2-} в апатите может служить индикатором:

- а) принадлежности минерала к биоапатитам;
- б) формирования минерала в диагенезе;
- в) изменения минерала в катагенезе.

Помимо известных месторождений фосфоритов, где фосфатный минерал представлен диагенетическим франколитом, необходимо особо отметить *громадные ресурсы франколита*

2.2. Катионные элементы-примеси в апатитах

в коре выветривания карбонатитов уникального российского месторождения Томтор – с комплексными ниобиево-редкоземельно-скандиевыми рудами. Месторождение расположено на севере Якутии и приурочено к одному из крупнейших в мире карбонатитовых комплексов ($S=300 \text{ км}^2$) с наиболее значительным по площади проявлением карбонатитов (12 км^2). Массив имеет округлую в плане форму и концентрическое зональное строение – карбонатиты образуют его центральное ядро, а щелочные и нефелиновые сиениты, занимающие большую часть площади массива, слагают краевую зону; карбонатизированные ийолиты, значительно уступающие по площади сиенитам, присутствуют в виде серповидного тела, отделяющего сиенитовую краевую зону от карбонатитового ядра массива. В пределах Томторского массива предварительно оценено коренное месторождение железных руд с ресурсами более 1 млрд т. *В корах выветривания карбонатитов выявлены франколитовые руды с ресурсами P_2O_5 около 500 млн т при средних содержаниях пятиокиси фосфора около 17%*. Однако главное богатство Томтора – его уникальные комплексные редкометалльные руды, которые содержат в рудном комплексе более двух с половиной десятков компонентов и которые значительно превосходят по своим параметрам руды самых богатых разрабатываемых зарубежных редкометалльных месторождений кор выветривания карбонатитов Араша и Маунт Вельд.

2.2. Катионные элементы-примеси в апатитах

Как указано в ирландском обзоре [130], элементы-примеси магматического апатита успешно использовались в качестве петрогенетического инструмента. Весьма употребительны «*биplotты*» – бинарные графики, где по осям откладываются характерные отношения, например:

– La/Lu,

– La/Sm,

– сумма всех РЗЭ (ΣREE)

– соотношение «легкие РЗЭ/тяжелые РЗЭ» (LREE/TREE),

где легкие РЗЭ включают элементы от лантана до празеодима, а тяжелые РЗЭ – от тербия до лютеция,

2.2.1. P3Э, их «спектры» и характерные отношения

– соотношение «легкие P3Э/средние P3Э» (LREE/MREE), где средние P3Э включают элементы от неодима до гадолиния,

– Th/U,

– Sr/Y

и целый ряд других, в особенности пропагандируется биplot Sr/Y – LREE, на котором выделяется 6 полей с взаимными перекрытиями, не превышающими 15 % площади полей.

2.2.1. P3Э, их «спектры» и характерные отношения

Редкоземельные элементы или REE в англоязычной литературе являются важнейшими примесными элементами в катионной части апатита. Обычно их разделяют на группы *легких* (LP3Э или LREE, La–Nd или иногда шире, La–Gd), *средних* (CP3Э или MREE, Pm–Ho) и *тяжелых* (TP3Э или HREE, Er–Lu).

В русской литературе согласно Д. А. Минееву [45] принято несколько иное деление лантанидов на группы, использованное, например, и в статье В. В. Гордиенко по гранитным пегматитам [12]. P3Э делят на *цериевые* – ΣCe (от La до Nd) и *иттриевые* – ΣY , причем иттриевые P3Э разделяют на две подгруппы – ΣY_1 (от Sm до Ho) и ΣY_2 (от Er до Lu). Составы P3Э отображают на треугольнике $\Sigma\text{Ce} - \Sigma\text{Y}_1 - \Sigma\text{Y}_2$. «Легкими» P3Э называют сумму $\Sigma\text{Ce} + \Sigma\text{Y}_1$, а «тяжелыми» – Y_2 . Очевидно, что те P3Э, которые на Западе называют «средними» (MREE), в терминах Минеева – это P3Э группы ΣY_1 .

Широчайшее применение получили графики («спектры»), где по абсциссе расположены символы P3Э в порядке увеличения их атомного номера (от La = 57 до Lu = 71), а по ординате – их содержания в апатите, нормированные чаще всего по хондриту, и реже – по «сланцу», то есть по среднему составу постархейского глинистого сланца (PAAS), вычисленного в свое время С. Тейлором и С. Мак-Леннаном [64]. Другая нормировка была предложена Д. Пайпером [121] по составу «среднего сланца» (AS) Северной Америки, Европы и СССР.

Нормировка обычно изображается нижним символом N, например, La_N или Sm_N . Содержания P3Э, используемые для нормировки, показаны в табл. 1.

2.2. Катионные элементы-примеси в апатитах

Таблица 1

Средние содержания (ppm) PЗЭ в хондритах и двух средних «сланцах», используемые для нормировки

PЗЭ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Хондриты	0.3	0.5	0.1	0.6	0.2	0.08	0.4
AS	41	83	10.1	38	7.5	1.61	6.35
РАAS	38	80	8.9	32	5.6	1.1	4.7
PЗЭ	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Хондриты	0.05	0.35	0.07	0.2	0.04	0.2	0.035
AS	1.23	5.5	1.34	3.75	0.63	3.53	0.61
РАAS	0.77	4.4	1.0	2.9	0.4	2.8	0.43

При сильном преобладании легких PЗЭ_N над средними и тяжелыми, ломаная кривая, соединяющая точки содержаний индивидуальных лантаноидов, слева сильно «задрана» кверху; при сопоставимых содержаниях ЛPЗЭ_N с CPЗЭ_N+TPЗЭ_N кривая «пологая», приближающаяся к горизонтали, а при повышенных содержаниях CPЗЭ_N – кривая в своей средней части выпукла – «колоколообразна». Поэтому форма «спектров» (наряду с численными показателями La/Lu, La/Yb или La/Sm) служит важным элементом описания распределения PЗЭ в апатитах – и соответственно, одним из критериев генетической диагностики апатитов и вмещающих их пород.

Например, выполненный методом ИСП-МС с лазерной абляцией анализ биоapatитов верхнефранских и нижнефаменских конодонтов Южн. Урала [30], после нормализации содержаний PЗЭ по РАAS показал колоколообразную форму «спектра», означающую накопление средних PЗЭ. Причиной отличия «спектра» от типичного для фосфатов, образованных в равновесии с морской водой, считают «литогенное воздействие» – диагенетическое заимствование PЗЭ биоapatитом из вмещающих осадков.

Отдельного рассмотрения требуют широко применяемые показатели, называемые цериевой и европиевой аномалиями, обозначаемые как $Ce^A = Ce/Ce^*$ и $Eu^A = Eu/Eu^*$.

Цериевая аномалия $Ce^A = Ce/Ce^*$

Аномалия церия рассчитывается как отношение аналитически определенного хондрит-нормированного церия (Ce_N) к рас-

2.2.1. РЗЭ, их «спектры» и характерные отношения

четной величине Ce^* , которая представляет собою «взвешенную» сумму нормированных содержаний лантана и неодима (т.е. как бы «теоретическое» содержание церия):

$$Ce^A = Ce_N / Ce^*,$$

где $Ce^* = 1/3 (1.44La_N + 0.66 Nd_N)$.

Таким образом, $Ce^A = 3Ce_N / (1.44La_N + 0.66 Nd_N)$

Коэффициенты 1.44 и 0.66 соответствуют соотношению лантана, церия и неодима в композите (сборной пробе) Северо-Американского сланца NASC ($La = 31$ г/т, $Ce = 67$, $Nd = 34$). Хотя никаких отрицательных значений здесь быть не может, в литературе значения $Ce^A > 1$ принято называть «положительными», а значения $Ce^A < 1$ – «отрицательными». Правильнее, конечно, именовать их *избыточными и дефицитными*. Впрочем, в литературе попадаются работы <...>, в которых величина Се-аномалии вычисляется иначе, по формуле $Ce^A = \log [3Ce_N / (2La_N + Nd_N)]$. В такой форме она действительно может быть и отрицательной, и положительной (без кавычек).

Как известно [80, с. 277–288], церий – единственный элемент из группы лантаноидов, который при значениях Eh, свойственных азрированным водам, способен окисляться из формы Ce^{3+} до формы Ce^{4+} . В такой форме он легко гидролизуется, захватывается Fe-Mn гидроксидами и удаляется из воды. В результате этого процесса на кривой нормированного распределения РЗЭ появляется характерный *цериевый минимум* – индикатор кислородных фаций, характерных для современного хорошо азрированного океана <...>.

В 1983 г. путем сравнения прецизионных определений РЗЭ в поверхностных и глубинных (2500 м) водах Атлантики и Пацифики было надежно доказано, что с глубиной содержания легких лантаноидов (Ce, La, Nd, Sm) убывают, а тяжелых (Eu, Gd, Dy, Er, Yb) – нарастают. При этом среди ЛРЗЭ наиболее резко проявлено убывание Се, например в СЗ Атлантике оно снижается от $120 \cdot 10^{-7}$ до $24 \cdot 10^{-7}$ г/т⁵. Этот глобально-океанический феномен обязан по-

⁵ Наш пересчет с пМоль/кг на 10^{-7} г/т.

2.2. Катионные элементы-примеси в апатитах

глощению ЛРЗЭ из морской воды на взеси Fe-Mn гидроксидов, порожденной разгрузкой подводных гидротерм. Даже на расстоянии до 1400 км от оси Восточно-Тихоокеанского поднятия 90% всего марганца находится в воде в форме частиц взеси размером $<0.4 \text{ мкм} < \dots >$. Как видно из этих данных, содержания Се могут изменяться впятеро, поэтому величина Се-аномалии является чувствительным индикатором тонкой редокс-зональности водной толщи $< \dots >$.

В воде, обедненной кислородом (субоксидной) показатель Ce/Ce^* составляет примерно 0,6–0,9, а в бескислородной воде может достигать значения 1.0. Таким образом, значение цериевой аномалии в минералах, образовавшихся в былой морской воде – *важный «палеомаринный» индикатор редокс-условий*, т.е. условий, существовавших в древних морях, и позволяющий судить о глубине образования апатита.

Европиевая аномалия $\text{Eu}^A = \text{Eu}/\text{Eu}^*$.

Аномалия европия рассчитывается как отношение аналитически определенного хондрит-нормированного европия (Eu_N) к расчетной величине Eu^* , которая представляет собой полусумму нормированных содержаний соседей европия – самария и гадолиния (т.е. как бы «теоретическое» содержание европия): $\text{Eu}^A = \text{Eu}_N/\text{Eu}^*$, где

$$\text{Eu}^* = \frac{1}{2} (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N).$$

Таким образом, $\text{Eu}^A = 2\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$. Хотя никаких отрицательных значений здесь быть не может, в литературе значения $\text{Eu}^A > 1$ принято называть положительными, а значения $\text{Eu}^A < 1$ – отрицательными. Правильнее, конечно, именовать их *избыточными и дефицитными*.

Подобно церию, трехвалентный европий – Eu (III) также может изменить свою валентность, но не окислиться, а восстановиться до Eu(II). Однако современные редокс-условия океана таковы, что даже в анокисической обстановке значения Eh морской воды недостаточно низки, чтобы восстановить европий. Поэтому как в морской воде, так и в равновесных с нею аутигенных минералах величина Eu/Eu^* близка к 1.

2.2.1. РЗЭ, их «спектры» и характерные отношения

Тем не менее известны редкие случаи, когда в аутигенных минералах наблюдались значимо пониженные значения показателя Eu/Eu^* , доказывающие, что восстановление европия все же имело место. Такие случаи отмечались в аутигенных апатитах, образовавшихся не просто в аноксических, но в сероводородных («эвксинных») обстановках диагенеза. Дополнительным признаком таких обстановок является не только отсутствие негативной Се-аномалии, но иногда даже позитивное значение величины Se/Se^* . Все же чаще такие случаи объясняют не диагенезом, а проникновением в морской осадок восстановленных подводных гидротерм.

Что касается детритных апатитов из магматических пород, то для них значение $Eu/Eu^* < 1$ наблюдалось гораздо чаще, поскольку в восстановительных обстановках горячих магматических расплавов, европий восстанавливается и получившийся Eu^{2+} поглощается породообразующим плагиоклазом (где он замещает Ca^{2+}), что ведет к резкому обеднению европием образовавшегося позже акцессорного апатита.

Таким образом, «негативное» значение европиевой аномалии в апатите указывает либо на *детритовый магматический апатит*, сформированный в магмах с низкой фугитивностью кислорода, либо (гораздо реже) – на *новообразованный низкотемпературный аутигенный апатит*, сформированный в эвксинной (сероводородной) среде диагенеза.

Из литературы по РЗЭ в апатитах, не охваченной ирландским обзором [130], заслуживают внимания несколько работ – как отечественных, так и зарубежных.

Крупный новосибирский геохимик Герман Колонин в 2013 г. выполнил (в соавторстве с Г. П. Широносовой) термодинамическое моделирование важной для петрогенеза ассоциации апатита с монацитом. Авторы писали [78, с. 455]: «Отмечена тесная ассоциация апатита с монацитом, при этом либо монацитовые включения наблюдаются во фторапатите, либо фторапатитовые короны иногда с ксенотимом и алланитом являются результатом замещения монацита <...>».

2.2. Катионные элементы-примеси в апатитах

Выполненные ими расчеты, в согласии с данными предшественников, показали, что темные апатиты с включениями монацита образуются при 300–400 °С.

В 2007 г. Г. Р. Колонин с соавторами [32] изучил разнородную коллекцию монацитов (в том числе и наших тиманских, из коллекции И. В. Швецовой). Сопоставляя состав монацитов с известными термодинамическими данными по растворимости монацита и ксенотима, он пришел к выводу, что монациты, кристаллизовавшиеся из кислых флюидов (в которых содержания РЗЭ могут быть на два порядка выше, чем в щелочных), и в особенности из низкотемпературных, могут быть сильно обогащены иттрием и тяжелыми лантаноидами [32]. Таким образом, накопление иттрия и тяжелых РЗЭ в монаците может указывать на его *низкотемпературную природу* и на кислый характер гидротермального флюида.

Как показали подмосковные минералоги, проводившие эксперименты в «коровых» условиях, т. е. при $P = 0.5$ ГПА, и $T = 1200$ °С, для элементов РЗЭ, Y, Th (а также Cu и W) коэф. распределения D между апатитом Art и карбонатным расплавом L_{carb} – превышает единицу [11]: «Следовательно, по сравнению с карбонатным расплавом Art – более эффективный концентратор для элементов».

При этом обнаружена замечательная разница в поведении легких и тяжелых РЗЭ, а именно – разная зависимость их D от атомного номера (т. е. от атомного веса): для легких РЗЭ (от La до Eu) с ростом номера D растут, а для тяжелых РЗЭ – убывают!

2.2.2. Стронций и марганец

Как показано в ирландском обзоре [130], биplot «Sr – Mn» в детритовом магматическом апатите полезен для определения как степени фракционирования материнской магмы, так и для оценки фугитивности кислорода в былом расплаве.

Обычно отношение Sr/Mn магматического апатита позволяет различать три ситуации:

1) значение Sr/Mn очень низкое; таков апатит из сильно фракционированных расплавов вследствие повышенного содержания марганца (до 1 мас.% или даже более);

2.2.3. Уран и торий

2) значение Sr/Mn близко к единице (1:1); таков апатит из магматических гранитоидов I типа, где содержания как Sr, так и Mn составляют десятки или несколько сотен ppm;

3) значение Sr/Mn очень высокое; таков апатит из мафических расплавов, в котором содержания Sr достигают нескольких тысяч ppm (т.е. 0.п %!), что было, в частности, показано в одной из работ Е. А. Белоусовой с коллегами [85], при этом детритовый апатит из ультраосновных пород можно легко отличить от апатита базитов, поскольку первый намного богаче стронцием и чрезвычайно истощен в отношении тяжелых РЗЭ.

Из работ, не охваченных ирландским обзором, можно отметить недавнюю остро критическую статью Джеффри Бромлея [86] «Являются ли концентрации Mn, Eu и Ce в апатите подходящими показателями фугитивности кислорода в магмах?». Он пришел к выводу, что Eu и Ce для этого не годятся, но содержания апатитового марганца можно с осторожностью использовать в качестве редокс-чувствительного показателя.

Корреляция коэффициентов распределения марганца между апатитом и вмещающей породой как функция кремнекислотности породы (соответственно и материнской магмы), для которой были вычислены индексы глиноземистости ASI и показатели полимеризации, позволяют предложить модель, в которой содержание Mn в апатите в значительной степени зависит от структуры расплава. В более развитых магматических системах снижение доступности не соединяющихся кислородов в силикатных расплавах превращает Mn из несовместимого элемента во все более совместимый элемент в апатите.

2.2.3. Уран и торий

В статье китайского коллектива [127] отношение Th/U в биоапатите конодонтов было использовано вместе с величиной Se^A для оценки редокс-условий в древних морях на территории Южного Китая. Как известно, уран имеет два различных состояния: в кислородных условиях U^{6+} стабилен и хорошо растворим, но он превращается в нерастворимый U^{4+} в бескислородных водах, в то время как на растворимость Th не влияют изменения

2.2. Катионные элементы-примеси в апатитах

редокса. Это приводит к увеличению соотношения Th/U в аноксических фациях. Если степень океанической аноксии станет значительной, как это предполагалось для раннего триаса, то резервуар урана в океане истощится, что приведет к увеличению соотношения Th/U.

Из других работ, где приведены содержания урана в апатите, особый интерес представляет уникальное месторождение металлоносного (уран-редкоземельного) костного детрита Меловое, расположенное в пределах Южного Мангышлака (Казахстан) [7]. Здесь в составе костного биоапатита были зафиксированы собственные минералы урана и редких земель: уранинит UO_2 , коффинит USO_4 , нингиоит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2[\text{PO}_4]_2(1-2) \text{H}_2\text{O}$, отенит $\text{Ca}_2[\text{UO}_2][\text{PO}_4]_2(8-12) \text{H}_2\text{O}$ и черчит $\text{YPO}_4(2\text{H}_2\text{O})$.

Месторождение, сформировавшееся в олигоцене – начале миоцена, представляло собой серию пластообразных залежей, состоявших из костного детрита рыб (ихтиолитов) и морских животных с обильными включениями сульфидов железа и примесью терригенного материала. Феномен накопления на дне водоема колоссальной массы биогенного фосфатного материала, обогащенного редкими металлами, представляет интерес с точки зрения эволюции биогеологических систем. Накопление урана и РЗЭ в этом и подобном ему месторождениях происходило в несколько этапов за счет чередования восстановительных и окислительных эпизодов при формировании рудных пластов. Определенное влияние на рудный процесс могла также оказывать циркуляция термальных металлоносных растворов, поступающих из глубоких горизонтов осадочной толщи.

Заметим, что по оценкам зарубежных специалистов [79], извлечение урана из фосфатных удобрений не только экономически оправдано, но и экологически важно, так как очищает их от нежелательной примеси. Отмечается, что в зависимости от происхождения фосфатных минералов концентрация урана может варьировать от 150 мг/кг (франколит в осадочных породах) до 220 мг/кг в рудах вулканического происхождения. Из фосфатных руд, запасами которых располагают десятки стран мира, можно извлечь от 9 до 22 млн т урана. Это позволило бы обеспечить по-

2.2.4. Другие элементы-примеси в апатитах

ставки урана для атомной энергетики в течение 440 лет по цене урана, получаемого из традиционных источников. Технологически извлечение урана из минерального сырья в процессе производства фосфатных удобрений не представляет большой сложности. В ряде стран, включая США и Германию, уран получали из фосфатных руд в значительных количествах до тех пор, пока это было экономически целесообразным. Для всех стран, располагающих запасами фосфатных минералов, важно понимание того, что использование урана, извлекаемого из руды в процессе производства фосфорных удобрений, сделает возможным применение более чистых удобрений, а следовательно, поможет предотвратить загрязнение почвы, природных водоемов и атмосферы.

2.2.4. Другие элементы-примеси в апатитах

В 2013 г. русскими геохимиками было обнаружено, что на поверхности биогенного апатита из опорных разрезов нижнего палеозоя Швеции, южного берега Финского залива и Приладожья видны частицы *самородного золота* размером 5–30 мкм, пробностью 875–990 [65]. Приведены данные, которые свидетельствуют о перераспределении Au в толще нижнепалеозойских отложений Балтоскандии с последующей сорбцией на биогенном апатите под воздействием слабокислого флюида с температурой ниже 80 °С. Величина $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ подобного флюида была существенно ниже значений, характерных для раннепалеозойского океанического резервуара, что с учетом отсутствия в фанерозойском разрезе на северо-западе Восточно-Европейской платформы осадочных карбонатов с низкими значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ может указывать на ювенильную природу флюида.

Американский коллектив проанализировал 171 фенокристалл апатита из четырех последовательных пластов К-бентонитов из обнажений на севере долины Миссиссиппи в карадокской формации Декора [99]. Каждое зерно было проанализировано в нескольких точках от 3 до 6 раз на РЗЭ и другие элементы-примеси. Наиболее вариативными оказались содержания *магния* и *марганца*. По ним и был построен диагностический график в координатах Mg (0.01–0.18 %) – Mn (0.0–0.08 %). На этом графике кластеры

2.3. Изотопные отношения в апатитах

(скопления точек) каждого пласта бентонитов (в количестве от 29 до 47) хорошо различались. Таким образом, было доказано, что состав апатитов может быть использован для стратиграфической корреляции бентонитов.

2.3. Изотопные отношения в апатитах

Компоненты апатита с общей упрощенной формулой $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ могут иметь изотопные вариации, несущие важную генетическую информацию.

В частности, изучались изотопные отношения:

- порообразующего Ca;
- порообразующего O;
- малого элемента Sr, изоморфно замещающего Ca;
- редкого лантанида Nd, изоморфно замещающего Ca.

Но если изотопии Ca в апатитах посвящено всего несколько работ, то изотопии фосфатных O и Sr посвящены уже десятки исследований, а в последнее время резко усилились работы также и по изотопии Nd.

2.3.1. Кальций

Известно, что при «классическом» механизме роста из раствора Ca-содержащих кристаллов, твердая фаза обогащается легким изотопом кальция ^{43}Ca . Если же кристаллизация происходит по «неклассическому механизму», в частности, при захвате на активной поверхности роста целых кластеров, то можно ожидать, что никакого существенного фракционирования изотопов Ca не произойдет. Эта идея проверялась в экспериментах, выполненных в 2018 г. Катрин Шиллинг с коллегами [124], с применением самых современных, чрезвычайно тонких методов – с минералогической характеристикой и наноразмерной визуализацией особенностей роста, чтобы определить скоростное фракционирование изотопов Ca во время затравочного роста гидроксипатита (НАР) с участием предшественника – октакальцийфосфата (ОСР). Оказалось, в частности, что скорости роста сильно ослабляются с ростом pH, потому что связывание ионом OH^- ионов Ca^{2+} пре-

2.3.2. Стронций

пятствует осаждению фосфата. Наноразмерные изображения топографии поверхности показали прямое осаждение первичных частиц на поверхности микронных кристалликов НАР после устойчивого роста, визуально доказывая *доминанцию неклассического пути роста гидроксипата*. При этом, как и ожидалось, разница изотопного состава Са между исходным раствором и осажденными фазами фосфатов оказалась незначимой – в пределах ошибки анализа.

2.3.2. Стронций

Как известно, метод стронциевой изотопной хемотратиграфии основан на том, что отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в настоящее время в Мировом океане гомогенно, что было и на протяжении всего времени существования океанов. Дело в том, что время пребывания Sr в океане превышает время полного перемешивания всех морских вод Земли, что и приводит к гомогенизации изотопного состава стронция в морской воде

В геологической истории Земли изотопный состав стронция в морской воде менялся. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде контролируется смешением следующих источников:

- 1) континентальный сток, возникающий в результате выветривания земной коры поверхностными и речными водами;
- 2) гидротермальный поток, возникающий при взаимодействии морской воды с вулканическими породами в области срединноокеанических хребтов (СОХ);
- 3) поток, возникающий в результате растворения и перекристаллизации морских карбонатных осадков.

Стронциевая хемотратиграфия пелагических осадков основывается на определении возраста осадка по соотношению изотопов стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в биогенном карбонате фораминифер или апатите костного детрита.

В пелагиали океана фоссилизированные остатки рыб (ихтиолиты) сохраняют изотопный состав стронция вод океана в момент жизни рыб, поэтому изотопный состав стронция ихтиолитов может быть использован для определения их возраста.

2.3. Изотопные отношения в апатитах

Как пример успешного применения стронциевого метода можно назвать прецизионную работу русских геохимиков, посвященную определению возраста всего двух ихтиолитов, размерами $34.7 \times 30.3 \times 6.2$ мм и $40.2 \times 26.5 \times 9.5$ мм, запечатанных в ЖМК Капской котловины в ЮВ части Атлантического океана [59]. Возраст эмали зуба образца 2188/5 составил 6.6 ± 0.3 млн лет, а образца 2188/4— 5.2 ± 0.2 млн лет. Таким образом, применение комплексной (механической и химической) методики очистки эмали зубов из ядерной части Fe-Mn конкреций Капской котловины от оксигидроксидов Fe и Mn позволило достоверно определить изотопный состав Sr в биогенном апатите.

Некоторые материалы по изотопии фосфатного стронция содержались в нашей книге 2011 г. (все ссылки в ней на литературу здесь также заменены угловыми скобками). В частности, сообщалось [80, с. 99, 439], что в гальке миоценового песчаника к юго-западу от Стокгольма был найден моляр наземного млекопитающего (Гомфотера). Изотопный анализ элементов фосфатного вещества эмали (C, O, Sr, Nd) был сопоставлен с таковым для вмещающих пород и с анализами других одновозрастных костных остатков в Швеции и Центральной Европе. Значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.71592) типично для древних пород и существенно выше, чем в зубах фосфатных остатков из Центральной Европы (от 0.70650 до 0.71063, по 17 анализам). Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ внутри эмали показали наличие двух сезонных циклов со средним 22.4‰ (SMOW, по 12 анализам). Общий вывод таков: в миоцене в Скандинавии существовали терригенные отложения с фауной млекопитающих, которые были эродированы в период плейстоценового оледенения <...>.

Поскольку современные аутигенные франколиты показывают точно такое же отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, как и в морской воде (0.70916), то логично предположить, что и древние фосфориты наследуют изотопное отношение соответствующей по возрасту морской воды. При этом оказывается, что *при метасоматической фосфатизации известняков первичный карбонатный стронций полностью обменивается на стронций морской воды*. Это значит, что величина $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в фосфоритах, сравниваемая со «стандартной геохронологической кривой», построеной по кар-

2.3.3. Кислород

бонатным породам, может датировать фосфориты. Так, фосфориты пустыни Сечура в Перу показали возраст 11.8 ± 0.5 млн лет, на шельфе Намибии – 1.15 ± 0.25 млн лет, на подводном хребте Чатам – 4.90 ± 0.35 млн лет, что вполне согласуется с другими (независимыми) оценками возраста $\langle \dots \rangle$.

Есть примеры использования изотопии стронция и для высокотемпературных – магматических и гидротермальных апатитов. Так, мурманские геологи [40] определили изотопный состав стронция гидротермальных апатитов и франколитов, образованных в посткарбонатитовую стадию развития Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса. Полученные ими величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составили $0.7036\text{--}0.7059$, тогда как известное среднее значение для карбонатитов равно 0.7043 . Значения ниже «среднекарбонатитового» (характерные для кальцитовой стадии Ковдорского комплекса) трактуются как мантийные, а те, что выше (характерные для более поздней доломитовой стадии Ковдорского комплекса) – трактуются как типичные для коры.

2.3.3. Кислород

Как известно, кайнозой был периодом постепенного перехода от тепличных условий к условиям ледника, причем этот процесс не был плавным, а прерывался резкими похолоданиями. Два таких перерыва произошли на границе эоцена и олигоцена и в среднем миоцене. Оба были признаны связанными с ростом ледяного покрова восточной Антарктики.

Кайнозойские изменения климата интенсивно изучались главным образом по архивам глубоководных отложений с помощью величины $\delta^{18}\text{O}$. Большинство таких определений были сделаны с использованием данных $\delta^{18}\text{O}$ в карбонате бентосных фораминифер. Однако эти значения $\delta^{18}\text{O}$ отражают температуру только донных вод океана, а также соленость и объем льда. Амплитуды колебаний не всегда правильно отражают изменение температуры воздуха на поверхности континента.

Поэтому был предложен и успешно использован метод климатических реконструкций по величине $\delta^{18}\text{O}$ костей и зубов травоядных млекопитающих, ибо он отражает состав питьевой воды

2.3. Изотопные отношения в апатитах

этих животных, который, в свою очередь, был тесно связан с температурой воздуха на континенте. Очевидный недостаток этого метода – сравнительная редкость нахождения остатков крупных млекопитающих, к тому же сосредоточенных в относительно коротком промежутке времени.

В этом смысле методика палеоклиматических реконструкций по $\delta^{18}\text{O}$ зубов грызунов – имеет очевидные преимущества. Примером является работа по Южной Германии с обилием таких местонахождений, позволившая дать палеоклиматическую реконструкцию, охватывающую период от позднего эоцена до миоцена [106]. Авторам удалось показать, что температура воздуха в Южной Германии в период от позднего эоцена до начала позднего миоцена колебалась от 12 °С до 25 °С, а на границе эоцен/олигоцен среднее снижение температуры воздуха составило либо ~2 °С (с учетом классической биостратиграфии), либо ~6 °С (с учетом пересмотренной биостратиграфии).

Изменения влажности климата на территории Чада (Центральная Африка) пытались прояснить с помощью изотопии кислорода в апатите зубной эмали пресноводных рыб, в течение верхнего миоцена – в мессинии, охватывающем период между $7,246 \pm 0,005$ млн лет и $5,332 \pm 0,005$ млн лет назад [117]. Выяснилось, что наиболее открытая среда обитания рыб, с более низким содержанием $\delta^{18}\text{O}$ в зубах *Hydrocopus*, существовала в четырех Чадских местонахождениях позвоночных – Торос-Меналла, Косом-Бугуди, Колле и Коро-Торо, датированных соответственно 7.04 ± 0.18 Ма, 5.26 ± 0.23 Ма, 3.96 ± 0.48 Ма и 3.58 ± 0.27 Ма. Значение $\delta^{18}\text{O}$ увеличивается на ~2‰ в двух местонахождениях, по возрасту соответствующих мессинию; также имеется легкое увеличение на ~0,6‰ в трех плиоценовых местонахождениях. Эти результаты отражают изменение режима выпадения осадков в Центр. Африке в течение позднего неогена.

Изотопия кислорода в биоапатитах ихтиолитов и конодонтов в нижнекарбоневых слоях на СЗ Ирландии позволила подтвердить данные о пермокарбоневом оледенении [83]. По сравнению с нормальной морской водой значения $\delta^{18}\text{O}$ фосфатного кислорода были сдвинуты на +2,4‰. Это явилось следствием

2.3.3. Кислород

увеличения объема льда при похолодании на 4.5 °С поверхности экваториального моря между началом асбийского и серединой бригантского времени позднего визе. Показано, что $\delta^{18}\text{O}$ апатита конодонтов и ихтиолитов отражают стабилизацию климата «ледяного дома» на протяжении брантско-серпуховского времени. Выявленное на основе $\delta^{18}\text{O}$ визейское похолодание согласуется с глобальными гляциоэвстатическими данными.

В фосфате конодонтов *миссисипского* возраста зафиксированы позитивные экскурсы изотопных характеристик: в кислороде $\delta^{18}\text{O}$ до +2‰ и до +1.5‰ – для позднего турне и серпухова, а в углероде $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ до +6.5 и до +5‰ соответственно [89]. Данные по кислороду интерпретируются как прямые указания на похолодания и увеличение объема льда. Данные по углероду (как $\text{C}_{\text{орг}}$ так и $\text{C}_{\text{карб}}$) можно связывать с захоронением $\text{C}_{\text{орг}}$ в черных сланцах, что понижает содержание CO_2 в атмосфере и как следствие – вызывает похолодание. Однако в турне позитивные экскурсы $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ совпадают, а в серпухове экскурс $\delta^{18}\text{O}$ предшествует экскурсу $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$. Такое соотношение может означать, что серпуховское похолодание наступило раньше накопления углеродистых осадков (т.е. последнее не было причиной похолодания?). В общем же, эти изотопные данные указывают, что первое большое похолодание началось уже в турне (даже с возможной гляциацией?), первое заведомое оледенение проявилось в визе, а второе – в серпухове.

Как известно, в *пенсильвании* – *ранней перми* существовало высокоширотное оледенение в Антарктике и прилегающих материках Гондваны. Начало оледенения датируется в серпуховском-башкирском веке, а первого максимума оледенения достигло в московском веке. В гжельском веке площадь оледенения сократилась, но вновь увеличилась в ранней перми, достигнув второго максимума в ассельско-сакмарское время. Изучение пенсильванских отложений показало частое циклическое расширение и сокращение Гондванских покровных ледников, что порождало соответствующие колебания уровня моря.

В 2006 г. немецкими авторами [108] изучалась изотопия кислорода в биоапатите конодонтов Мидконтинента для оценки

2.3. Изотопные отношения в апатитах

гляциоэвстатических колебаний уровня моря в пенсильвании (среднем—позднем карбоне). Известно, что в пенсильванское время океан покрывал большую часть Мидконтинента. Северная и центральная часть бассейна Мидконтинента была относительно более мелководной, а к югу бассейн углублялся. Этот бассейн был открыт к океану Панталасса к западу и северо-западу. Пенсильванские отложения Мидконтинента представлены циклическим чередованием тонких пластов трансгрессивных известняков, оффшорных серых до черных фосфатных сланцев и более толстых пластов регрессивных известняков. Эти циклы подстилаются и перекрываются прибрежными или наземными сланцами с палепочвами и углями. *Гляциоэвстатические колебания уровня моря рассматриваются как главная причина, порождавшая циклы.*

Были получены следующие средние значения величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ в сравнении с венским стандартом среднего значения для морской воды (VSMOW):

- черные сланцы – $20.1 \pm 0.5 \text{‰}$,
- серые сланцы – $20.5 \pm 0.5 \text{‰}$,
- регрессивные известняки – $21.0 \pm 0.3 \text{‰}$,
- трансгрессивные известняки – $21.1 \pm 0.6 \text{‰}$.

Максимальная разница индивидуальных значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ между сланцами и известняками составляет 1.7‰. Эта разница хорошо сопоставляется с разницей, полученной для плейстоценовых экваториальных интрагляциальных и межгляциальных мелководных фораминифер, что подтверждает надежность цифр, полученных по фосфату конодонтов. Однако, поскольку пенсильванские гляциальные максимумы представлены наземными фациями, которые не документированы конодонтами, гляциоэвстатические колебания уровня моря в пенсильвании были, вероятно, больше 120 м, достигнутых в плейстоцене.

Некоторые материалы по изотопии фосфатного кислорода приводились в нашей книге 2011 г. В частности, там указано [80, с. 165], что по величине $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ биогенных фосфатов можно получить важную климатическую информацию, поскольку кислородно-

2.3.3. Кислород

изотопный состав воды, которую пьют наземные млекопитающие (а травоядные, кроме того, получают и в составе поедаемой ими зеленой массы), прямо отражается на величине $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ гидроксилапатита их костей и зубов, в частности, зубной эмали (в которой присутствует и фторапатит). А поскольку величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ зависит от климата, то по величине $^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ ископаемых костных остатков можно судить о климате, в котором обитали млекопитающие <...>. В частности, были обнаружены статистически значимые различия величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ зубной эмали остатков копытных млекопитающих, обитавших западнее и восточнее хребта Сьерра-Невада в Калифорнии: вторые имели величину $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$, существенно меньшую по сравнению с первыми [80, с. 166]. Причина этих различий состоит в *определяющем влиянии горного барьера на влажность климата*. Несмотря на сезонные осложнения, хребет Сьерра-Невада средней высотой 2800 м четко разделяет область гумидного климата к западу, на расстоянии около 300–350 км до Тихоокеанского побережья, от области аридного климата к востоку от хребта. Так происходит потому, что ветры, переносящие массы влажного воздуха с Тихого океана к востоку, достигая барьера Сьерра-Невады, теряют в виде осадков до 90% влаги. Прямые замеры изотопного состава осадков показали, что к западу от Сьерра-Невады значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (SMOW) составляют $-(3-10)\%$, на самом хребте резко падают на $6-7\%$ и далее к востоку на расстоянии 400–1100 км от побережья сохраняются на уровне $-(12-16)\%$ <...>. Это явление получило красивое название изотопной «*дождевой тени*» (rain shadow). Чем выше барьер, тем сильнее его изотопная «дождевая тень». В среднем для нашей планеты градиент убывания величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (SMOW) в осадках (в виде дождя или снега) составляет -0.28% на каждые 100 м прироста высоты горного барьера.

Анализ изотопного состава фосфатного кислорода из знаменитого местонахождения неогеновых млекопитающих в южной Германии [80, с. 221] позволил сделать удивительные реконструкции: определить, какую воду (озерную или дождевую) пили озерные черепахи, мелкие и крупные наземные млекопитающие (табл 2).

2.3. Изотопные отношения в апатитах

Таблица 2

Изотопный состав фосфатного кислорода палеонтологических остатков Штайнхаймского озера и его вероятная интерпретация (по данным Т. Тюткена и др., 2006 г.)

Объекты	Число анализов	$\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}, \text{‰}$ SMOW	Интерпретация
Кости панцыря пресноводных черепах	6	+2.0±0.4	Таков был изотопный состав кислорода воды в озере
Эмаль зубов мелких млекопитающих	7	+2.7±2.3	Такую воду пили мелкие млекопитающие; следовательно, они пили озерную воду
Эмаль зубов крупных млекопитающих	31	-5.9±1.7	Такую воду пили крупные млекопитающие; следовательно, они пили не озерную, а дождевую воду.

В карбонатном веществе фосфатоносных углеродистых диатомовых илов на шельфе Намибии [80, с. 329] величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ (SMOW) составляет 30.4‰, что вполне соответствует температуре поверхностных вод, равной 18.8 °С. Измерения величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ (голоцен-плейстоценовые конкреции, кости рыб и морских млекопитающих) дают температуры в диапазоне от 10.9 до 14.8 °С, что также вполне правдоподобно для зон апвеллинга с их прохладными водами <...>.

Сравнение величин $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ в двух типах верхнемеловых и палеоцен/эоценовых фосфатных фоссилий Туниса – в зубах акул и в копролитах – показало, что в среднем фосфатный кислород первых примерно на 0.4‰ легче, чем вторых: 19.2–20.5‰ против 20.4–21.2‰ [80, с. 377–378]. Этот небольшой, но значимый сдвиг отражает температурную разницу батиметрических фаций, в которых находился фосфат: копролиты формировались в основном в более высоких теплых слоях водной толщи, тогда как зубы акул захоронялись преимущественно в пелагиали,

2.3.3. Кислород

где фосфат достигал изотопного равновесия с более холодными водами <...>.

Аутигенная фосфатная минерализация в углеродистых илах Перуанского апвеллинга показывает значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ в диапазоне 20.2–24.8‰ [80, с. 453]. При этом фосфаты, образовавшиеся из «обезличенного» ресурса фосфора вблизи границы вода/осадок, имеют значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ равновесные с морской водой, тогда как фосфаты в более глубоких горизонтах осадка, генетически связанные с $\text{P}_{\text{орг}}$, поступившим в поровые воды из ОВ, в той или иной мере неравновесны по значениям $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ <...>. Однако в осадках океана к СЗ от Африки неравновесность установлена, наоборот, в поверхностных слоях. Хотя однозначного толкования обнаруженного феномена не дается, среди возможных факторов – скорость седиментации, когда бактериальное потребление фосфата не поспевает за его освобождением из захороняемого ОВ <...>. Если эта версия отвечает истине, то изотопный состав фосфатного кислорода мог бы служить косвенной характеристикой тонких особенностей диагенеза.

В кремнисто-фосфатных черных сланцах Чаткало-Нарынской структурной зоны Северного Тянь-Шаня было установлено облегчение изотопного состава кислорода углеродисто-кремнисто-фосфатных конкреций, в которых среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ составляет +15.6‰, тогда как во вмещающих силицитах это значение существенно выше и составляет +(26–27)‰. Считают, что облегчение кислорода аутигенных фосфата и кремния прямо связано с интенсивностью диагенеза, поскольку величина $\delta^{18}\text{O}$ позитивно коррелирует с содержанием фосфата в изученных конкрециях <...>.

Наконец, весьма интересны данные [80, с. 334] о разработке так называемого *фосфатного палеотермометра*. При осаждении фосфата в равновесии с морской водой возможен *изотопный обмен* по схеме: $\text{H}_2^{18}\text{O} + 1/4 [\text{P}^{16}\text{O}_4]^{3-}(\text{вода}) \Rightarrow \text{H}_2^{16}\text{O} + 1/4 [\text{P}^{18}\text{O}_4]^{3-}(\text{фосфат})$. После ряда не вполне удачных экспериментов А. Лонгинелли все же смог установить линейную зависимость между температурой и величиной изотопного уплотнения $\delta^{18}\text{O}$:

$$T \text{ } ^\circ\text{C} = -80.0 - 4.8 (\delta^{18}\text{O}_{\text{фосфат}} - \text{A}).$$

2.3. Изотопные отношения в апатитах

Таким образом, если в породе присутствуют сингенетичные ей карбонаты и фосфаты (или, лучше, если фосфат образует примесь в карбонате), то применение двух независимых термометров как будто позволяет получить абсолютную оценку палеотемператур. При этом изотопный сдвиг при образовании фосфата больше, чем при образовании карбоната и в среднем составляет 12‰. Такая ситуация, по-видимому, лишь благоприятствует повышению точности палеотермометрии. К сожалению, как указывает Р. Боуэн <...>, изотопное измерение фосфатного кислорода – весьма сложная задача, поскольку природные фосфаты содержат примеси нефосфатного кислорода в виде OH и CO_3 . Тем не менее Р. Боуэн (которому были известны лишь предварительные результаты работ А. Лонгинелли) оптимистично оценил возможности фосфатного термометра <...>

2.3.4. Углерод

С помощью изотопии фосфатного углерода конодонтов удалось подтвердить глобальный характер позднеордовикского похолодания [98]. Образцы морских фосфатов представляли интервал разреза позднего ордовика, отвечающий ~10 млн лет до хирнантского оледенения. Авторы выясняли, контролировали ли климатические колебания орбитального масштаба рост и таяние континентальных ледников, что привело к ледниково-эвстатическим изменениям уровня моря и развитию широко распространенных морских осадочных циклов.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ конодонтового апатита из 14 циклов позднего ордовика (Катиан) варьируют от ~17 до 21‰. Изотопные показатели минимальны в глубоководных фациях и максимальны в мелководных, что подтверждает гипотезу о том, что гляциоэвстазия была доминирующим фактором контроля глубины моря. Измеренные внутрицикловые изменения $\delta^{18}\text{O}$ (0,7–2,5‰) контролировались изменениями объема льда (изменения уровня моря <60 м), температурой поверхности моря (<5 °С) и потенциально локальным увеличением испарения морской воды во время более сухих и/или более ветреных ледниковых стадий. Эти изотопные интерпретации подтверждают недавние интерпретации динамич-

2.3.5. Неодим

ного и длительного перехода ордовикского гринхауза (теплицы) в ледник (айсхауз).

Условия многолетней мерзлоты в северо-восточных районах Сибири позволили сохраниться здесь останкам крупных млекопитающих, которые жили на этих территориях в более ранние эпохи кайнозоя. Мумии лошадей среди них встречаются довольно редко, а вот костные остатки распространены повсеместно. В 2013 г. преимущественно российский авторский коллектив [17] выполнил комплексные изотопные исследования пяти мумий и нескольких костей позднеплейстоценовых лошадей, обнаруженных на севере Якутии. Полученные результаты позволяют предположить, что изотопный состав углерода карбонатного гидроксиапатита костей якутских лошадей может использоваться в качестве палеоклиматического индикатора. Установлено, в каких климатических условиях жили лошади (теплых или холодных, влажных или сухих), остатки которых были исследованы. По предварительным данным, условия обитания позднеплейстоценовых лошадей Якутии и Зап. Европы были близкими.

Авторы приводят график эволюции изотопного состава углерода карбоната гидроксил-апатита костей крупных растительоядных Северной Якутии в позднем плейстоцене, где по абсциссе нанесены значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в диапазоне от -11 до -16‰ , а по ординате – три «морские климатические стадии», до 12 (?) тыс. лет назад (1), до 25 тыс. лет (2) и до 50 тыс. лет (3). Заметим, что на графике никакого тренда не видно. Сами авторы интерпретируют график следующим образом [17, с. 98]: «Возможный вывод – нестабильность позднеплейстоценового климата Северной Якутии, которая выражалась в резких кратковременных (500–2000 лет) нерегулярных эпизодах относительно мягкого климата, по интенсивности имеющих ранг интерстадиалов».

2.3.5. Неодим

В последнее время огромную популярность приобрел редкоземельный элемент неодим, по соотношению изотопов которого вычисляют величину «эпсилон неодима» – ϵNd . Изотоп

2.3. Изотопные отношения в апатитах

неодима ^{143}Nd образуется в результате альфа-распада ^{147}Sm , с параметрами $\lambda = 6.54 \cdot 10^{-12}$, $T^{1/2} = 10.06 \cdot 10^{11}$ лет.

Изотопный состав неодима обычно изображают в виде ϵNd – нормированного по хондриту отношения изотопов $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (R):

$$\epsilon\text{Nd} = (R_s / R_{\text{CHUR}} - 1), \text{ в десятичных долях.}$$

Здесь R_s – это $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в образце, а R_{CHUR} – значение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в CHUR – (*однородном хондритовом резервуаре* – chondritic uniform reservoir), которое принимается равным 0.512638.

Поскольку континентальная кора имеет меньшее отношение Sm/Nd, чем мантия, то мантия (и ее молодые магматические дериваты) имеет отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ выше, чем Земля в целом – и соответственно, *позитивные* значения ϵNd . Напротив, древние породы коры имеют $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ниже, чем в Земле в целом, и соответственно, *негативные* значения ϵNd – тем более негативные, чем старше породы.

Как пишет Г. Фор в своей замечательной книге [66, с. 223], «модель предполагает, что земной Nd эволюционировал в однородном резервуаре, отношение Sm/Nd в котором равно этому отношению в хондритовых метеоритах. Современное значение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в этом резервуаре составляет 0.512638 относительно $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$.

Современное отношение ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$) в CHUR равно 0.1967. Эта информация позволяет нам вычислять отношение $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в CHUR в любой другой момент времени t в прошлом <...>».

Необходимо заметить, что в настоящее время литература по использованию величины «эпсилон неодима» (ϵNd), для *диагностики петрофонда морских осадков* стала настолько обширной, что может считаться практически необозримой. Не опасаясь показаться нескромным, можно отметить, что один из хороших обзоров можно найти в нашей книге-2011 [80, с. 100–102] (ссылки на использованную литературу мы здесь опускаем и заменяем их угловыми скобками – <...>). При этом величина ϵNd часто используется совместно с величиной $I_{\text{Sr}} = {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$.

2.3.5. Неодим

В стратиграфической последовательности примеры такого использования касаются отложений докембрия <...>; палеозоя, в частности кембро-ордовикских и верхнеордовикских карбонатов и фосфатов <...>; мезозоя, в том числе для верхнемелового аноксического события ОАЕ-2 <...>; кайнозоя, в том числе для молодых осадков Лабрадорского моря <...>, Индийского океана <...>, флишевых толщ Камчатки и юга Корякского хребта <...>, для аллювиальных осадков Индо-Гангской равнины <...>, молодых осадков Центральной котловины Индийского океана <...>.

В аспекте данного обзора (апатит как геологический индикатор) заметим, что в указанной книге [80] имеются данные, непосредственно касающиеся нашей темы – по использованию ϵNd в апатите конодонтов. В частности, отмечено, что сопоставление двух удаленных разрезов верхнеордовикских карбонатов – в Саскачеване и в Айове – показало синхронные колебания величины ϵNd : чередование двух характерных максимумов и минимумов <...>. Эти колебания, приобретающие, таким образом, важное стратиграфическое значение, объясняются меняющимися вкладами двух источников сноса с существенно разной изотопной характеристикой: (а) низменного докембрийского фундамента, в породах которого ϵNd составляет от -22 до -15 , и (б) молодого высокогорного Таконского орогена с ϵNd в интервале от -6 до -9 . Развертывание трансгрессии эпиконтинентального ордовикского моря приводило к затоплению фундамента и выключению докембрийского источника сноса: величина ϵNd в морской воде (и соответственно в карбонатах) возрастала; регрессия приводила к обратному результату.

Верхнемеловые и кайнозойские толщи флиша Камчатки и юга Корякского хребта имели как минимум два петрофонда. Один из них был ювенильным – надсубдукционные вулканические комплексы, в меньшей мере базальты СОХ или задуговых бассейнов. Этот петрофонд характеризуется низкими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и высокими значениями величины ϵNd (Т). Другой источник был, по-видимому, представлен комплексами древней континентальной коры. Для этого петрофонда характерно накопление радиогенного ^{87}Sr и отрицательные значения величины ϵNd (Т) <...>.

2.3. Изотопные отношения в апатитах

Хорошие результаты получены при использовании величин ϵNd в сочетании с величиной ϵHf . Так, на изотопной диаграмме в координатах ϵNd (в диапазоне от -25 до $+15$) – ϵHf (в диапазоне от -35 до $+25$) хорошо дифференцируются некоторые генотипы морских осадков – ЖМК, глинистые илы и пески $\langle \dots \rangle$.

Помимо своего значения как прекрасного индикатора петрофонда горных пород и осадков, *величина ϵNd в морской воде или в ЖМК является замечательным трассером океанской циркуляции $\langle \dots \rangle$* . Это свойство величины ϵNd , обнаруженное при изучении современного океана, было с успехом использовано для палеогеографической реконструкции океана Япетус на территории Востока США $\langle \dots \rangle$, а также для верхнедевонских отложений Марокко и Польши $\langle \dots \rangle$.

Как и другие РЗЭ, неодим накапливается в фосфатах. Поэтому *изучение таких биогенных фосфатов, какими являются конодонты или ихтиолиты, позволяет судить об изотопном составе морской воды соответствующих эпох, что дает возможность делать совершенно нетривиальные палеогеографические реконструкции*.

Например, изучение изотопной геохимии конодонтов и вмещающих их известняков в точно датированном (~ 454 млн лет) интервале разрезов верхнего ордовика на территории Восточной Лаврентии (от Айовы до Пенсильвании) показало, что значения ϵNd и (в меньшей степени) $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ обнаружили сильные вариации в зависимости от реконструированной палеогеографии эпиконтинентального «Мохавского моря», представлявшего собой северо-западную (шельфовую) часть древнего океана Япетус. На территории Мидконтинента – в западной части моря, питавшегося терригенным материалом древнего Канадского щита, величина Sm/Nd в конодонтах низкая, в среднем 0.19 ± 0.01 ; значения ϵNd сильно негативные, -15 ± 2.6 (от -12 до -19); значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ также негативные, в среднем -0.6 ± 1.3 ‰. Очевидно, что на составе морской воды этой части моря сказался древний кислый петрофонд и поступление с речным стоком изотопно-легкого углерода. В юго-восточной фациальной зоне и на крайнем востоке моря – в Таконском форланде, изотопные характеристики конодонтов со-

2.3.5. Неодим

вершенно иные: величина Sm/Nd существенно выше, в среднем 0.26 ± 0.04 ; значения ϵNd менее негативные, -7.5 ± 2.3 (от -3 до -9), а значения $\delta^{13}C_{\text{карб}}$ позитивные, в среднем $+2.2 \pm 0.2\%$. В этом явно сказалось влияние базитового петрофонда, размывавшегося в молодом Таконском орогене на границе шельфового моря с океаном Япетус <...>.

Эти результаты имеют важное значение для правильной интерпретации изотопных данных. Дело в том, что, как известно, подавляющая часть стратисферы сложена именно мелководно-морскими толщами – былыми осадками эпиконтинентальных морей. Следовательно, обнаруживаемые изотопные вариации (прежде всего ϵNd), чутко отражающие индивидуальные особенности негомогенизированных водных масс древних морей (= фациальных зон!), не должны некритически переноситься на глобальный уровень Мирового океана. И действительно, в данном случае значения ϵNd воды открытого океана Япетус составляли от -5 до -0.6 (!), т. е. разительно отличались от значений для фациальной зоны Мидконтинента <...>.

Другой пример эффективного применения величины ϵNd – анализы конодонтов из разрезов верхнего девона в Марокко и Польше, представлявших как шельф Гондваны и Еврамерики, так и более глубоководные отложения Варисцийского океана, разделявшего эти континенты. Оказалось, что шельфовые отложения характеризовались низкими значениями ϵNd от -7 до -12 , тогда как отложения океана показали менее негативные значения ϵNd от -7 до -1 . Это означает, что воды шельфа не могли свободно смешиваться с поверхностными водами открытого океана, что возможно только в условиях преобладания низкого уровня моря. И лишь в отложениях конодонтовой зоны *semihovae* (зона № 11) трансгрессия оказалась достаточно мощной, чтобы поверхностные воды океана проникли на шельф: в этом интервале всех разрезов значения ϵNd попадают в «океанский» интервал от -6 до -2 . При этом оказывается, что по значениям ϵNd древний Варисцийский океан больше похож на современный Тихий, нежели на возникшие позднее на его месте Атлантический и Индийский <...>.

2.3. Изотопные отношения в апатитах

В ихтиолитах из верхнемеловых черных сланцев на подводном хребте Демерара (напротив побережья Суринама, крайний запад экваториальной Атлантики) фиксируются две противоположные аномалии величины $\epsilon\text{Nd}(\text{T}) <\dots>$: 1) весьма низкие для океанских осадков фоновые значения $\epsilon\text{Nd}(\text{T})$ – от -14 до -16.5 ; 2) необыкновенно резкая и мощная позитивная экскурсия $\epsilon\text{Nd}(\text{T})$, вплоть до -8 ! Она отвечает самому началу сеноман-туронского ОАЕ-2, охватывает интервал колонки около 1.6 м (что отвечает всего лишь 120 – 160 тыс. лет) и полностью совпадает с позитивной экскурсией $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ (сдвиг на $+8\text{‰}$). Если первое можно объяснить (с оговорками) локальным влиянием терригенного источника – близкого Гвианского щита, сложенного древними метаморфитами и гранитами с величиной $\epsilon\text{Nd}(\text{T})$ до -30 , то второе объяснить труднее. Наиболее правдоподобная идея – мощное влияние мантийного базальтового вулканизма – «триггера» ОАЕ-2. Так, базальты Великой Карибской вулканической провинции имеют значения $\epsilon\text{Nd}(\text{T})$, равные $+10$.

Выше уже отмечено, что значения ϵNd должны обратно коррелироваться со значениями $I_{\text{Sr}} = {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$. Действительно, в работах последних лет оба показателя используют совместно. Таковы, в частности примеры весьма успешной расшифровки петрофонада аллювиальных осадков Индо-Гангской равнины $<\dots>$, Тибетского плато $<\dots>$ и молодых пелагических осадков Центральной котловины Индийского океана $<\dots>$.

Из числа более поздних работ (не вошедших в обзор книги-2011) назовем исследование апатита раковин неогеновых фосфатных брахиопод (*Lingulidae* и *Discinidae*) из южной части Северного моря, Центрального Паратетиса и Атлантического побережья Европы – в качестве палеофациального индикатора [109]. Здесь величина ϵNd использована совместно с величиной $\epsilon^{18}\text{O}$ фосфатного кислорода. Раковины рода *Glottidia* Северного моря показали низкое значение ϵNd и высокое значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ в течение мио-плиоцена, что указывает на холодную температуру среды обитания брахиопод, где местная морская вода соответствовала воде Атлантического океана. Наоборот, брахиоподы родов *Lingulidae* и *Discinidae* Паратетиса в среднем миоцене населяли

2.3.5. Неодим

теплые субтропические морские воды с возможным влиянием Индийского океана (через Средиземноморье), что подтверждается их средним значением $\epsilon Nd = -8.3$. Объединенные геохимические данные поддерживают термальное и морское отделение Паратетиса от Северного моря без прямой связи или существенного обмена водами. Температура в Паратетисе была очень сходна с таковой, выведенной по данным среднемиоценовых брахиопод Западной Франции, но значение ϵNd морской воды здесь идентично одновозрастному в Атлантическом океане. Позднемиоценовые лингулиды из Южной Португалии имеют высокое значение $\delta^{18}O_{\text{фосф}}$, подобное экземплярам, исследованным из Северного моря. Этим отражена или глубоководная среда обитания лингулид, или обстановка после начала глобального похолодания, которое закончилось увеличением значения $\delta^{18}O_{\text{фосф}}$ морской воды.

В качестве еще одного примера использования величины эpsilon неодима (не указанного в книге 2011 г.) можно назвать статью, где изотопия кальция в апатитах рассматривалась вместе с данными по $\epsilon Nd (T)$ – для выяснения обстановок глобального фосфогенеза на рубеже мела и эоцена [128]. Было показано, что величины $\epsilon Nd (T)$ и $\delta^{44}Ca$, а также скорости накопления P и Ca испытывали четкие изменения. В частности, резкое повышение $\epsilon Nd (T)$ после сеноманского периода объясняется усилением проникновения тихоокеанских вод, обогащенных радиогенным неодимом, что было вызвано глобальным повышением уровня моря в конце мелового периода, появлением связи между Северной и Южной Атлантикой, глобальным постсантонским похолоданием и постепенным расширением Карибского порога, все это в сочетании значительно усиливало круговое течение Тетиса (ТСС). Это также отражает ослабление континентального сигнала Nd из-за уменьшения открытых массивов суши, вызванного усилением затопления континентальных шельфов. Высокие значения $\delta^{44}Ca$ в те времена также указывают на уменьшение потоков Ca^{2+} при выветривании и расширение карбонатных отложений на шельфах, что обогащает морскую воду изотопно тяжелым Ca^{2+} .

Примером использования величины эpsilon неодима в тесной увязке с показателем $^{87}Sr/^{86}Sr$ может служить изучение

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

биоапатита девонских ихтиолитов в Эскуминакской формации Квебека (Канада) [115]. Значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в биоапатите варьируют от 0.70804 до 0.70845, что перекрывает значения для морской воды франского времени. Хотя небольшая часть значений ложится во «франский интервал морской воды», все же большинство сдвинуто в сторону более радиогенных континентальных (пресноводных) значений. Этот тренд, по-видимому, обусловлен постмортальным обменом между фоссилими и флюидом, изотопно отличным от морской воды. Все биоапатиты обогащены РЗЭ и для нормализованных по сланцу значений обнаруживают обеднение ТРЗЭ и некоторое обогащение по СРЗЭ. Значения ϵNd (Т) для пород в интервале от -4.8 до -6.4 согласуются с пост-Таконским Аппалачским источником сноса. По контрасту, для биоапатитов, значения ϵNd (Т) более радиогенные: от -2.6 до -4.6 . Эта разница между породами и фоссилиями означает присутствие вторичного, диагенетического резервуара Nd. Предполагают, что отчасти этот резервуар был морской водой. Сходство по неодиму между фоссилиями Эскуминакской толщи и верхнедевонскими конодонтами Польши указывает на тесную связь девонского океана Rheic и бассейном формирования формации Эскуминак.

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

Доминирующими факторами, контролирующими растворимость и кристаллизацию апатита в магматических породах, являются концентрации SiO_2 и P_2O_5 в расплаве и температура расплава. Растворимость апатита сильно коррелирует со степенью ассимиляции расплавом вмещающих пород, причем апатит в анатектичных расплавах обладает гораздо большей растворимостью, чем апатит в базальтоидных магмах. Поэтому акцессорный апатит может отсутствовать в некоторых гранитоидах S-типа, поскольку в исходных магмах апатит растворялся, а фосфор уходил в Р-содержащий К-полевой шпат. Содержание воды, давление и концентрация Са в расплаве не являются важными факторами, определяющими растворимость апатита.

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

Возможность использования акцессорного апатита как индикаторного минерала в 2002 г. впервые была надежно доказана в основополагающей статье Е. А. Белоусовой со своими австралийскими коллегами [84]. Не случайно текст этой статьи почти буквально воспроизводится в ирландском обзоре [130].

Вначале авторы вводят полезное обозначение для устойчивых индикаторных акцессорных минералов, названных ими RIM – resistate indicator mineral. К числу таких RIM относятся: гранат мантийного происхождения, пироксен, хромит и Mg-ильменит, рутил, магнетит, турмалин. Необходимыми условиями для использования RIM являются: 1) широкое распространение в соответствующих типах горных пород, 2) диапазон состава, который достаточно чувствителен к среде кристаллизации, чтобы нести значительную генетическую информацию, 3) способность выживать при выветривании и транспортировке в поверхностной среде, 4) относительная простота распознавания, разделения и анализа. Поскольку акцессорный апатит удовлетворяет всем этим условиям, – его также с полным правом следует отнести к числу таких RIM. Действительно, апатит является широко распространенным акцессорным минералом; его содержание напрямую зависит от содержания фосфора в породе и обратно пропорционально кремнекислотности магматических пород. Содержание апатита может достигать нескольких процентов в богатых фосфором щелочных лавах, бедных кремнеземом, в то время как апатит редко встречается в бедных фосфором (0.01 % P_2O_5) риолитах.

Кристаллизация фосфатных фаз является важным процессом в природных системах, поскольку в фосфатах содержатся характерные элементы-примеси – такие, как U, Th, Sr и PЗЭ (REE), содержание которых контролируются минеральными равновесиями расплав/фосфат. Более того – мы уже видели, что апатит может нести высокую долю от валовых содержаний PЗЭ, Sr, U и Th. Поэтому распределение элементов-примесей в апатите может оказаться чувствительным индикатором процессов магматической кристаллизации. Вариации содержаний элементов-примесей в апатитах связаны с параметрами всей системы – такими как ак-

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

тивность SiO_2 , $f\text{O}_2$, общее содержание щелочей, индекс насыщения алюминием (ASI)⁶.

Как отмечают уральские геологи [73, с. 190], «апатит через специфику своего состава, с широким диапазоном изоморфных замещений в составе катионов и анионов, несет информацию о составе, природе и окислительном режиме исходных магм, их флюидном режиме и металлогении».

Опираясь на эти (уже известные) данные, Е. А. Белоусова с коллегами [84] попытались решить два главных вопроса: 1) можно ли распознать отдельные типы пород по составу их апатита; 2) в какой степени апатит отражает такие параметры, как фракционирование и степень окисления, относящиеся к процессам рудной минерализации? Для ответа на эти вопросы авторы с помощью современной методики лазерной абляции (LA) с анализом ICP-MS проанализировали на 28 элементов более 700 (!) зерен апатита, представляющих эндогенные образования в широком диапазоне их состава, включая также апатиты из некоторых промышленных типов фосфат-содержащих железных руд.

В итоге было показано, что наклон нормализованных по хондриту⁷ кривых «спектров» РЗЭ варьируется систематически от ультрамафитовых до мафитовых и промежуточных и до сильно фракционированных типов гранитоидных пород. Отношения $(\text{Ce}/\text{Yb})_N$ очень высоки в апатитах из карбонатитов и лерцолитов мантийного происхождения (более 100 и более 200 соответственно), в то время как значения $(\text{Ce}/\text{Yb})_N$ в апатитах из гранитных

⁶ Формула употребляемого в западной петрологии индекса ASI такая: $\text{ASI} = \text{Al}/(\text{Ca}-1.67\text{P}+\text{Na}+\text{K})$. Этот индекс аналогичен индексу $\text{Al}/\text{CNK} = \text{Al}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{K})$, но содержание Ca уменьшено на величину фосфатного Ca 1.67P.

⁷ Здесь уместно заметить, что в зарубежной геохимии к нормировке РЗЭ по хондриту прибегают чересчур часто. На самом деле, она оправдана только применительно к магматическим апатитам, поскольку многие магмы являются дериватом мантии, которую считают близкой по составу к хондриту. Что же касается других апатитов, и прежде всего гипергенных, то содержание РЗЭ в них правильнее нормировать не по хондриту, а по кларкам земной коры или по среднему составу «сланцев» (см. выше табл. 1).

2.4.1. Гипербазиты и базиты

пегматитов, как правило, меньше 1, что отражает как обогащение HREE, так и истощение LREE.

В пределах большой выборки апатитов из гранитоидных пород химический состав оказался тесно связан как со степенью фракционирования, так и со степенью окисления магмы. Поскольку апатит может принимать высокие концентрации переходных и халькофильных элементов и даже As, это позволяет *распознавать апатит, связанный с определенными типами минерализации.*

На основе многомерного статистического анализа авторы предложили удобную для пользователя схему для распознавания апатитов из различных типов пород по содержаниям Sr, Y, Mn и общего содержания PЗЭ, степени обогащения LREE и численного значения Eu-аномалии. Эта схему авторы рекомендуют использовать для распознавания апатитов из определенных типов пород или типов минерализации, чтобы можно было определить происхождение зерен апатита в концентратах тяжелых минералов.

Ниже мы приводим примеры некоторых других работ, показывающих использование апатита для распознавания конкретных магматических пород.

2.4.1. Гипербазиты и базиты

В ирландском обзоре [130] на логарифмическом «биplotе» LREE⁸ – Sr/Y апатиты из пироксенитов и лерцолитов попадают (вместе с карбонатитами) в «ультрамафическое» *поле UM* – с максимальными значениями величины Sr/Y и достаточно высокими значениями по абсциссе LREE.

По данным уральских геологов [73, с. 190], о принадлежности исходных базальтоидных и андезитовидных магм к мантийному типу свидетельствует обогащение апатитов хлором (до 1.0–1.5%) что всегда сопровождается накоплением в них сидерофильных и халькофильных элементов. Выяснилась информативность бинарных графиков, где по абсциссе отложены содер-

⁸ Здесь это PЗЭ от La до Nd включительно.

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

жания U (ppm), а по ординате – содержания W, Bi, V, Th (ppm). На таких графиках удалось выделить поля (с незначительными перекрытиями), соответствующие 1) габброидам и пироксенитам с Ti-Fe-V оруденением, 2) габброидам и гранитоидам с крупной скарново-магнетитовой минерализацией, 3) гранитоидам с Cu-порфировой минерализацией, 4) гранитоидам с Au-сульфидным оруденением в кварцевых жилах. В целом, полученные ими новые аналитические данные убедительно свидетельствуют, что состав апатита – важный индикатор металлогенической специализации мантийных и коровых магм, их состава, окислительного и флюидного режимов.

В двух практически идентичных статьях 2015 г., лишь с некоторой перестановкой соавторов, В. В. Холоднов и др. излагают данные о содержаниях в апатитах галогенов и серы как критериях для прогнозирования Cu-Ni, Fe-Ti и Au оруденения в аккреционно-коллизионных габбро-долеритах Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала [71, 72]. На графиках F–Cl и F–SO₃ выделяются довольно четкие кластеры, отвечающие отдельным магматическим комплексам. В частности, авторы заключают, что для пород худолазовского комплекса, специализированного на Cu-Ni оруденение, характерен апатит с наиболее высокими содержаниями сульфатной серы (до 0.65 мас.%), изоморфной с фосфором в составе анионного комплекса (PO₄)³⁻. Этот апатит имеет пониженное содержание фтора (<2 мас.%), при значительном содержании (в оливиновых габбро) хлора (до 1.50 мас.%). Такой характер соотношения галогенов и серы в апатите может быть рекомендован в качестве одного из эффективных индикаторов на Cu-Ni оруденение. Апатит в золотоносном улугуртауском дайковом комплексе имеет умеренно повышенное содержание хлора и низкое содержание сульфатной серы. Появление богатых апатитом поздних кальцитовых сегрегаций характеризует здесь состав позднемагматического флюида.

В 2016 г. были добавлены новые данные по диоритовым интрузиям Вознесенского и Еленовского месторождений и Кутуевского рудопроявления медно-порфирового типа [70]. В апатитах изученных объектов установлены повышенные содержания хлора

2.4.1. Гипербазиты и базиты

и серы, характеризующие флюидный режим медно-порфировых рудно-магматических систем и проявление жидкостной несмешиваемости в составе рудообразующих флюидов. Эти данные подтверждают возможность использования концентраций галогенов и сульфатной серы в апатитах для обоснования перспективности интрузий повышенной основности для поисков медно-порфирового оруденения.

Теми же уральскими петрологами в 2018 г. [50] были повторены данные об акцессорных апатитах четырех габброидных комплексов D_3-C_1 Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала. По содержаниям галогенов и серы выделены 3 группы апатитов: 1) высокофтористые апатиты с умеренно повышенным количеством хлора и незначительным количеством серы; 2) высокофтористые апатиты с пониженным количеством хлора и незначительным количеством серы; 3) пониженнофтористые и низкохлористые апатиты с повышенным количеством серы. На основании этих данных авторы заключили, что изученные комплексы обладают низким потенциалом Ti-Fe рудоносности.

В Северной Карелии раннепротерозойская расслоенная ультрамафит-мафитовая интрузия Кивакка, входящая в Олангскую группу, имеет округлую форму (около 3 км в поперечнике), существенно перидотит-габброноритовый состав и залегает в породах архейского фундамента Паанаярвинского синклинория, Балтийского/Фенноскандинавского щита [3]. Здесь выявлена зона малосульфидной ЭПГ-содержащей минерализации, названная «*Кивакка-риф*». Эта зона располагается в оливиновых габброноритах, оливин-плаггиоклаз-ортопироксеновых кумулатах, содержащих, в среднем, около 50–55 об.% ортопироксена, 30–35% плаггиоклаза (кумулясный An 79–81 и интеркумулясный Ab), до 10 об.% оливина (Fo79) и клинопироксена (авгит-диопсид)⁹. В частности, значительные вариации выявлены в составах зерен интеркумулясного апатита размерностью от 5–10 до примерно 50 мкм. Максимальные содержания Cl присущи апатиту зоны минерализации ЭПГ и вышележащего, непосредственно примыкающего к этой

⁹ Данные относительно минерализации см. в подразделе 2.5.1.

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

зоне уровня. Значительные вариации Cl отмечаются как в составах разных зерен, так и в неоднородных по составу зернах, не обнаруживающих сколь-нибудь «правильной» (закономерной) зональности. Содержание Cl в апатите систематически понижается вверх, с тенденцией параллельного возрастания F, максимальные концентрации которого присущи сравнительно крупным (0.2–0.3 мм) субидиоморфным кристаллам в пегматоидных габброноритах верхнего стратиграфического уровня. Увеличение размерности зерен апатита прежде всего объясняется относительным ростом концентрации P в ходе кристаллизации магмы. Вместе с тем, выявленные вариации указывают на более сложные схемы изоморфизма, вовлекающие в апатит и OH, помимо Cl и F. Российские авторы [3] полагают, что выявленные ими вариации вполне согласуются с наблюдениями по другим расслоенным интрузиям, как очень крупным (Стиллуотерский и Бушвельдский комплексы), так и сравнительно небольшим интрузиям Карело-Кольского региона, в которых обогащенный Cl апатит локализован в ранних (высокомagneзиальных) кумулатах нижнего стратиграфического уровня.

Е. В. Лобова изучала составы амфибола и апатита из пород Рефтинского магматического комплекса (Восточная зона Среднего Урала) [41]. Она установила, что в процессе эволюции комплекса для амфиболов характерно понижение содержаний Al_2O_3 и TiO_2 , что указывает на понижение PT-параметров формирования пород. Использовалась диаграмма, где по абсциссе были отложены содержания (мас.%), в апатитах F, а по ординате – Cl, с диапазоном соответственно 0–4 и 0–2% [41, с. 86]: «В породах первой фазы от габбро к диоритам, затем к кварцевым диоритам содержание хлора заметно понижается, а фтора наоборот возрастает <...>. Что касается пород второй фазы, то для них также характерно понижение хлора и повышение фтора при увеличении кремнекислотности пород от кварцевых диаоритов к тоналитам».

2.4.2. Кимберлиты

Кимберлиты представляют собой трубчатые магматические тела в диатреме, обычно подстилаемые когерентными породами корневой зоны и связанными с ними комплексами даек/силлов.

2.4.2. Кимберлиты

В недавней работе по классическому району Кимберли в Южной Африке вопросы генезиса кимберлитов пытались прояснить, изучая состав аксессуарного апатита – как из самого алмазоносного кимберлита, так и из сопутствующих ему даек/силлов [126].

Ранние минералы (оливин, шпинель, Mg-ильменит) в породах даек/силлов и корневой зоны имеют неразличимый состав и, следовательно, кристаллизуются из аналогичных примитивных расплавов. И наоборот, составы апатита, как правило, различны в дайках/силлах (низкое содержание Sr, высокое и переменное содержание Si) и в кимберлитах корневой зоны (высокое и переменное содержание Sr, низкое содержание Si). Обогащение апатита Si в дайках/силлах объясняется сопряженным замещением иона PO_4^{3-} ионами CO_3^{2-} и SiO_4^{4-} , отражающим более высокое содержание CO_2 в исходных расплавах и накопление в кимберлитовой магме кремния вследствие преимущественной кристаллизации карбонатов по сравнению со слюдой/монтichelлитом. Низкое содержание Sr в апатите из пород даек/силлов отражает равновесие апатита с расплавом – для карбонатных и силикатных расплавов, в то время как повышенное содержание Sr в апатите из кимберлитов корневой зоны требует кристаллизации при пониженном содержании в расплаве CO_2 . Относительное обогащение CO_2 в дайках/силлах очевидно по обилию карбонатов, наличию вкраплений доломита в мезостазисе и кальцита в некоторых образцах и сопутствующему снижению доли других фаз основной массы (например, серпентина, слюды, монтichelлита). Во время позднего изменения пород даек/силлов монтichelлит обычно замещается карбонатами, в то время как оливин и плеонаст относительно стабильны. Это означает, что расплавы, образующие дайки/силлы, эволюционируют при более высоких соотношениях $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Маловероятно, что эти два различных эволюционных пути были вызваны ассимиляцией кимберлитовым расплавом материала вмещающих пород или прорывом кимберлитовой магмы на поверхность, поскольку процессы ассимиляции не отражаются в изотопном составе O и Sr поздних оливиновых корок или карбонатов. Авторы предполагают, что более высокие концентрации

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

CO₂ сохраняются в кимберлитовых дайках/силлах более высоких давлений – без их дегазации в приповерхностных условиях. Напротив, выделение CO₂ из расплавов корневой зоны кимберлитов увеличили соотношение в расплаве H₂O/CO₂ и способствовали кристаллизации слюды и монтichelлита за счет доломита и кальцита. Считают, что составы апатита могут помочь в различении кимберлитов от лампроитов (более высокие содержания LREE, Sr, F, и S, более низкое содержание Si) и карбонатитов (более высокое содержание LREE, F, Cl и S, более низкое содержание Fe). Однако составы кимберлитового апатита перекрывают составы апатита из айликитов¹⁰, вероятно, из-за сходных составов расплава на поздней стадии.

Недавно и российские геологи изучили апатит из среднепалеозойской кимберлитовой трубки Мончары в Хомпу-Майском поле Центральной Якутии [47]. Минерал оказался F-апатитом, и в общем, исследование подтвердило уже известные закономерности, показывающие, что апатит имеет позднемагматическую природу, поэтому его состав связан с влиянием флюидов, обогащенных F и Sr. Вместе с тем, выявили определенные отличия изученного апатита от апатитов из алмазоносных кимберлитовых тел, карбонатитов, ксенолитов перидотитов и эклогитов ЮАР, Канады и Китая. Сделан тривиальный вывод о том, что примесный состав апатита можно использовать в сравнительном изучении кимберлитовых и других пород.

2.4.3. Гранитоиды

Как видно из ирландского обзора [130], апатит из анатектических гранитов S-типа обеднен легкими редкоземельными элементами (LREE) и Th, в то время как апатит из более молодых магматических гранитов I-типа («мафические граниты») в целом содержит аналогичные (или даже более высокие) нормированные по хондриту содержания PЗЭ по сравнению со средними редкоземельными элементами (MREE), а также больше U.

¹⁰ Айликит (местное название) – это обогащенный карбонатом лампрофир *альнеит*.

2.4.3. Гранитоиды

На логарифмическом «биplotе» LREE – Sr/Y апатиты образуют два обособленных поля: IM и S. В *поле IM* (срединные, промежуточные значения по обеим осям) попадают гранодиориты и «мафические» I-граниты с низкими значениями индекса ASI. В *поле S* попадают анатектические граниты S-типа, а также «фельзитические» граниты I-типа, с высоким значением индекса ASI. При неких средних значениях по абсциссе LREE, они четко выделяются минимальными значениями по ординате Sr/Y.

Поскольку в породах с высоким показателем ASI ($ASI > 1.1$), в качестве первичной фазы кристаллизуется монацит, забирающий из расплава основное количество PЗЭ, то для кислых расплавов, порождающих бедные щелочами и кальцием анатектические гранитоиды S-типа, *характерен пологий вид апатитового «спектра» PЗЭ, нормированных по хондриту*. Так происходит вследствие обеднения апатита легкими PЗЭ (LREE), которые поглотил монацит. Следовательно, наблюдаемая картина может быть объяснена одновременной или более поздней кристаллизацией апатита по отношению к монациту, что уменьшает количество Th и LREE, доступных для апатита. В частности, поскольку La уходит в монацит гораздо энергичнее, чем Sm, то пониженное отношение La/Sm в когенетичном с монацитом апатите может использоваться для распознавания таких кислых магм.

Поскольку растворимость апатита сильно зависит от степени ассимиляции расплавом вмещающих пород, вполне возможно, что состав PЗЭ магматического апатита может быть связан не только с ASI, но и с *последовательностью кристаллизации апатита относительно K-полевого шпата*, который забирает из расплава значительное количество P, Sr, La, Ce, Pr и Eu. Поэтому в очень кислых расплавах, где образовался фосфорносный K-полевой шпат $KAl_2[PSiO_8]$, акцессорный апатит оказывается либо сильно обедненным La и Ce (а также Sr), либо, вследствие своей высокой растворимости в исходных расплавах – вообще не кристаллизуется.

В недавней коллективной работе [138] изучались характеристики магматических апатитов двух районов гранитных поясов Северной и Восточной части Китая – Люмингского и Нижнего

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

Янцзы с целью изучить их потенциал в петрогенезе, минерализации и тектонической эволюции гранитов. Апатиты из тех и других гранитов в основном являются фторапатитами, и демонстрируют сильные отрицательные аномалии Eu, свидетельствующие о кристаллизации плагиоклаза раньше, чем апатита. Отрицательная корреляция Eu/Eu^* (ϵEu) – Mn, ϵEu – ϵCe и ϵEu – Ga в апатитах означает, что исходные магмы обоих гранитов были умеренно восстановленными. Отношения Sr/Y апатитов по отношению к ϵEu также показывают, что оба гранита не являются адакитными по своей природе, что согласуется с неадакитным составом вмещающих пород.

Апатиты Нижней Янцзы, содержащие больше хлора (0.02–1.45 мас.%) и меньше фтора (1.1–3.85 мас.%), связаны с обезвоживанием слябов¹¹, тогда как апатиты из Люминга, имеющие более низкое содержание Cl (0–0.04 мас.%) и более высокое содержание F (3.36–5.29 мас.%), позволяют предполагать ассоциацию гранитов с частичным плавлением материала ювенильной коры. Основываясь на положительной корреляции в гранитах SO_3 – Li, $(La/Sm)_N$ – $(Yb/Sm)_N$ и очевидных вариациях $(La/Yb)_N$ по сравнению с Eu/Eu^* , делается вывод, что эти вмещающие породы должны быть рудоносными.

Кроме того, геохимические характеристики апатитов из Люминга показывают низкие соотношения F/Cl, стабильные соотношения La/Sm, низкие значения ϵEu (0.04–0.43, в среднем 0.21) и высокие значения ϵCe (0.96–1.12, в среднем 1.02), указывающие на то, что магмы этих гранитов связаны с обезвоживанием плит и связаны с минерализацией Cu–Mo–W, вызванной взаимным воздействием субдукции Палеоокеанской плиты и внутриплитного расширения. Для сравнения, довольно высокие соотношения F/Cl, La/Sm, низкие значения ϵEu (0.12–0.23, в среднем 0.16), высокие значения ϵCe (0.98–1.09, в среднем 1.04) и низкие соотношения Sr/Th в люминесцирующих апатитах указывают на то, что граниты, содержащие Mo–W оруденение, возникли в результате частичного плавления материала ювенильной коры.

¹¹ Так называют часть тектонической плиты, которая подвергается субдукции.

2.4.3. Гранитоиды

Е. А. Белоусова с соавторами изучала апатит из гранитоидов, связанных со знаменитым австралийским гигантом – месторождением Pb-Zn-Cu руд Маунт Айза [85]. Было установлено, что распределение PЗЭ, Sr, Y, Mn и Th в апатите коррелирует с такими параметрами, как содержание SiO_2 , степень окисления железа, общее количество щелочей и индекс насыщения алюминия (ASI). Относительное накопление Y, HREE и Mn и относительное обеднение Sr в изученных апатитах отражают степень фракционирования вмещающего гранита. Апатиты из сильно окисленных плутонов, как правило, имеют более высокие концентрации LREE по сравнению с MREE. Концентрации марганца в апатите выше в восстановленных гранитоидах, потому что Mn^{2+} непосредственно замещает Ca^{2+} . Соотношение La/Ce апатита хорошо коррелирует с содержанием K_2O и Na_2O в целой породе, а также со степенью окисления и величин ASI. Авторы заключают, что поскольку состав элементов-примесей апатита отражает химический состав всей породы, он может быть полезным индикаторным минералом для распознавания рудно-минерализованных гранитных серий, где определенные стили минерализации связаны с гранитоидами, которые имеют специфические геохимические сигнатуры.

Обнаружение с помощью катодолуминесценции четкой зональности в апатитах из гранита Шап в Северной Англии, явилось настоящим подарком для петрологов, которые ранее не имели подходящего инструмента для суждения об эволюции гранитных магм [95]. Зерна аксессуарного апатита были проанализированы на PЗЭ и другие элементы-примеси методом LA-ICP-MS. По полученным цифрам были построены диагностические графики: Sr (0–500 ppm) – Y (0–600 ppm), Ce (0–6000 ppm) – U (0–50 ppm), а также нормированный по хондриту «спектр» PЗЭ. В общем случае удастся видеть в кристаллах апатита три четких зоны: небольшое ядро, толстую мантию и тонкую оболочку. На графике Sr – Y ядро содержит меньше Sr, чем оболочка. На графике Ce – U ядро очень изменчиво, с большим разбросом точек, тогда как точки мантии и оболочки расположены в центре графика компактно с некоторым трендом, повторяющим тренд породы – убывания урана и PЗЭ по мере кристаллизации. «Спектр» PЗЭ довольно по-

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

логий, хотя и показывающий обогащение легкими РЗЭ, с очень небольшой отрицательной аномалией европия. Содержания всех РЗЭ в мантии зональных кристаллов гораздо менее изменчивы, чем в ядрах и оболочках

В итоге были сделаны следующие общие выводы.

1. Катодолюминесцентные изображения зонального апатита в сочетании с анализом микроэлементов методом LA-ICP-MS обеспечивают мощные инструменты для расшифровки процессов кристаллизации гранитов. Обычно длительная история кристаллизации апатита в сочетании с отсутствием последующих изменений минерала позволяет воссоздать полную картину эволюции магматической системы.

2. Многие кристаллы апатита из гранита Шап содержат текстурно идентифицируемые ядра, которые имеют переменный состав и демонстрируют многочисленные свидетельства частичного растворения, отражающие раннюю магматическую эволюцию, в которой доминировало смешение магм. В апатитах из шапского гранита было обнаружено множество унаследованных ядер. Признание такого наследования имеет серьезные последствия для интерпретации профилей РЗЭ гранитных пород.

3. Более поздний рост апатита (формирование мантии) происходил в относительно стабильной среде с постоянным составом магмы и регистрирует историю кристаллизации в постепенно все более изолирующихся очагах расплава.

4. В этих апатитах не наблюдается признаков быстрой объемной диффузии, и зоны отличаются разными содержаниями элементов-примесей, включая Sr и РЗЭ.

5. Рост и сохранение апатита строго контролируется кристаллизацией биотита в граните.

Флюидные включения в минералах – ценный инструмент для суждения о составе рудообразующих флюидов, сохранивших свой первичный состав. Китайский авторский коллектив [131] применил новый тонкий метод микроанализа – рентгенофлуоресцентный анализ, индуцированный синхротронным излучением (SRXRF), для изучения как самого апатита, так и флюидных включений в нем. Анализировались призматические кристаллы

2.4.4. Щелочные породы

акцессорного апатита из мезозойского гранита Юйеря, с которым связывают золоторудные месторождения. Хондрит-нормированный «спектр» РЗЭ показывает, что гранит относится к S-типу. Было показано, что главными компонентами флюидных включений в апатите являются Zn, Cu и Cl. По мнению авторов, это доказывает взаимосвязь между минерализацией золота и эволюцией гранитной магмы.

2.4.4. Щелочные породы

В ирландском обзоре [130], на логарифмическом «биплоте» LREE – Sr/Y щелочные породы образуют обособленное *поле ALK*. Это самое правое поле на биплоте, с максимальными значениями по абсциссе LREE, но с широкими (не диагностичными) вариациями значений по ординате Sr/Y.

Хотя *хибинские апатиты* изучаются очень давно, только в последние годы появились исследования, выполненные современными методами. Среди ряда работ можно назвать одну из сравнительно недавних (2013 г.), где приведены данные о зональности Хибинского массива в отношении содержания, морфологии и состава акцессорного и породообразующего фторапатита [35]. Авторы показали, что количество примесей Na, REE и Si в составе апатита последовательно уменьшается по направлению от массива к Главной кольцевой структуре, сложенной мельтейгит-уртитам и ричесорритами. В пределах же самой кольцевой структуры наиболее чистый апатит характерен для богатых руд крупных месторождений, где он освобождается не только от Na и REE, но и от Sr в пользу Ca. Фрактальная размерность агрегатов фторапатита во всех текстурных типах апатито-нефелиновых пород (руд) соответствует размерности различных трещинных структур, что наряду с минеральным составом апатито-нефелиновых пород и данными по зональности вмещающих фойдолитов свидетельствует о наложенном характере апатитового оруденения.

В сводке О. Б. Дудкина [20] с учетом новых геологических материалов прослежены вариации состава апатита в ряду Хибинских месторождений разного строения. В основном состав апатита увязывается с составом пород. Обобщение позволило выде-

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

лить возрастной ряд месторождений, в котором последовательно нарастают все более молодые магматические процессы.

Академик Лия Когарко (в девичестве Базилевич) подчеркнула давно известный факт: хибинский фтор-апатит чрезвычайно богат стронцием (в среднем 4,5 мас.% SrO) и PЗЭ, содержание которых достигает 8891 ppm. Отсутствие европиевой аномалии означает остаточный характер хибинской щелочной магмы и указывает на то, что дифференциация первичной оливин-меланефелинитовой магмы развивалась без фракционирования плагиоклаза, который является основным минералом-концентратором Sr и Eu в базальтовых магматических системах [31].

Нефелиновые сиениты щелочного комплекса Пилансберг (Южная Африка) подверглись обширному субсолидусному уравновешиванию и изменению под воздействием позднего флюида, богатого Cl и Na [111]. В результате замещения первичных алюмосиликатов, ринкита, эвдиалита и фторапатита сформировались сложные комплексы вторичных минералов. Состав минералов группы апатита, образовавшихся в ходе этих процессов изменения, отражает содержание Sr- и PЗЭ, соотношение Na/Cl и pH вторичных флюидов. Минералы группы апатита формировались в следующей последовательности:

магматический фторапатит \Rightarrow *стронциевый бритолит-(Ce)* \Rightarrow *стронциевый фторапатит* \Rightarrow *Sr-апатит* \Rightarrow *богатые Sr, Na и REE минералы, приближающиеся по стехиометрии к беловиту-(Ce) и делониту(Ce)* \Rightarrow *бритолит (Ce)*.

Увеличение щелочности вторичных флюидов отражается в нарастании Sr, замещающего Ca в апатите, и достигает кульминации в образовании Sr-апатита, содержащего 62,1 мас.% SrO (~4,17 ф. е. Sr).

2.4.5. Карбонатиты

Карбонатиты генетически тесно связаны со щелочными породами. Хотя полная реальность карбонатной магмы уже доказана экспериментально, генезис некоторых карбонатитов остается предметом дискуссий, поскольку их считают метасоматическими (например, некоторые южно-уральские [38]).

2.4.5. Карбонатиты

На логарифмическом «биплоте» LREE – Sr/Y [130], карбонатиты попадают в «мафическое» поле *UM* вместе с пироксенитами, лерцолитами и «мафическими I-гранитами» с низким индексом ASI. Для этого поля характерны самые высокие значения по ординате Sr/Y и умеренно высокие – по абсциссе LREE.

В карбонатитах (как и в некоторых гранитных пегматитах) фосфатные минералы могут быть настолько обильными, что становятся породообразующими. Кроме того, они имеют весьма характерные отличия от других магматических апатитов. В этой связи большую ценность представляет опубликованный в 2017 г. обзор международного коллектива по составу апатита карбонатитов, основанный на ~600 электронно-зондовых и 400 лазерно-абляционных масс-спектрометрических анализах апатитов в 80 образцах из 50 населенных пунктов по всему миру [91].

Большинство *магматических апатитов* из рассматриваемых пород являются Cl-бедным фторапатитом или F-богатым гидроксиапатитом (≥ 0.3 ф.е. фтора) с 0–4.5 мас.% LREE₂O₃, 0–0.8 мас.% Na₂O, и сравнительно низкими содержаниями ионов, замещающих Ca (до 1000 ppm Mn, 2300 ppm Fe, 200 ppm Ba, 150 ppm Pb, 700 ppm Th и 150 ppm U), ни один из которых не показывает значимой корреляции с типом вмещающей породы. Кремнезем, (SO₄)²⁻ и (VO₄)³⁻ анионы, замещающие (PO₄)³⁻, как правило, встречаются в большем количестве в кристаллах из кальцитовых карбонатитов, нежели из доломитовых – до 4.2 мас.% SiO₂, 1.5 мас.% SO₃ и до 660 ppm V.

Гидротермальный апатит в карбонатитах образуется как продукт замещения первичного апатита или осаждается в трещинах и порах в виде эвгедральных кристаллов и агрегатов, связанных с типичными минералами поздней стадии (например, кварцем и хлоритом). Этот апатит обычно обеднен Sr, REE, Mn и Th, но обогащен F (до 4.8 мас.%) по сравнению с его магматическим предшественником, а также отличается от последнего по крайней мере некоторыми ключевыми соотношениями REE (например, показывает $(La/Yb)_N \leq 25$ или отрицательную аномалию Ce). Единственным существенным исключением являются зоны замещения, богатые Sr (\pm REE, Na), и новообразования магмати-

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

ческого апатита в некоторых доломит-содержащих карбонатитах. Их условия кристаллизации и исходная жидкость, по-видимому, сильно отличались от более распространенных пород, обедненных стронцием и REE.

На основе новых данных, представленных в этой работе, критически переоценивается распределение микроэлементов между апатитовой и карбонатитовой магмами, растворимость фосфатов в этих магмах и изменение состава минералов группы апатита из пространственно связанных карбонатитовых пород.

В 2020 г. китайский коллектив изучал апатиты из трех китайских месторождений РЗЭ, связанных с карбонатитами: Шасюндун, Мяоя и Баян Обо [114]. *Магматический* апатит, который встречается преимущественно в образцах из Шасюндун, является эвгдральным и обычно показывает зону роста с желто-зеленой люминесцентной сердцевиной и фиолетовым люминесцентным ободком. Эвгдральный до субгдрального *метасоматический* апатит из Мяоя и Баян Обо отличается мутным обликом, при этом большинство зерен связано с растворенным монацитом. *Гидротермальный* апатит из Баян Обо, обычно встречающийся в виде агрегатов в тесной связи с флюоритом и баритом, является ангдральным, с зеленой или светло-фиолетовой люминесценцией. Апатиты, различающиеся по цвету и структуре, характеризуются различными составами элементов-примесей.

Магматический апатит содержит самые высокие концентрации Mn (в среднем 457 ppm) и Sr (в среднем 18285 ppm) и характеризуется крутым наклоном, кривой «спектра» нормализованного по хондриту. *Метасоматический* апатит, который подвергся повторному осаждению–растворению, содержит более низкие концентрации Mn (в среднем 272 ppm) и Sr (в среднем 9945 ppm). Он характеризуется сильно изменяющимися спектрами РЗЭ с соотношением La/Sm_N , варьирующим от 0.13 до 5.61, и более низкими средними значениями La/Yb_N , La/Sm_N и Sr/Y (46, 2.2 и 18, соответственно), чем магматический апатит. *Гидротермальный* апатит характеризуется выпуклыми вверх нормализованными по хондриту кривыми «спектра» РЗЭ с наименьшими соотношениями La/Yb_N , La/Sm_N и Sr/Y (13, 0.69 и 5.8 соответственно). Средние

2.4.5. Карбонатиты

концентрации Mn и Sr в этом апатите составляет 270 и 6610 ppm соответственно.

Важной проблемой РЗЭ-оруденения, связанного с карбонатитами на кратонных окраинах и в орогенных поясах, является поздняя метасоматическая и гидротермальная переработка минералов, стирающая их первичные геохимические метки. В 2020 г. китайский коллектив пытался прояснить роль позднего метасоматоза с помощью изотопии стронция и углерода в кальцитах и апатитах уже нам известного карбонатитового месторождения Мяоя, расположенном в орогенном поясе Южного Циньлина [135]. Кальцитовые карбонатиты в Мяоя обычно встречаются в виде штоков и даек, внедренных в сиенит, и могут быть подразделены на равнотернистые (тип I) и неравномернотернистые (тип II).

Кальцит в карбонатите I типа характеризуется самыми высокими концентрациями Sr (до 22000 ppm) и РЗЭ (195–542 ppm) с невысокими показателями $(La/Yb)_N = 2.1–5.2$. Здесь зафиксированы также значения $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70344–0.70365$ и $\delta^{13}C_{карб} = 7.1–4.2\%$, что согласуется с мантийной природой карбонатита. В карбонатите типа II кальцит беднее стронцием (Sr = 1708–16322 ppm) и РЗЭ (67–311 ppm), имея переменные значения $(La/Yb)_N = 0,2–3,3$ и $(La/Sm)_N = 0,2–2,0$. Здесь значения $^{87}Sr/^{86}Sr$ и $\delta^{13}C_{карб}$ сильно варьируют: от 0.70350 до 0.70524 и от 7.0 до 2.2‰, соответственно. *Фторопатит* в карбонатитах I и II типов характеризуется сходным микроэлементным и изотопным составами. Те и другие демонстрируют переменные концентрации LREE, и в то же время – относительно стабильные почти хондритовые соотношения Y/Ho. Фторопатит характеризуется постоянными изотопными составами Sr с соответствующим средним соотношением $^{87}Sr/^{86}Sr$, равным 0.70359, что позволяет предположить, что минерал оставался относительно закрытым по отношению к загрязнению.

В совокупности эти данные позволяют предположить, что растворенные в карбонатите флюиды вместе с возможной ассимиляцией сиенитов во время мезозойского метасоматизма наложили отпечаток на исходные микроэлементные и изотопные

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

сигнатуры, созданные в раннем палеозойском магматизме. Гидротермальная переработка привела к растворению-переосаждению кальцита и фторапатита, которые служили доминирующим источником минерализации РЗЭ во время гораздо более молодой метасоматической активизации.

При исследовании карбонатитов в Малави [87], анализ апатита из пяти карбонатитов с магматическими текстурами. позволяет обрисовать контуры *поля первичного магматического апатита (PIA)* с $\delta^{18}\text{O} = +2,5 - +6,0\text{‰}$ (VSMOW), сопоставимое с составами *первичного магматического карбоната (PIC)*. В 10 образцах карбонатита из Сонгве Хилл (Songwe Hill) были получены парные значения – как $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$, так и $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$. Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ в карбонатах (равно как и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$) показывают общую тенденцию роста от начала до конца эволюции – от +7,8 до +26,7‰ (VSMOW). Значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{фосф}}$ демонстрирует противоположную тенденцию, снижаясь от поля PIA к отрицательным значениям: от +2,5 до –0,7‰ (VSMOW). Эти контрастные результаты интерпретируются как результат взаимодействия минералов с флюидом при различных температурах и составах.

Проведенное моделирование допускает возможность воздействия как углекислотного флюида, так и смещения метеорных и магматических вод. В итоге предложена модель, в которой брекчирование приводит к разгерметизации рудогенной системы и быстрому выпадению апатита. Предполагается, что в карбонатите образуется конвективная ячейка, взаимодействующая с метеорной водой. РЗЭ, вероятно, будут транспортироваться в эту конвективную ячейку и выпадать в осадок из-за снижения солености и/или температуры.

В 2012 г. украинский коллектив [19] изучил TR-apatиты с определением содержания Ca, P, Si, Na, Sr, TR и других элементов из твейтозит-пироксенитов, рингитов и бефорситов Черниговского карбонатитового массива. Апатиты исследуемых пород оказались довольно разными. *Апатиты твейтозит-пироксенитов и рингитов* характеризуются неоднородной структурой апатитовой матрицы. В последней присутствуют участки, обогащенные и обедненные TR и Si. Изоморфное вхождение TR вместе с Si

2.4.5. Карбонатиты

в структуру таких апатитов происходит по бритолитовой схеме. Кроме того, в этих апатитах присутствуют многочисленные включения новообразованных минералов, возникшие в результате распада первичных TR-apatитов. Такие включения эксклюзионных минералов чаще представлены бритолитом и бастнезитом. *Апатит из бефорситов* отличается гомогенным строением зерен и повышенной концентрацией TR, Na и Sr. Для таких апатитов характерна беловитовая схема изоморфизма. Выявленные различия в строении апатитов из упомянутых пород и значения концентрации в них элементов-примесей объясняются разным химическим составом и физико-химическими условиями кристаллизации вмещающих пород.

В 2011 г. екатеринбургский студент Е. Крестьянинов [38] изучил апатит из Маукского проявления карбонатитов, расположенного в Челябинской области на Южном Урале. Генезис этих карбонатитов (как и других южно-уральских) является предметом дискуссии. Апатит оказался довольно хлористым ($F/Cl = 2.1-2.6$, $F = 1.7-1.8\%$, $Cl = 0.7-0.8\%$), умеренно редкоземельным ($\Sigma PЗЭ = 740$ г/т). Сравнительно невысокая величина $La/Yb = 4.3$ порождает пологий облик «спектра» PЗЭ, нормированных по хондриту. Проведя ряд сравнений с апатитами из других карбонатитов, автор склонился к идее о метасоматической природе Маукских карбонатитов, что (среди прочего) делает их перспективными для обнаружения золотого оруденения.

Как отмечают уральские геологи [36], в апатитах «безрудных» кальцитовых карбонатитов Южного Урала содержания PЗЭ очень низкие, 4–48 г/т, они бедны также по содержаниям Sr, Y и Zr. Однако в доломитовой разновидности этих карбонатитов существенно выше и сумма PЗЭ (около 800 г/т), и содержания Sr, Y, Zr (соответственно 370, 177 и 70 г/т).

Решающий вклад в понимание генезиса карбонатитов был в 2017 г. внесен сибирскими геологами, изучавшими карбонатную и апатит-флюоритовую ассоциацию в породах лампроитовой серии высококалийевого интрузивного массива Рябиновый. Они заключили, что эта минерализация образовалась в ходе силикатно-карбонатной ликвации с отделением P, F и SO_3 -содержащего

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

карбонатитового расплава, который, в свою очередь, разделился затем на несмешиваемые сульфатно-карбонатную и сульфатно-фосфатно-фторидную фракции.

В ходе силикатно-карбонатной ликвации в ультраосновной лампроитовой системе карбонатитовый расплав концентрировал LREE, U, Th, Ba и Sr при участии P и F, а в силикатный расплав уходили Ti, Zr, Nb, Ta. Апатит, как и биотит, имеет обратную зональность по содержанию F. Вкрапленники апатита из оливин-диопсид-флогопитовых и диопсид-флогопитовых лампроитов отличаются существенным обогащением LREE, а также Th и U по сравнению с апатитом из минетт и сиенит-порфиоров; различие содержаний HREE незначительно. При разделении «первичной» карбонатитовой магмы на чистый карбонатит и фосфатно-фторидную фракцию, образуются апатит-флюоритовые жилы с редкоземельным апатитом, карбонатами и фторкарбонатами с LREE. В результате удаления так называемой солевой фракции образуется чистый кальцит-доломитовый карбонатит, обедненный рассеянными элементами.

2.4.6. Пегматиты

Вслед за предшественниками, петербургский минералог В. В. Гордиенко [12] рассматривает 6 формаций гранитных пегматитов в порядке убывания глубины их формирования:

1) керамическая ⇒ 2) слюдоносная ⇒ 3) редкометалльно-редкоземельно-керамическая ⇒ 4) редкометалльная ⇒ 5) редкометалльно-редкоземельно-амазонитовая ⇒ 6) хрусталеносная.

Все эти формации содержат акцессорный апатит, хотя и в изменчивых количествах [12, с. 114]: «Содержание апатита в различных типах пегматитов широко варьирует (от 0.05 до 0.2%, иногда достигая 1.5%), причем наибольшим характеризуется апатит хрусталеносной формации».

В общем, по составу апатитов эти формации также различаются [12, с. 116]: «Подавляющая часть апатита гранитных пегматитов принадлежит F-apatиту (содержание F-минала от 65 до 8%), с переменным количеством Mn. Вариации последнего весьма значительны (от 0.1 до 10% MnO)».

2.4.6. Пегматиты

Содержания Mn последовательно нарастают от примитивных пегматитовых формаций – к высокоспециализированным. Содержания PЗЭ изменяются более сложно, различаясь и по генерациям апатита [12, с. 118]: «От ранних к поздним генерациям апатита уменьшается содержания Σ PЗЭ и Y, причем этой тенденции подчиняется также и наиболее поздние генерации апатита (V и VI)».

Стронций ведет себя иначе и в поздних генерациях даже накапливается, достигая максимума (до 0.3%) в апатитах генерации V. Гордиенко объясняет это в терминах термодинамики [12, с. 118]: «Такая особенность находит хорошее объяснение, исходя из средних значений ΔZ SrO (137.3 ккал/моль) и CaO (144.5 ккал/моль), которая указывает на энергетически невыгодное изоморфное замещение Ca на Sr в кислородных соединениях».

Обособленное положение занимают апатиты формации (5) [12, с. 118], «где помимо обычного манган-фтор-apatита встречается силикат-apatит (группа бритолита–абукумалита), характеризующийся аномально-высоким содержанием Σ PЗЭ и Y (Σ PЗЭ и Y более 40%) и пониженным содержанием F-минала <...>. Обе эти разновидности апатита в то же время близки между собой по содержанию Mn (0.9–4.0% MnO) и отвечают таковому в апатитах из пегматитовой формации (4)».

В целом же, как видим, гранитные пегматиты отличаются особым своеобразием геохимии и минералогии фосфора. Во-первых, здесь фосфаты могут быть настолько обильными, что становятся уже не аксессуарными, а породообразующими минералами. Во-вторых, здесь нередко вместо кальциевого фосфата апатита формируются другие фосфаты – например, железомарганцевые.

Одним из таких минералов является Ca-Mn фосфат *беусит* $CaMn_2[PO_4]_2$, названный в честь нашего знаменитого геохимика и минералога А. А. Беуса. В польских пегматитах беусит был описан в ассоциации со столь же необычным марганцовистым фторапатитом [120]. Ассоциация фосфатных минералов, включающая беусит, высокомарганцовистый фторапатит, хло-

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

рапатит, гидроксиапатит и примесь аллуадита и митридатита, обычно сопровождаемая высокомарганцовистыми оксидами, также обогащенными Ba, Ca, Mg, Ni, Bi, Pb, обнаружена в гранитных пегматитах, локализованных в серпентинитах массива Шкляры в Нижней Силезии. Эти пегматиты представляют собой подкласс мусковит-редкометалльных пегматитов. Беусит обычно развит здесь в виде существенно марганцовистой, Ca-Fe- Mg фазы, лишенной обычных пластинчатых сростаний с трифилином или саркопсидом, по ходу процесса становящейся все более марганцовистой. По своей марганцовистости, беусит из Шкляры находится на одном уровне с беуситом из пегматитов Кросс Лейк в Канаде, рассматриваемым в качестве примера самого богатого марганцевого фосфата в мире. По-видимому, высокомарганцовистый фторапатит, содержащий до 19.3 мас.% MnO, и минерал группы апатита с доминирующим Mn (до 31.5 мас.% MnO) – это два вида апатита, которые также являются рекордно марганцовистыми.

Во внешних частях гранитных пегматитов Сема (провинция Сан-Луи, Аргентина) были встречены нодулы (конкреции?) весьма экзотических Fe-Mn фосфатов [122]. Здесь были выявлены два комплекса фосфатных ассоциаций. Первая ассоциация – беусит-уиллиит-сиклерит со станекитом и варулитом среди главных продуктов замещения со значениями Fe/(Fe+Mn) от 0.46 до 0.48 для сиклерита и содержанием MgO до 2.14 мас.%. Вторая ассоциация – литиофилит-сиклерит с варулитом и гюролитом среди основных вторичных продуктов, с низкими значениями Fe/(Fe+Mn) порядка 0.37–0.39 для литиофилита и низким содержанием MgO около 1 мас.%.

Как можно судить по составу этих Fe-Mn фосфатных нодул, более высокие температуры кристаллизации имела первая ассоциация. Обогащение апатитов Mn, наблюдаемое в этих пегматитах с невысокой дифференциацией может быть объяснено ранней кристаллизацией в призальбандовых частях пегматитов других минералов, обогащенных Fe, таких как шерл. Кристаллизация этого силиката приводит к деплетированию активности Fe в остаточных пегматитовых расплавах.

2.4.6. Пегматиты

Столь же удивительные, Al-Li-Be-Ca-Sr вторичные фосфаты были описаны в литиевых редкометалльных пегматитах Восточной Аргентины [103]. Здесь широко распространены дендритные выделения монтебразита в альбите, главным образом в северных частях тел, тогда как на юге распространен лепидолит. Дендритные выделения приурочены к блоковым пегматитам на границе с кварцевым ядром. Они были существенно изменены. Выделены три стадии: 1) две генерации вторичного монтебразита в сростании с гидроксилгердеритом, аугелитом и фторапатитом (кислые водные флюиды, 450–420 °С, 2 кбар); 2) гоэцит-крандаллит и гидроксиапатит, сформированные при достижении равновесия между пегматитом и вмещающими породами во время поступления Ca, Sr и S из вмещающих пород при охлаждении до 300 °С; 3) при низких температурах остатки монтебразита и все продукты его изменения являются источником выщелачивания и рассеяния фосфора и привноса Si. Образуются псевдоморфозы, состоящие из каолинита, кварца, литиевого мусковита, полевого шпата (адуляра) и микролитов предыдущих стадий.

Еще более экзотичные фосфаты могут формироваться при гидротермальном и гипергенном изменении гранитных пегматитов, в особенности таких, материнские граниты которых принадлежат к анатектическим гранитам S-типа. В высокоглиноземистых первичных расплавах, возникших из метапелитов, апатит был хорошо растворим – лучше, чем в малоглиноземистых, вследствие дефицита Ca, который уходит в плагиоклаз. Поэтому в остаточных (пегматитовых) расплавах, возникших из первоначальных высокоглиноземистых – так много не-кальциевых фосфатов, в частности, железо-марганцевых, как можно судить по данным испанских геологов, изучавших олово-вольфрамовые месторождения, связанные с пегматитами батолита Халама вблизи Саламанки [113]. В приведенной ими табличке таких редких фосфатов почти два десятка! В последующих за пегматитами гидротермах эти редкие фосфаты трансформируются и получают другие, столь же редкие, такие как *монтебразит* $\text{LiAlPO}_4(\text{OH})$ и *чилдренит* $\text{Fe}^{2+}\text{AlPO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

В Даниловском проявлении редкометалльных гранитных пегматитов на Горном Алтае большая часть РЗЭ содержится в ортите, монаците и ксенотиме, поэтому во фторапатите сумма РЗЭ мала (около 350 ppm), с преобладанием среди них легких [15].

2.4.7. Метаморфиты

При метаморфизме горных пород, как подробно разобрано в ирландском обзоре [130], состав аксессуарного апатита претерпевает серьезные изменения. Авторы отдельно рассматривают низкоградные метаморфиты (в основном зеленосланцевая фация) и высокоградные (вплоть до гранулитов), где изменения апатита особенно значительны. На логарифмическом «биплоте» LREE – Sr/Y составы метаморфических апатитов образуют два непересекающихся поля: LM и NM.

Поле LM (широкий, не диагностичный интервал значений по ординате Sr/Y и минимальные значения по абсциссе LREE) – это низко- и среднеградные метаморфиты, для которых характерно растворение и переосаждение апатита – с соответствующей потерей РЗЭ.

Поле NM (невысокие значения Sr/Y и содержания LREE больше 1000 г/т) – это высокоградные метаморфиты и метасоматиты; здесь же и составы лейкосомы анатектических метаморфитов. Возрастание температуры метаморфизма вплоть до анатексиса снижает содержание РЗЭ в первичных магматических апатитах и понижает Sr/Y – за счет одновременного возрастания концентраций Y и снижения концентраций Sr.

К числу работ, не охваченных ирландским обзором, относятся многие статьи отечественных геологов, а также ряд зарубежных исследований.

Воронежские геологи [58] изучали минеральные парагенезисы морфологию и состав апатитов из разновозрастных железистокремнистых формаций (ЖКФ) Воронежского кристаллического массива. В мезоархейских ЖКФ установлены две генерации апатита, различающиеся по составу и морфологии. На пике метаморфизма мезоархейской ЖКФ (более 900 °С) был устойчив фторапатит-1, сохранившийся в виде мелких кристаллов, заклю-

2.4.7. Метаморфиты

ченных в крупных выделениях орто- и клинопироксенов. Метаморфический флюид характеризовался достаточно высокими фугитивностями HF. Апатит-2 кристаллизовался во время второго и/или третьего менее термальных (700 °С) метаморфических событий. Он присутствует в участках развития более поздних минералов – граната, грюнерита, хлорита. По составу апатит-2 отвечает гидроксипатиту с примесью хлора, что свидетельствует о водно-солевом составе равновесного флюида. Это подтверждается находкой псевдотричных водно-солевых флюидных включений с низкими концентрациями 1.9–4.9 мас.% NaCl-экв. В магнетитовых кварцитах неoarхейской и палеопротерозойской ЖКФ устойчивы фторапатиты. В целом установлено снижение фугитивности фтора в метаморфическом флюиде от мезоархея до палеопротерозоя, чем обусловлено уменьшение количества апатита в породах неoarхейских и палеопротерозойских железисто-кремнистых формаций относительно мезоархейских.

В Северной Греции описаны месторождения Fe-Ni руд, представляющие собою метаморфизованные бывшие латериты [97]. В числе аксессуарных минералов описан бесхлорный фторгидроксипатит со средним составом (вес.%) CaO = 51.35, FeO = 2.80, P₂O₅ = 41.4 и (F+H₂O) = 5. Минерал встречается в мелких зернах (от <10 до 50 мкм), рассеянных в матриксе руды, сложенном гетитом, гематитом, магнетитом, шамозитом и кварцем, или образует промежуточную зону в зональных кристаллах хромита (сильно обогащенного Mn, Ni и Co) – между хромитовым ядром и магнетитовой оболочкой. В апатите видны структуры пластических и хрупких деформаций. В пойкилобластических зернах апатита встречаются включения кварца и магнетита. Все эти данные в совокупности доказывают, что апатит – метаморфический, образованный при постепенном растворении первичного апатита латеритов, примерно одновременно с пороодообразующими минералами руд.

В метаморфитах фундамента Альп описан новообразованный фторапатит, входящий в состав замечательных «корон», нарастающих на монаците-1 и состоящих из алланита и фторапатита, которые рассматриваются авторами [102] как продук-

2.4. Магматические и метаморфические апатиты

ты «распада» первичного монацита-1. Эти «короны» содержат вросстки монацита-2 – как свидетельство *полиметаморфизма*¹². Авторы пишут [102, с. 1102]: «С геологической точки зрения это означает, что полиметаморфическая монацит-содержащая порода станет наиболее подходящей для роста нового монацита, когда она пройдет фазу сильного регресса между пиками Р-Т. В случае орогенных событий, разделенных большими интервалами времени, такие периоды низкой температуры обычно будут обычно располагаться между пиками метаморфизма».

В числе характерных минералов метаморфитов можно назвать *гояцит* $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ – фосфат алюминия и стронция из группы крандаллита. Хотя ранее были известны находки гояцита в пегматитах, но в 2017 г. уральские геологи обнаружили его в метаморфических парасланцах (и образованных по ним пропилитах) в складчатом доюрском фундаменте Западно-Сибирской плиты [23]. По мнению авторов, источником вещества для гояцита послужили первичные полевые шпаты и монацит.

Наконец, к числу характерных сравнительно низкотемпературных метаморфических превращений магматического апатита можно отнести появление ассоциации флоренсита и крандаллита, описанное, в частности, болгарскими минералогинями [105]. Они описали превращения магматического апатита, который в процессах аргиллизации эпитермального сульфидного Cu-Ag месторождения Челопеч при температурах 200–300 °С превратился в ассоциацию флоренсита и крандаллита.

Флоренсит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и *крандаллит* $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ являются крайними алюминиевыми членами группы алюмо-сульфато-фосфатов (APS), являющейся, в свою очередь, частью надгруппы алунита. Эта надгруппа содержит

¹² Заметим, что замечательные факты этой статьи оказались непонятыми как самими авторами (!), так и рецензентом РЖ № 4 за 2017 г. (реф. № 17.04–08М. 221). Вопреки тому, что пишут авторы, монацит не может просто «распасться» на алланит и апатит, поскольку в монаците нет алюмосиликатных компонентов алланита. Совершенно очевидно, что Al, Si, Fe в «короне» заимствуются из вмещающей монацит породы, а он сам дает и алланиту, и фторапатиту только PЗЭ.

2.4.7. Метаморфиты

более 40 минеральных видов с общей формулой $DG_3(TO_4)_2(OH, H_2O, F)_6$, где D – крупные катионы (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} , REE^{3+}) с координационным числом большим или равным 9; G – это Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} или Zn^{2+} в октаэдрической координации; T – в основном S^{6+} , P^{5+} и As^{5+} в тетраэдрической координации.

Минералы группы APS образуются в эндогенных и гипергенных процессах, как продукты изменения Al-содержащих минералов в относительно окислительных обстановках с обилием S и P, в широком температурном интервале (15–400 °C). И в зависимости от обстановки, в минералах группы APS образуются твердые растворы. Некоторые разновидности этих минералов характерны для высокосернистых эпитермальных систем, где они образуются в результате либо эндогенных (магматико-гидротермальных) либо гипергенных процессов изменения с постепенным нагревом. Исходной фазой для формирования флоренсита и крандаллита был магматический апатит. Он оказался нестабильным в условиях низких pH и окислительной среды формирования этих руд.

Детритовые апатиты (а также сфены-титаниты и цирконы) архейского возраста в туфах (около знаменитой речки Окло!) в Габоне подверглись низкотемпературному гидротермальному изменению в хлоритовой фации метаморфизма где-то в конце эдиакария (~560 млн лет). При этом содержания Ti, Al, Fe, Ca, REE, U, Pb в титанитах (сфенах) и цирконах претерпели сильное изменение (привнос-вынос), тогда как зерна акцессорного апатита оказались вполне устойчивыми. Пытаясь понять, в чем дело, французско-японский авторский коллектив [107], опираясь на перераспределение REE, U и Pb в титаните и цирконе, пришел к выводу, что процессы гидротермального изменения происходили в щелочной среде, при $pH > 8$.

Украинские авторы, изучавшие содержания парамагнитных центров (ПЦ) в 11 группах метаморфических (в том числе и метасоматических) пород, получили ценные данные о зависимости содержания ПЦ от условий кристаллизации (перекристаллизации) апатита [28, с. 61]: «Для образцов из метаморфических

2.5. Гидротермальные и рудогенные апатиты

пород характерны высокие значения O^- -центров при отсутствии ионов Mn^{2+} в катионных позициях $M(1) <...>$. В образцах из метасоматических гранитов $<...>$ центров $F^-O^-F^-$ существенно (примерно в 50 раз) меньше, OH^- содержащие ПЦ отсутствуют, при высоком содержании ионов Mn^{2+} в обоих структурных позициях $<...>$. Низкая концентрация O^- -центров, наиболее вероятно, обусловлена наличием молекул $H_2O_{стр}$ ».

Методом ICP-MS с лазерной абляцией, бурятские геологи [76] изучили составы двух морфологических разновидностей породообразующего метасоматического апатита из амфиболитизированных габбро Ошурковского массива в юго-западном Забайкалье. Здесь апатит составляет от 2–3 до 6–10 мас.%, а в зонах гидротермального изменения достигает 40–45 мас.%. Найдены высокие содержания (г/т) РЗЭ (8156–9546), с резким обогащением легкими, слабая европиевая аномалия ($Eu/Eu^* = 0.85–0.90$), сильное накопление Sr (9844–11567) при умеренных содержаниях Mn (440–491), Y (138–160), U (5.9–6.6) и Th (19–22).

Иркутские геологи [55] изучали апатит из апатит-флогопит-рибекитовых приконтактовых метасоматитов, ассоциирующих с кальцитовыми и доломит-анкеритовыми карбонатитами Онгуренского дайково-жильного комплекса в Западном Прибайкалье. Для этих метасоматитов характерны высокие содержания Ln_{Ce} (до 11200 г/т), U (23 г/т), Sr (до 7000 г/т), Li (до 400 г/т), Zn (до 600 г/т), Th (до 700 г/т). Концентраторами REE в щелочных метасоматитах являются фторапатит, содержащий до 2.7 мас.% $(Ln_{Ce})_2O_3$, а также монацит-(Ce), церит-(Ce), ферриалланит-(Ce), эшинит-(Ce).

2.5. Гидротермальные и рудогенные апатиты

В 2012 г. украинские авторы [18] оценили возможности применения РЗЭ в апатитах эндогенных месторождений Украинского щита в качестве минерала-индикатора условий рудообразования. Проанализирован апатит из массивов габбро-сиенитовой и щелочно-ультраосновной формаций Украинского щита, а также из Р-Fe-Ti месторождений в пределах анортозит-рапакиви гранит-

2.5. Гидротермальные и рудогенные апатиты

ных плутонов, апатитоносных метагабброидов и кальцифиров. Показано, что апатит из месторождений разной формационной принадлежности существенно различается по концентрации элементов-примесей и форме хондрит-нормированных спектров REE. По мнению авторов [18] полученные ими значения концентрации Sr, REE, Y, величины $(La/Yb)_N$ и Eu/Eu^* в апатите могут быть использованы для диагностики формационной принадлежности апатитоносных пород, типа их минерализации и условий минералообразования.

Толкование процессов магматико-гидротермального рудообразования отличается особой дискуссионностью, что видно из работ уральских геологов, изучавших морфологию и состав акцессорного апатита в гранитоидах Урала с кварц-жильным золотым оруденением [69]. Предлагаемая ими генетическая концепция поражает своей сложностью: по особенностям апатита авторы пытаются судить о фациях глубинности гранитоидов, P-T условиях их кристаллизации, составах магм и об их флюидном режиме! В частности, они детально изучали габбро-тоналит-гранодиорит-гранитные массивы (ГТГГ) золото-металлогенического профиля, в составе гранитоидов плутонической группы, представляющие собой надсубдукционные образования активной континентальной окраины. Формирование таких массивов начиналось с водного базитового мантийного магматизма, продукты которого (габброиды) в условиях нижней коры (при давлениях 6–8 кбар) подвергались потом частичному плавлению (водному анатексису) давая начало самым ранним членам магматических серий – габбро-тоналит-гранодиоритам, которые по субстрату являются мантийными, а по механизму образования – анатектическими. А затем следовал уже коровый анатексис пород этих ранних серий – с формированием более поздних адамеллит-гранитных пород, с которыми на Урале и связано золотое и золото-шеелитовое оруденение (Березовское, Кочкарское и др. месторождения). В ходе эволюции этого очень длительного (60–80 млн лет) *корового водного анатексиса* происходило многократное перераспределение золота из расплавов и кристаллизующихся пород в слабо хлороносный рудообразующий флюид,

2.5. Гидротермальные и рудогенные апатиты

обогащенный серой и углекислотой. Поэтому в дорудных апатитах содержание хлора составляет 0.1–0.2%, а в апатитах из руд сильно повышается содержание фтора с убыванием хлора до нулевых значений. Вторым важным признаком апатитов из руд и рудоносных метасоматитов (березитов) – резкое повышение в них содержания сульфатной серы до 1% масс.

2.5.1. Платинометалльные месторождения

В 2018 г. выдающийся московский минералог Эрнст Спиридонов в соавторстве с А. А. Серовой представил развернутую картину образования норильских сульфидных руд с ПГЭ – на основе изучения состава акцессорных апатитов трех генераций [60]. Авторы исходили из того, что апатит концентрирует в себе F и Cl, играющие важную роль в формировании пневматолитовых минералов элементов платиновой группы.

Среди тел сульфидов массивных норильских руд и в оторочках флюидного воздействия над каплями сульфидов во вкрапленных рудах распространен *apatum I*, состав которого эволюционировал от гидроксихлорапатита до хлорапатита. Апатит I ассоциирует с Ti биотитом, титаномagnetитом, ильменитом с ламеллями бадделеита, ангидритом, малотитанистым керсутитом, хлорсодержащими гастингситом и эденитом, джерфшеритом и бартонитом, минералами ЭПГ и золота. Апатит I содержит до 2.3 мас.% лантанидов, в основном Ce, La, Nd. На апатит I нарастает и замещает его *apatum II*, состав которого эволюционировал от гидроксихлорфторапатита до фторапатита. Апатит II слагает также многочисленные обособленные кристаллы в массе сульфидов. Содержание лантанидов в апатите II до 0.9 мас.%. Пневматолитовые хлорапатит и фторапатит содержат примерно 0.5% SiO₂.

Состав апатита свидетельствует о *дискретной эволюции флюидов*, выделившихся при кристаллизации норильских сульфидных расплавов: на первой стадии от водно-хлоридного до хлоридного, на второй стадии от водно-хлоридно-фторидного до существенно фторидного. Лантаниды, высвобожденные при замещении хлорапатита I фторапатитом II, вероятно, входили в состав пневматолитового зонального ортита-(Ce). В участках прояв-

2.5.2. Месторождения типа Кируна

ления позднего метаморфизма в условиях пренит-пумпеллитовой фации среди метаморфизованных сульфидных руд апатит I и апатит II частично или полностью замещены *апатитом III*, состав которого варьирует от гидроксихлорапатита до гидроксиапатита и который беден фтором и лантанидами. Лантаниды, высвобожденные при замещении апатита I и II метаморфогенным гидроксиапатитом III, вероятно, зафиксированы в метаморфогенном не зональном ортите-(Ce).

В 2015 г. воронежские геологи, используя содержания хлора в аксессуарных апатитах по разрезу расслоенной интрузии Кивакка в северной Карелии, предложили новый критерий поиска зон платинометалльной минерализации, которой они дали название «тип Кивакка риф» [3]. Они утверждают, что выявление стратиграфического уровня с максимальными содержаниями хлора, а также наиболее значительным диапазоном изменения хлорности апатита, может соответствовать уровню развития зон минерализации типа «Кивакка риф», содержащих Cu-Ni и ЭПГ, особенно Pd и Pt. Доля в породах сульфидного оруденения, распределенного весьма неоднородно, варьирует от первых до 10%; в среднем, в пределах обнаженной части вертикального разреза, около 3–5 об.%. Сульфидные минералы представлены ассоциацией пирротин, халькопирит, пентландит, с локальным развитием борнита, второстепенными и редкими пиритом, сфалеритом, галенитом, AuAg сплавом, вторичными виоларитом и халькозином. Минералы ЭПГ представлены членами серии меренскит-мончеит (PdTe_2 – PtTe_2), котульскитом (PdTe) и сперрилитом (PtAs_2). Рудная зона характеризуется не только максимальными концентрациями Cl в апатите (> 6 мас.%), но и наиболее значительным диапазоном выявленных вариаций. По разрезу этой интрузии также наблюдаются значительные вариации в составе порообразующего плагиоклаза и аксессуарного апатита.

2.5.2. Месторождения типа Кируна

Как отмечено в статье бурятских геологов [51], в природе известно не столь большое число апатит-магнетитовых месторождений. Часть из них относится к апатитсодержащему тита-

2.5. Гидротермальные и рудогенные апатиты

номагнетитовому типу, связанному с габброидами (например, Волковское на Урале). Другая часть, описанная под названием нельсониты, содержит повышенные количества силикатных минералов и является продуктом дифференциации щелочных пород.

Третья группа представляет *тип Кируна*. Такие месторождения кроме Швеции (Кирунавара, Люосавара, Грангесберг и др.), установлены в Китае (Мейшан), Иране (Бафк, Эсфорд), Южной Америке (Эль Лако) и в Чили. Для рудных районов России этот тип месторождений считался ранее не характерным. Лишь позднее к этому типу отнесены Маркакульское и Холзунское проявления Алтая. Апатит-магнетитовые месторождения типа Кируны представляют обычно крупные по запасам объекты. Специфическими особенностями таких месторождений, помимо присутствия в рудах апатита, являются повышенные концентрации РЗЭ, резкие контакты с вмещающими породами и незначительные масштабы окolorудных изменений.

Итак, Кируна-тип рудных месторождений характеризуется бедной сульфидами минеральной ассоциацией низкотитанистого магнетита, фторapatита и актинолита, и варьирует от гигантов с сотнями миллионов тонн высокосортной руды до небольших жильных и прожилковых проявлений. И те и другие тяготеют к рифтогенным структурам – либо краевым (задуговым), либо внутриконтинентальным (анорогенным). В фациальном отношении месторождения приурочены либо к отложениям мелководноморских бассейнов, либо к субаэральным и сопровождаются проявлениями вулcano-плутонической активности и сильнейшими флюидными воздействиями, выраженными в альбитизации.

Генезис этих месторождений ожесточенно дебатировался, и предложенные механизмы варьируют от магматических (ликвационных) к эксгальтативно-синседиментационным и до эпигенетических гидротермальных. Однако в последние годы возобладала концепция, согласно которой *месторождения Кируна-типа являются конечным членом обширной группы Fe-окисдно-Cu-Au месторождений, обозначаемых как IOCG*. Эта идея поддерживается сходством тектонических обстановок, обилием раннего магнетита, присутствием в массивных магнетитовых рудах малых количеств

2.5.2. Месторождения типа Кируна

поздних пирита и халькопирита $\pm \text{Au} \pm \text{REE}$ и некоторых общих вторичных и жильных минералов, в особенности – актинолита и апатита. Было доказано, что в формировании руд участвовали *эвапориты* – они и послужили источником хлора и натрия, обусловившего типовую для руд альбитизацию, и высокую степень окисленности руд, обусловленную крупномасштабной циркуляцией бассейновых рассолов, усиленную интрузивным магматизмом.

Апатит-магнетитовые руды Кируна-типа описаны в вулканическом бассейне Нинву на востоке Китая – в *месторождении Мейшань* [137]. Здесь выделяют массивные и брекчированные руды в основном рудном теле, расположенном на контакте между габбро-диоритовым порфиром и биотит-пироксеновыми андезитами, а также субэкономический штокверк и рассеянные руды. Выделяют четыре стадии минерализации, об особенностях которых можно судить по составу апатита. На первой стадии (в массивной магнетитовой руде) апатит ассоциирует с магнетитом, андрадитом и кварцем, а на второй (в рассеянной магнетитовой руде) – с магнетитом и сидеритом.

Акцессорные апатиты в измененном габбро-диоритовом порфире имеют смешанный OH-Cl-F анионный состав, тогда как апатиты из руд гораздо сильнее поляризованы – до концевых членов, F- и OH- разновидностей. Характерны низкие содержания Mn в апатитах – обычно меньше 0.17%, что указывает на высокий окислительный потенциал гидротермального флюида. Это согласуется и с повсеместно отмечаемой отрицательной аномалией Eu в обогащенных легкими РЗЭ апатитах из руд – и отсутствием таковой в магматических апатитах. Как и обычно, такую аномалию европия в рудном апатите объясняют извлечением Eu^{2+} более ранним магматическим плагиоклазом. В целом же все особенности рудного апатита подтверждают генетическую связь минерализации с измененными габбро-диоритовыми порфирами.

В более старой китайской статье с тем же первым автором [136] излагаются практически те же идеи, но как это было популярно в те годы, основной упор в генетической трактовке руд типа Кируна сделан на механизме жидкостной несмесимости. Здесь приводились цифры: ранние магматические апатиты

содержат 3031–12080 ppm REE, тогда как поздние гидротермальные – только 1958 ppm REE. Это означает, что поздние рудогенные флюиды были обеднены REE по сравнению с магмами.

Как отмечается в статье иранско-германского коллектива [132], в Центральном Иране располагается рудная провинция Vafq, где в пределах кембрийской вулcano-плутонической дуги размещаются магнетит-апатитовые месторождения типа Кируна с запасами железной руды (млн т): Choghart (216), Chadomalu (400), Se-Chahun (140) и Esfordi (17). В последнем запасы апатита составляют 17 млн т (с 14% P_2O_5 и 17.2% Fe), а содержания РЗЭ в отдельных участках месторождения, обогащенных апатитом, достигает 2 вес.%. Апатит здесь – низкостронциевый фторапатит с малой примесью гидроксила и РЗЭ. Минерал реликтовый, подвергшийся сильному изменению с выносом Na, Cl и РЗЭ. Вынесенные РЗЭ были мобилизованы и вошли в состав вторичного монацита (по которому удалось определить возраст минерализации), и в небольшой доле также в алланит и ксенотим, которые либо образуют самостоятельные кристаллы, либо присутствуют в виде включений в апатите.

Прошло время, когда в России были неизвестны руды типа Кируна, и в 2017 г. и по ряду признаков руды Северо-Гурвунурского меторождения (Западное Забайкалье) также отнесли к этому типу. По описанию бурятских геологов [51]. розовый апатит (окраска от тонкораспыленного гематита, до 0.5–1 мас.% FeO), слагает в рудах идиоморфные зерна и призматические кристаллы, реже их сегрегации. Размер кристаллов обычно составляет 0.5–1 см по длинной оси. Распределен минерал неравномерно, обычно в количестве 1–3%, иногда до 10% объема руд. Часть зерен апатита раздроблена и цементируется мелкозернистым магнетитом. Минерал относится к фторапатиту (2.7–4.2 мас.% F), не характерны для него сера и хлор. В апатите присутствует эмульсионная вкрапленность, а в ряде случаев более крупные выделения монацита и реже ксенотима. В составе примесей в минерале установлены стронций, иттрий (500–900 ppm), торий, уран, а содержание РЗЭ достигает 1–1.5 мас.%, с преобладанием легких. В пределах участков с выделениями эмульсионной вкрапленности монацита

2.5.3. Золоторудные месторождения

апатит резко обеднен РЗЭ, часто менее 0.1 мас.%. В «спектре» РЗЭ четко выражен европиевый минимум. Величина Eu/Eu^* варьирует в пределах 0.2–0.4, индекс дифференциации РЗЭ $(La/Yb)_N$ невысокий и колеблется в интервале 1.75–3.63 (среднее 2.58). Иногда мелкие зерна апатита встречаются в гидротермальных прожилках. Этот апатит-2 лишен примесных элементов, в том числе и РЗЭ.

Алтайские геологи [14], изучавшие месторождения типа Кируна в западной части Центрально-азиатского складчатого пояса на территории России, Казахстана и СЗ Китая, отметили, что на раннем этапе рудообразования происходило заметное селекционирование и обогащение всей группы РЗЭ в самых ранних генерациях за счет резкого обеднения флюидов РЗЭ, которые в значительном объеме израсходовались при кристаллизации собственно редкоземельных минералов (ортита, монацита, ксенотима, цериевого эпидота) [14, с. 77]: *«Это хорошо заметно в ранней и поздней генерации апатита. Во второй генерации апатита заметно более низкие концентрации всех РЗЭ. Параллельно происходит снижение соотношений легких к средним и легких к тяжелым редким землям. Почти на порядок снижается и отношение Eu/Eu^* во второй генерации апатита, по сравнению с первой».*

2.5.3. Золоторудные месторождения

Для выяснения генетической связи Березовского золоторудного месторождения с гранитами Шарташского массива, уральские геологи в 2011 г. провели изучение состава летучей фазы (F, Cl, S) апатита из гранитов Шарташского массива, из даек гранитпорфиров как самого массива, так и Березовского золоторудного месторождения, а также из березитов, образующихся по этим дайкам – в полированных шлифах по образцам С. В. Прибавкина [33]¹³. На построенном авторами графике в координатах

¹³ Как очевидную «мультипликацию» можно отметить аналогичную статью 2013 г. тех же авторов, только с переставленными местами соавторами: Коновалова Е. В., Холоднов В. В., Прибавкин С. В., Замятин Д. А. Элементы-минерализаторы (сера и галогены) в апатитах Шарташского гранитного массива и Березовского золоторудного месторождения // Литосфера. 2013. № 6. С. 65–72.

2.5. Гидротермальные и рудогенные апатиты

P_2O_5 ,% (от 40.5 до 43%) по абсциссе и SO_3 ,% (от 0 до 1.20%) по ординате – вполне отчетливо выделяется поле обратной корреляции в апатитах из даек гранит-порфириров и березитов (где SO_3 ,% больше 0.40%), а в нижней части графика (где SO_3 ,% меньше 0.40%) – некоррелированное поле для апатитов из гранитов Шарташского массива. Авторы заключили [33, с. 135]: «Полученные данные свидетельствуют об увеличении содержания серы в апатитах, в процессе становления Шарташского массива – от гранитов главной фазы к жильным сериям, завершающим его формирование, достигая наиболее высоких значений в апатитах даек синрудных гранит-порфириров Березовского месторождения и в апатитах березитов по ним <...>».

Так, в апатитах из среднезернистых гранитов Шарташского массива содержание SO_3 составляет 0.15–0.26%, в синрудных гранит-порфирах 0.26–1.08% и в метасоматитах (березитах) по ним – 0.44–1.05%.

К сожалению, золото-полиметальное месторождение Bengge в сиенитах на юго-западного Китая известно нам только по скудному английскому автореферату китайской статьи 2019 г. [139]. Как можно судить по крайне общим, неконкретным данным этого реферата, содержание элементов-примесей в апатитах может быть использовано в генетических целях. В частности, по мере возрастания интенсивности золоторудной минерализации в апатитах понижаются содержания Mn и Ga и возрастают содержания Cl и SO_3 .

Весьма показательны данные о закономерных вариациях состава акцессорного апатита в породах и рудах гигантского докембрийского месторождения Олимпик Дам в Южной Австралии, где Fe-Cu-Au руды образуют гидротермальный ореол вокруг рифейского массива гранитов Роксби-Даунс (RDG), возрастом около 1.6 млрд лет [110]. Опираясь на данные о составе зонального апатита, авторы оценивают индикаторные возможности морфологии и состава РЗЭ в апатите для суждения об эволюции рудообразующего флюида – от ранних до поздних гидротермальных стадий. Зональный магматический апатит обычно имеет бедные РЗЭ ядра и обогащенные РЗЭ края зерен. Ядра обо-

2.5.4. Другие месторождения

гашены легкими РЗЭ (LREE), нормализованными по хондриту, с сильной отрицательной аномалией Eu. В гидротермальных рудах *магматический апатит-1* исчезает, замещаемый гематитом и серицитом, и образуется новообразованный *apatit-2*, в котором «спектр» нормализованных по хондриту РЗЭ имеет выпуклую форму вследствие относительного накопления средних РЗЭ (MREE), со слабой отрицательной аномалией Eu. Зерна такого апатита-2 содержат обильные включения флоренсита и серицита. В высокосортных борнитовых рудах месторождения апатит демонстрирует еще более высокую концентрацию MREE с положительной аномалией Eu. Последнее объясняют щелочными флюидными условиями. Содержания U и Th в апатите в общем повторяют распределение РЗЭ – они наиболее высоки в магматическом апатите гранитоидов и последовательно снижаются в апатитах гидротермальных.

2.5.4. Другие месторождения

В 2018 г. екатеринбургские геологи рассмотрели распределение элементов-минерализаторов F, Cl, S в сосуществующих апатитах, роговых обманках и биотитах диоритов и гранодиоритов, слагающих основную часть Восточно-Верхотурского массива, и в диоритах секущих их даек [37]. Было показано, что соотношения S и Cl в данных апатитах наиболее близки к составам апатитов надсубдукционных диорит-гранодиорит-порфировых комплексов, сопровождающихся *золото-медно-порфировым* и *медномолибден-порфировым* оруденением. Авторы осторожно предположили, что пониженное содержание сульфатной серы в апатитах из дайки диоритов, рассекающей интрузивные породы, может свидетельствовать о снижении окислительного потенциала на завершающем этапе формирования Восточно-Верхотурского массива, что в итоге и привело к наложению минерализации в виде самородной меди. Был предложен *новый диагностический треугольник* «F–Cl–S в апатитах», который может быть полезным для предварительной оценки рудоперспективности различных по составу магматических комплексов.

2.5. Гидротермальные и рудогенные апатиты

Екатеринбургские геологи [13] изучали апатиты из пород, вмещающих *(Mo)-Cu-порфировые* месторождения Урала. Среднее содержание S в кристаллах апатита из минимально измененных диоритоидов – 0.05–0.08 мас.%. Апатит из серицитизированных – пропицитизированных гранитоидов кварц-диоритового состава двух наиболее крупных *(Mo)-Cu-порфировых* месторождений Урала (Гумешевского и Михеевского) также не богат серой – обычно 0.01–0.03 мас.%. Таким образом, количество S в апатите магматитов кварц-диоритового состава не зависит от масштаба месторождений, характера метасоматического изменения гранитоидов и содержания пирита при небольшом его количестве (до 1–3 мас.%). Несколько повышенные содержания S наблюдаются во всех кристаллах апатита из повсеместно пропицитизированных и эпидотизированных пород обширной Саповской субвулканической структуры. Апатит из долеритов и прорывающих их диоритовых порфиритов, а также сильно пиритизированных долеритов (до 15 мас.% пирита), содержит $(0.05–0.08) \pm 0.01$ мас.% S. Максимальная концентрация S в апатите (0.10–0.20 мас.%) наблюдается только в породах *(Cu)-Mo* Талицкого месторождения и Верхнеуральского рудопоявления. Наибольшая концентрация S отмечается в апатите из метасоматитов, образующихся при кислотном выщелачивании. Например, в апатите из аподиоритового серицит-кварцевого метасоматита Восточно-Артемовского рудопоявления содержание S часто достигает 0.04–0.07, а в отдельных кристаллах – 0.11–0.25 мас.%. Среднее содержание S в новообразованных кристаллах апатита в пиритоносных метасоматитах Гумешевского м-ния обычно составляет 0.07–0.14 мас.%, а в двух кристаллах – 0.24–0.53 мас.%. Авторы заключают, что активность S в рудообразующем флюиде имела тенденцию увеличиваться при ощелачивании кислотного флюида.

В Стрельцовском ураново-рудном поле Юго-Восточного Забайкалья [48] известно Таланское проявление фосфатов, которые относятся к комплексу докембрийских метаморофитов, развитому в ЮЗ Прибайкалье, на Алдане, в Китае, КНДР, Танзании и других районах мира. Фосфаты здесь представлены франколитом и фторапатитом. Франколит – это метаморфизованные

2.6. Биоapatиты

среднерифейские фосфориты, а фтор-апатит – магматический, из среднерифейского умеренно щелочного перидотит-габбро-габбродиоритового комплекса, примером которого является крупное Селигдарское месторождение в Якутии [81, с. 38, 39].

2.6. Биоapatиты

Биоapatитами принято называть кальциевые фосфаты, слагающие кости и зубы позвоночных животных (в том числе и человека), а также захороненные в осадочных породах кости позвоночных, ихтиолиты (костный детрит и чешуя рыб) и конодонты – остатки зубного аппарата каких-то вымерших животных.

Современные биоapatиты представлены слабо окристаллизованными гидроксиапатитами с заметной примесью карбоната, которая увеличивается при заболеваниях зубов и костей (пародантоз, коксоартроз). Что касается биоапатитов осадочных пород, то они подвергались сильным изменениям в диагенезе – и в этом отношении сходны с фтор-карбонат-апатитами (*франколитами*) фосфоритов.

Как показали омские минералоги, изучившие представленные им медиками головки пораженных коксоартрозом бедренных костей человека, удаленных при эндопротезировании, основу костей составлял плохо окристаллизованный нестехиометрический апатит. При коксоартрозе в его структуре убывало содержание PO_4^{3-} и возрастало содержание CO_3^{2-} . [39].

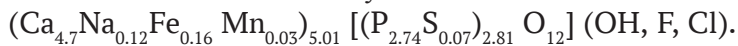
Екатеринбургские геологи [63] случайно обнаружили фторапатитовые раковины эйфель-живетских фораминифер в тонких срезах образцов углеродисто-кремнистых алевропелитов рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал). Поскольку для девона фосфатные раковины были неизвестны, предполагалось, что апатит заместил первоначальный кальцит раковин, но доказать это не удалось.

В 2007 г. миасские минералоги [49] изучили зуб мамонта размером $9 \times 12 \times 22$ см и весом 2.1 кг, найденный в отложениях надпойменной террасы реки Н. Борзя в Читинской области и привели 7 анализов материала зуба (пластин и цемента с одинаковым

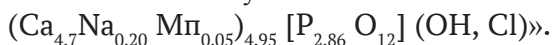
2.6. Биоапатиты

составом гидроксиапатита, $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.35$) и 2 анализа вещества измененного зуба. «Из первых мы выбрали анализ № 8 с идеальной суммой катионов, равной 5.01, а из вторых – анализ с такой суммой, равной 4.95.

Апатит-1 неизмененного зуба:



Апатит-2 измененного зуба:



Авторы [49, с. 142] заключили: «Таким образом, в костной ткани зуба мамонта <...> имеется некоторый дефицит фосфора, компенсируемый серой».

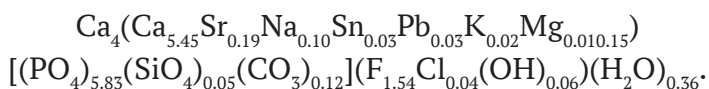
В нижнекемловейских глинах на левом берегу Сысолы возле деревни Каргорт (Республика Коми) встречен костеносный пласт с разрозненными фрагментами сильно пиритизированных скелетов морских ящеров – ихтиозавров и плезиозавров. Согласно исследованию сыктывкарских геологов и химиков [42] модуль $K = \text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ для 7 образцов костей составил 1.16–1.35, что отличается от значения 1.31 чистого франколита [42, с. 12]: «Пониженные значения модуля K в диапазоне 1.16–1.30 говорят о дефиците CaO в структуре апатита и изоморфных замещениях его другими элементами: Si , Fe и TR ».

Судя по не очень достоверным анализам, содержания SiO_2 и Fe_2O_3 в костях составляют 0.00–12.40 и 1.43–13.53 %, а по количественным спектральным анализам Т. И. Ивановой, содержания (г/г) Y , La , Yb равны 40–200, 40–90 и 4–30 соответственно.

Ископаемые останки конодонтов (конодонтовые элементы) были впервые обнаружены в 1856 г. в нижнеордовикских отложениях Санкт-Петербургской губернии и описаны Х. Пандером, одним из основоположников эмбриологии и палеонтологии в России. Он предположил, что микроскопические фоссилизированные останки, названные им конусовидными зубами – конодонтами (лат. conus – конус; греч. odus, род. п. od, ontos – зуб), представляют собой зубы и/или челюсти одного из неизвестных видов древних рыб. С тех пор уже более 150 лет систематическое положение конодонтов является предметом дискуссии.

2.6. Биоapatиты

Предпринятое петербургскими кристаллографами [67] рентгеновское изучение среднефранских конодонтов методом монокристалльного рентгеновского анализа и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа показало, что они представляют собою органо-минеральный композит, в котором фосфат является фтор-гидроксипатитом. Содержание карбонат-ионов, замещающих анионы PO_4^{3-} , очень незначительно (~1 мас.%). В каналах структуры кроме присутствуют F^- и OH ионы ионов (в соотношении 3:1), частично замещенные молекулами воды. В итоге была предложена следующая формула фосфата с молекулярным весом 1001.35:



Эта формула отражает изоморфные замещения катионов в позиции Ca_2 , а также наличие в структуре катионной вакансии с ф. е. = 0.15.

В 2015 г. китайский коллектив [93] выполнил фундаментальное исследование распределения РЗЭ в биоapatите конодонтов из нижнетриасовых отложений Южн. Китая. Выяснилось, что, во-первых, конодонты более чем в 100 раз обогащены РЗЭ по сравнению с биоapatитами современных живых организмов, и во-вторых, что распределение («спектры») РЗЭ в конодонтах ничуть не похожи на спектры морской воды – хотя изученные отложения несомненно были нормально-морскими. Стало очевидным, что в согласии с рядом предыдущих исследований, решающее влияние на обогащение конодонтов РЗЭ (до содержаний 1000 ppm) сыграли процессы диагенеза, которые привели к адсорбции (привносу) и десорбции (выносу) РЗЭ в разных фазах осадка, и к сильному межэлементному фракционированию РЗЭ, в сильной зависимости от былых редокс-условий поровых вод осадка. Ремобилизация РЗЭ в осадке обычно ведет к межэлементному фракционированию, по-разному приводящему к обогащению или истощению LREE, MREE и TREE. Кроме того, ремобилизации РЗЭ могут способствовать изменения редокс-условий,

2.6. Биоапатиты

например, путем восстановительного растворения гидроксидов в субоксидных и аноксидных поровых водах.

Было установлено, что конодонты содержат два диагенетических компонента РЗЭ, один из которых характеризуется низким значением ΣREE (100–300 ppm), высокими отношениями $\Sigma\text{REE}/\text{Th}$ (>1000), сильным обогащением средними РЗЭ и отношениями $\text{Eu}/\text{Eu}^* \sim 1.5\text{--}2.0$, а второй – высоким значением ΣREE (300–2000 ppm), низкими отношениями $\Sigma\text{REE}/\text{Th}$ ($\sim 20\text{--}30$), небольшим или нулевым обогащением средними РЗЭ и отношениями $\text{Eu}/\text{Eu}^* \sim 1.0$. Первый компонент демонстрирует выраженную среднюю выпуклость спектра РЗЭ, которая представляет собой раннюю диагенетическую сигнатуру, связанную с субоксидными условиями, возможно, связанными с адсорбцией РЗЭ на оксигидроксидах Fe и Mn в неглубокой подповерхностной зоне бывшего осадка. Второй компонент показывает плоское распределение РЗЭ, которое аналогично цельной породе, что указывает на поступление РЗЭ из терригенного источника (например, из глинистых минералов), вероятно, в диапазоне глубин захоронения от малых до больших.

Таким образом, это исследование показало, что *биоапатит конодонтов ни в коем случае не может служить «палеомаринным» индикатором на рубеже перми и триаса, поскольку распределение в нем РЗЭ всецело определялось процессами диагенеза.*

Используя по существу эту же методику, т. е. опираясь на аномалии церия и отношение Th/U в конодонтовом биоапатите из Южного Китая, другой китайский коллектив пошел значительно дальше в палеоокеанической интерпретации [127]. Они утверждают, что по сравнению с другими источниками биоапатита, такими как ихтиолиты, корона конодонта альбид обеспечивает регистрацию аномалий церия в водной толще и соотношения Th/U , на которые мало влияют диагенетические изменения. В итоге ими была построена детальная история редокс-реакций в палеоокеанах Панталасса и Палеотетис в более широком интервале геологического времени (20 млн лет): от поздней перми до позднего триаса. Было выявлено хорошо известное океаническое бескислородное событие (ОАЕ), совпавшее с вымиранием видов в конце перми. Кроме того, удалось найти еще два заметных ОАЕ – в ран-

нем триасе (самый ранний смитий – самый ранний спатий и средний спатий) и одно слабое ОАЕ в среднем триасе (анизий).

2.7. Апатиты фосфоритов

Что касается породообразующих апатитов фосфоритов, то в ирландском обзоре [130] они вполне справедливо называются «аутигенными», чтобы отличать их от аксессуарных детритовых апатитов «силикокластических» (то есть обломочных) осадочных пород.

Воронежские геологи по распределению лантаноидов в фосфоритах пытались реконструировать обстановки фосфоритообразования [77]. В частности, *для диагностики топофаций* они использовали показатели La/Yb, La/Sm и Ce/Sm. Считают, что эти показатели возрастают в прибрежных фациях, тогда как показатели Yb/Sm, Y/Sm убывают. В пелагических фациях поведение указанных показателей противоположно. Так, современные океанские фосфориты атолла Матайва имеют высокие значения Yb/Sm, Y/Sm по сравнению с прочими фосфоритами, а также низкий показатель $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}^{14}$. Полагают [77, с. 1105–1106], что это *«отражает характер фракционирования лантаноидов в значительно удаленных от суши обстановках седиментации»*.

В 2016 г. уральский геолог А. В. Маслов опубликовал обзор 49 работ с данными о геохимии РЗЭ в неопротерозойских–кембрийских фосфоритах [44]. Характерно, что только две из них русскоязычные, в том числе книга А. В. Ильина [27] по древним (эдиакарским) фосфоритам. Целью обзора была попытка использования приведенных в нем данных для целей палеогеографии. Маслов перечислил некоторые более или менее надежно установленные эмпирические закономерности: 1) подобие нормированных на глинистый сланец «спектров» РЗЭ распределению лантаноидов в морской воде с отрицательной Ce-аномалией и обогащением тяжелыми РЗЭ (ТРЗЭ); 2) «сланцевое» распреде-

¹⁴ Такое обозначение применяют, если РЗЭ делят не на три, а только на две группы: цериевую (легкие) от лантана до гадолиния и иттриевые (тяжелые) от тербия до лютеция.

2.7. Апатиты фосфоритов

ление РЗЭ, свойственное фосфатным стяжениям миоцена и более молодым образованиям у побережий Южной Африки и Южной Америки; 3) выраженные отрицательные Се-аномалии и деплетирование ТРЗЭ почти всех домезозойских фосфоритов; 4) фосфатные корки и стяжения, ассоциирующие с конкрециями и корками Fe-Mn, могут содержать положительную Се-аномалию.

Тем не менее, из этого обзора видно, что такие повсеместно используемые показатели, как Σ РЗЭ, Σ ЛРЗЭ (сумма легких РЗЭ), Σ ТРЗЭ (сумма тяжелых РЗЭ), Σ СРЗЭ (сумма средних РЗЭ), соотношения ЛРЗЭ, СРЗЭ, ТРЗЭ – относительное накопление или обеднение (деплетирование) их в фосфоритах, величина Се- и Eu аномалий, соотношения РЗЭ с изотопным составом ассоциирующих с фосфоритами карбонатов и ОВ – сильно варьируют. Отмеченные вариации обусловлены несколькими факторами, среди которых можно назвать:

- состав морской воды разных эпох, который не оставался постоянным;
- скорость седиментации;
- редокс-обстановка седиментации;
- содержание и состав ОВ, ассоциирующего с фосфоритами;
- содержание и состав карбонатов, ассоциирующих с фосфоритами;
- диагенетические изменения, среди которых важную, или даже решающую роль играли плохо понятные микробные процессы;
- осложнение седиментации воздействием эндогенных гидротерм.

И хотя сам А. В. Маслов уклонился от определенных выводов своего обзора, по нашему мнению, обобщенные им материалы делают использование апатитовых РЗЭ в диагностических целях весьма сомнительной процедурой, поскольку не удается отдельно оценить меру влияния отдельных факторов. Этой оценке не помогают ни нормирование содержаний РЗЭ по «сланцу», ни поиски взаимных корреляций показателей, например, показателей изотопного состава кислорода с отношениями отдельных РЗЭ.

2.7. Апатиты фосфоритов

В общем, примерно к таким же выводам А. В. Маслов пришел в 2017 г., рассмотрев распределение РЗЭ в доордовикских фосфоритах разных регионов мира [43]. На основе анализа значительного банка данных он показал, что в настоящее время не существует универсальных параметров, руководствуясь которыми можно сколько-нибудь уверенно судить о седиментационных и диагенетических обстановках формирования фосфоритов, в первую очередь – о редокс-обстановках. Любые реконструкции этого плана нуждаются в тщательном анализе как геологических фактов, так и обширной и разнообразной геохимической информации. Примерно такие же результаты излагались А. В. Масловым и в статье 2016 г., но с более оптимистической оценкой использования РЗЭ в качестве «палеомаринного» индикатора [44].

После того как Г. Н. Батурин открыл процесс современного фосфоритообразования в углеродистых диатомовых илах на шельфе Намибии (юго-западная Африка) [4, 5], можно было думать, что описанная им ситуация уникальна и аналогов не имеет. Поэтому описанные им же в 2012 г. миоценовые конкреции со дна Японского моря [6] оказались важным подтверждением реальности открытого механизма, но с характерными отличиями.

Литолого-геохимическое исследование миоценовых конкреционных фосфоритов с четырех подводных поднятий Японского моря – Северного Ямато, Южного Ямато, Восточно-Корейского и Криштофовича было выполнено с применением сканирующей электронной микроскопии, химического и современного метода плазменного (ИСП-МС) анализа. Полученные данные о микроструктурах фосфоритов и распределении в них 57 макро- и микроэлементов выявили их существенное сходство с позднечетвертичными зернистыми фосфоритами шельфа Намибии и с фосфоритами в целом, что является свидетельством их генетической общности. Но в отличие от фосфоритов шельфа Намибии в фосфоритах Японского моря установлены следы влияния вулканогенно-гидротермальной активности, о чем свидетельствуют примеры положительной цериевой аномалии в одних образцах и положительной европиевой анома-

2.7. Апатиты фосфоритов

лии в других, а также несколько повышенное содержание галлия в фосфорите с вулкана Ченцова (22 г/т Ga против 2–6 г/т в прочих фосфоритах).

Фосфат желваковых фосфоритов среднерифейской стрельногорской свиты Восточной Сибири, в отличие от многих других, содержит так мало CO_2 (<1%), что аттестуется не как франколит, а как фторапатит, что доказывает прохождение фосфоритами стадии глубокого катагенеза [26]. Этой же причиной авторы объясняют и резкие отрицательные аномалии по La и Yb. Тем не менее, зафиксировано аномально высокое содержание суммы РЗЭ, достигавшее в одной пробе рекордной цифры 2978 ppm. «Спектр» РЗЭ, нормированных по среднему сланцу, имеет колоколообразную форму, означающую накопление средних РЗЭ.

В технологической пробе (весом около 400 кг) Fe-Mn корок из подводных Магеллановых гор (СЗ Тихого океана) на долю цементирующей фосфатной фракции приходится около 10%. Остальное составляют оксиды Mn и Fe (соответственно 21 и 19%) и кремнезем (23.5%). Как показало тщательное исследование фосфатной фракции, грани кристалликов апатита нередко были покрыты тонкой сыпью *церинита* $(\text{CeTh})\text{O}_2$ и реже – *паризита* $(\text{Ce, La})_2\text{Ca}[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$, с размером выделений в сотые доли мкм. Оказалось [8, с. 924], что «значительная часть РЗЭ, в первую очередь церий, входят в состав церинита, а не молекулы апатитового минерала».

Так были обнаружены важные отличия фосфатов этих корок от мелководных шельфовых фосфоритов [8, с. 924]: «примечательно, что в шельфовых фосфоритах формируются фосфаты и карбонаты РЗЭ <...>, а в фосфоритах подводных гор – преимущественно оксид РЗЭ (церинит), т. е. прослеживается зависимость характера редкоземельной минерализации от фациальной обстановки. Можно также предположить, что начальный этап накопления РЗЭ связан с их сорбцией из морской воды коллоидным фосфатом, который по мере кристаллизации и самоочистки вытеснял их за пределы своей кристаллической решетки, где они формировали аутигенные минералы».

2.8. Термохронология по апатиту – трековый метод

Сравнительно недавно появилось совершенно новое использование акцессорного апатита – так называемый трековый метод, взятый на вооружение не минералогами или геохимиками, а в первую очередь – тектонистами! Этот метод позволяет восстанавливать детали геологической истории осадочных толщ целых регионов – эпизоды их погружения и воздымания, вплоть до «эксгумации» (то есть выхода на дневную поверхность), а также достоверно реконструировать этапы термального метаморфизма толщ (или интрузий) – их разогревания и остывания.

Поскольку все это раньше, при реконструкциях истории геологического развития, было совершенно немислимым, новый метод приобрел огромную популярность в геологии и соответственно – породил лавину литературы, исчисляющуюся многими сотнями названий.

Ниже мы дадим краткое изложение теоретических основ трекового метода, опираясь на докторскую диссертацию А. В. Соловьева, защищенную в ГИН РАН в 2005 году [61], и приведем всего несколько произвольно выбранных нами примеров его применения – по разным регионам. О полном обзоре существующей (практически необъятной) литературы не может быть и речи.

2.8.1. Теоретические основы трекового метода

Согласно автореферату А. В. Соловьева [61], в начале 1960-х гг. американскими исследователями был разработан новый метод определения возраста минералов, основанный на подсчете плотности треков осколков спонтанного деления ядер урана накапливающихся в минерале в ходе геологической истории <...>¹⁵.

В англоязычной литературе метод получил название fission-track dating. Было показано, что подсчет треков в минералах можно проводить при помощи оптического микроскопа, так как их размер может быть увеличен путем химического травления определенным реагентом <...>.

¹⁵ Все ссылки в автореферате А. В. Соловьева мы заменяем угловыми скобками, а все приводимые им формулы мы здесь опускаем.

2.8. Термохронология по апатиту – трековый метод

В переводе на русский язык метод получил название «датирование по трекам осколков деления урана» <...>. Для краткости А. В. Соловьев предлагает использовать термин *трековое датирование*.

Деление ядер – один из процессов распада тяжелых радиоактивных нуклидов. При делении нестабильное ядро распадается на два дочерних фрагмента приблизительно одинакового размера. При этом высвобождается несколько нейтронов, значительное количество кинетической энергии двух фрагментов ядра, которые разлетаются в противоположном направлении с большой скоростью и несут высокий положительный заряд. При прохождении через твердое вещество быстрая заряженная частица оставляет нарушение на атомном уровне, ориентированное вдоль траектории ее движения. Эти нарушения называются ядерными *треками* (или треками заряженных частиц), а материал, в котором регистрируются треки, – детектором.

Треки спонтанного деления, наблюдаемые в природных материалах, в основном образовались за счет деления ^{238}U . Два других изотопа урана и торий имеют слишком низкое содержание и/или гораздо более длинный период полураспада, чтобы производить количество треков, сравнимое с количеством треков распада ^{238}U .

Треки, не подвергавшиеся травлению химическим реагентом, обычно называют *скрытыми*, а их наблюдение возможно только с помощью электронного микроскопа при увеличении $50000\times$ <...>. Для визуального исследования треков при помощи оптического микроскопа были разработаны методики увеличения размера треков или визуализации. Наиболее популярная и широко применяемая методика химического травления основана на том, что скрытые треки в первую очередь подвергаются растворению химически агрессивным реагентом <...>. При химическом травлении минерал погружается в кислоту, которая растворяет в первую очередь места дефектов и увеличивает размер треков (рис. 2).

Для датирования используют оптический микроскоп (увеличение $1250\times$ и выше). Трековое датирование базируется на

2.8.1. Теоретические основы трекового метода

классическом уравнении, описывающем скорость распада радионуклида <...>.

Расчет трекового возраста базируется на измеренном количестве треков спонтанного деления и числе атомов в определенном объеме вещества. Определение количества атомов также основано на подсчете треков. Для этого образец облучается в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов, в результате происходит индуцированное деление атомов урана.

Развитие методов изотопной геохронологии привело к появлению понятий истинный возраст, кажущийся возраст и температура закрытия изотопной системы <...>.

Истинный возраст породы (минерала) соответствует интервалу времени между ее формированием и настоящим временем.

Кажущийся возраст – это возраст породы (минерала), полученный каким-либо изотопным методом и отличающийся от истинного возраста.

Температура закрытия (или температура блокирования) изотопной системы – это температура, при которой скорость потерь того или иного изотопа за счет диффузии становится незначительной по сравнению со скоростью его накопления <...>.

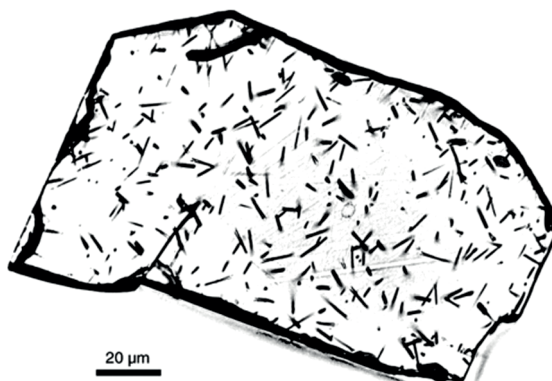


Рис. 2.

Кристалл апатита с треками спонтанного деления ^{238}U , увеличенными путем химического травления (URL: <http://www.uib.no/en/project/tectonics/57161/thermochronology> (University of Bergen))

2.8. Термохронология по апатиту – трековый метод

Значение кажущегося возраста, измеренное при датировании, представляет собой промежуток времени с момента, когда исследуемый минерал последний раз остыл ниже температуры закрытия изотопной системы, при условии, что с этого момента изотопная система оставалась закрытой.

Различные геологические факторы, такие как температура, время, давление, гидротермальное воздействие, ионизирующая радиация, могут разрушать треки спонтанного деления урана в кристаллах. Главным из них является температура. Влияние температуры на отжиг треков в зависимости от времени воздействия описывается прямыми Аррениуса. Чем больше времени выдерживается образец, тем при меньшей температуре происходит отжиг треков. Исчезновение треков не происходит моментально, отжиг треков – это градиентный процесс.

Температурный интервал, в котором происходит отжиг треков, называют зоной *частичного отжига (PAZ)*. Она определяется для цирконов, сфенов и апатитов. Увеличение термальной стабильности треков происходит в следующем порядке: апатит \Rightarrow циркон \Rightarrow сфен. На свойства отжига апатита влияет его химический состав. Например, треки в хлорсодержащем апатите более устойчивы, чем во фторсодержащем <...>. В процессе отжига уменьшается не только плотность треков, но и уменьшается их длина. Изучение длин треков в апатите очень важно для правильной интерпретации данных.

Трековый возраст в физическом значении – это период времени, в течение которого происходило накопление треков в кристалле. Нужно иметь в виду четкое различие между «физическим измерением» и «геологической интерпретацией» трековых возрастов. Интерпретация трековых возрастов не всегда тривиальна и требует тщательного анализа полученного материала и учета разнообразных геологических факторов. Трековое датирование применяется для решения широкого круга задач в геологии. Как традиционный метод тефрохронологии трековое датирование применяется для определения возраста вулканических стекол <...>. Также метод активно используется для датирования импактитов <...> и кимберлитов <...>.

2.8.1. Теоретические основы трекового метода

Датирование терригенных отложений, корреляция разрезов, реконструкция источников сноса. Современные исследования, использующие трековый анализ, направлены на определение возраста разрезов, лишенных фауны, реконструкцию источников сноса терригенного материала, изучение эксгумации орогенных поясов и установление термальной истории осадочных бассейнов <...>.

Трековое датирование применимо для изучения динамики тектонических процессов (аккреция, коллизия, эксгумация) путем количественной оценки времени и скорости их развития <...>. Трековый возраст отражает время остывания минерала ниже определенного порога или температуры закрытия. В этом смысле, трековые возрасты соответствуют времени формирования для быстро остывших вулканических пород (возраст извержения) или отражают время остывания медленно поднимающихся с глубин пород (возраст эксгумации).

Детритовая термохронология – это методика, которая позволяет оценивать возрасты остывания пород в источниках сноса на основании изучения трековых возрастов детритовых минералов из осадочных разрезов. Главное достоинство детритовой термохронологии состоит в том, что она позволяет проследить во времени связь между тектоническими процессами и седиментацией. Треки в апатите устойчивы только в приповерхностных условиях (при температуре ниже 60 °С), что ограничивает применение апатита в детритовой термохронологии.

Изучение скоростей эксгумации комплексов питающих провинций¹⁶. Одно из современных направлений трекового анализа – это датирование апатита и циркона из разрезов с целью изучения эксгумации пород в источниках терригенного материала <...>. Это направление ставит своей целью изучение временной взаимосвязи между формированием рельефа, эрозией, климатом и седиментацией. Каждая питающая провинция (блок, комплекс)

¹⁶ Здесь и далее при перечислении А. В. Соловьевым вариантов применения трекового метода для решения различных геологических задач мы полностью опускаем конкретные ссылки на отдельные регионы, толщи или тектонические структуры.

2.8. Термохронология по апатиту – трековый метод

поставляет в прилегающий бассейн обломочные зерна с определенными трековыми возрастными, которые зависят от термальной истории этой провинции.

Изучение термальной истории осадочных бассейнов.

Устойчивость треков в минералах зависит от температуры и времени, что и обусловило применение трекового анализа для реконструкции термальной истории осадочных бассейнов. Большое количество исследований посвящено изучению именно *апатита*, так как температурный интервал зоны частичного отжига треков в апатите очень близок температурам, при которых происходит генерация жидких углеводородов. Формирование нефти и газа в осадочных бассейнах, как известно, происходит при определенных температурных условиях. В частности, образование жидких углеводородов протекает наиболее интенсивно в интервале от 60 до 130 °С, а газообразных углеводородов – в интервале 130–220 °С при скорости нагрева 1–10 °С/млн лет <...>. Образование метана из угля в ходе углефикации происходит в интервале температур 80–230 °С, а наиболее интенсивная генерация угольного метана характерна для интервала 150–230 <...>.

Трековый анализ, в отличие от других методов (например, анализа отражающей способности витринита), дает возможность проследить изменение палеотемператур во времени.

Изучение скоростей воздымания орогенных систем. Это одна из важных и сложных проблем современной геотектоники. Формирование и эволюция рельефа зависит от многих факторов, эта система представляет собой результат интегрального взаимодействия эндогенных (тектонические силы, магматизм) и экзогенных (климат, эрозия, седиментация) факторов. Так как трековый анализ дает количественную информацию о процессах остывания, то он может быть использован для оценок скоростей воздымания, эрозии и тектонической денудации.

Реконструкция структурной эволюции комплексов. Трековое датирование активно применяется для изучения эволюции структурных неоднородностей земной коры, например, региональных надвигов, сбросов. Множество комплексных исследований на основе структурного анализа и трекового датирования

2.8.2. Некоторые примеры

проведено для расшифровки истории эволюции метаморфических ядер кордильерского типа <...>. Эти исследования позволяют установить связь между деформацией и денудацией, восстановить время и скорость сбросовых перемещений.

Изучение тектонической эволюции аккреционных призм.

Формирование аккреционных призм – процесс, приводящий к наращиванию континентальной коры; изучение этих структур является одной из фундаментальных проблем современной геодинамики. На примерах аккреционных призм Симанто (Япония) и Каскадия (Северная Америка) показано, что трековое датирование циркона и апатита может с успехом применяться для изучения возраста аккрецированных осадков, времени аккрецирования и скоростей выведения комплексов на поверхность.

В дополнение к изложенному заметим, что подсчет числа треков под микроскопом – нудная и весьма трудоемкая процедура. Потому с развитием компьютерной техники возникла идея автоматизации этой процедуры, для чего в Мельбурнском университете разработали методику *Автоскан*, с надеждой избавить геолога от непродуктивной механической работы [100]. К сожалению, эта методика приводит к большим ошибкам, поскольку автомат не умеет фильтровать разные по генезису треки, так что требуется обязательная коррекция подсчета – вручную, обычным оптическим методом.

2.8.2. Некоторые примеры

Из многих сотен работ с применением трековой термохронومتрии, мы произвольно выбрали всего несколько типовых примеров, показывающих решение различных геологических задач.

В 2012 г. В. А. Соловьев и Дж. Гарнер продемонстрировали эффективность применения трекового метода для осадочных и вулcano-плутонических комплексов Северной Камчатки [62]. Трековое датирование апатита из пород автохтона, аллохтона и неоавтохтона Лесновского надвига позволило заключить, что в процессе коллизии Ачайваям-Валагинской дуги с северо-восточной окраиной Евразии на Северной Камчатке тонкая аллохтонная пластина была надвинута на отложения автохтона, кото-

2.8. Термохронология по апатиту – трековый метод

рые погрузились на глубины первых километров (менее 4 км). После завершения коллизии формировались неоавтохтонные вулcano-плутонические комплексы Кинкильского пояса, так что апатит в верхних частях автохтона подвергся термальному воздействию 45–40 млн лет назад. Затем началась ультрамедленная постколлизийная эксгумация, в период от 40 до 13 млн лет назад со скоростью 10–15 м/млн лет.

В 2013 г. новосибирские геологи вместе с зарубежными коллегами оценили трековым методом историю развития мезокайнозойского пенеplена Восточного Саяна и получили неожиданные выводы [2]. Неожиданные потому, что они имеют прямое отношение к генезису кор выветривания – а значит, и связанных и ними полезных ископаемых. Наиболее крупным реликтом поверхности выравнивания данного района является Окинское плоскогорье, отделенное от хр. Кропоткина Окино-Жомболокским разломом. Формирование пенеplена в районе Окинского плоскогорья приходится, по данным трекового анализа, на позднюю юру – ранний мел. Этот возраст значительно моложе, чем возраст поверхностей выравнивания, сохранившихся в Тянь-Шане, Гобийском и Монгольском Алтае (ранняя юра), но древнее пенеplена на плато Чулышман на Алтае (поздний мел), что свидетельствует об асинхронности образования древнего пенеplена Центральной Азии. Похожая история эксгумации образцов с Окинского плоскогорья и с хр. Кропоткина свидетельствует о том, что эти морфотектонические структуры с юры до конца миоцена развивались как единый блок, подвергавшийся непрерывной медленной денудации со средней скоростью 0.0175 мм/год. В позднем миоцене активные тектонические процессы привели к деструкции поверхности выравнивания и поднятию отдельных ее участков на разные гипсометрические уровни. При этом приближенная оценка скорости вертикальных движений по Окино-Жомболокскому разлому за плиоцен-четвертичный период составила 0.046–0.080 мм/год, что в несколько раз выше скорости денудации в данном районе. Окинское плоскогорье на плиоцен-четвертичном этапе не претерпело значительных морфологических изменений за счет своего промежуточного положения между вершинной и базисной

2.8.2. Некоторые примеры

поверхностью Восточного Саяна и частичного бронирования базальтовыми лавами.

О. М. Розен и А. В. Соловьев успешно применили трековый метод для датирования апатитов из кернов глубоких скважин, вскрывших фундамент Сибирской платформы на глубине 2–3 км [53]. Хотя акцессорные апатиты образовались в раннем докембрии, они показали мезозойские значения возраста, обусловленные остыванием вмещающих пород ниже 100 °С. Термальные события мезозойского возраста в кристаллическом фундаменте Сибирской платформы до сих пор не были известны. Наиболее вероятно, что отжиг треков произошел в результате интенсивного прогрева осадочного чехла во время внедрения платобазальтов.

Международный коллектив [134] в 2015 г. получил первые данные по трекам распада в апатитах Хибинского массива возрастом 368 ± 6 млн лет (согласно U-Pb датированию), отобранных в скважинах с глубины 520 и 950 м. Остывание проходило в три стадии: 290–250 млн лет – быстрое охлаждение с 110° до 70°–50°; 250–50 млн лет – стабильная стадия и 50–0 млн лет – медленное охлаждение до современных температур. Геотермальный градиент за последние 250 млн лет составил 20 °С/км, за которые массив был эксгумирован с глубины 5–6 км.

В 2012 г. пакистанские геологи опубликовали на русском языке (!) результаты оценки с помощью трекового метода времени и уровня внедрения карбонатитового комплекса Силай Патти в Северо-Западном Пакистане [68]. В щелочной магматической провинции Пешаварской долины Северного Пакистана этот комплекс представлен вторым по величине телом карбонатитов. Карбонатиты залегают в форме пластовой интрузии длиной 12 км и мощностью 2–20 м, внедренной преимущественно по разлому, разделяющему метаосадки и гранитогнейсы, но локально залегают и в метаморфизованных осадочных породах. Трековым методом получена возрастная датировка карбонатитов 29.40 ± 1.47 млн лет. Сопоставление с другими радиометрическими датировками указывает на внедрение карбонатитового комплекса Силлай Патти в верхние горизонты коры и на последующее исключительно быстрое его охлаждение до близповерх-

2.8. Термохронология по апатиту – трековый метод

ностных температур ($<60\text{ }^{\circ}\text{C}$), необходимое для полного сохранения треков деления в апатите. Сравнение с мировыми данными скоростей денудации, обусловленной поднятием, однозначно указывает на наличие в регионе постколлизийной обстановки растяжения к югу от главного мантийного разлома в олигоценное время. Этот вывод решительно отвергает идею предшественников о формировании карбонатитовых комплексов на площадях Ло Шилман и Силлай Патти вдоль взбросов в олигоценное время.

Большой китайский коллектив (8 соавторов) в 2012 г доказал, что по материалам трековой хронометрии можно различать две последовательных стадии охлаждения меловых порфиро-подобных железных руд Китая [112]. Изучали апатиты на четырех месторождениях, образовавшихся около 130 млн лет назад: Дуншань, знакомый нам Мэйшань (бассейн Нину), Нихэ и Лохэ (бассейн Луцзун). Апатиты этих месторождений имеют возраста, соответственно, 106.3 ± 5.4 ; 94.2 ± 4.0 ; 81.3 ± 4.0 и 79.1 ± 3.3 млн лет, снижаясь с увеличением глубины погребения и приближаясь к возрасту минерализации в зависимости от величины апlifта и степени пострудной денудации. Моделирование термальной истории отражает две стадии охлаждения со сменой быстрого охлаждения, связанного с потерей источника тепла, медленным охлаждением, обусловленным апlifтом. Судя по температуре смены скорости охлаждения, она проявилась на глубине 1.7–1.8 км. Показано, что со времени 110 млн лет скорость апlifта и денудации в бассейне Нину были значительно выше таковых в бассейне Луцзун. Это привело к меньшему погребению или обнажению на поверхности месторождений бассейна Нину.

Хоть и с большим запозданием, но в 2018 г. появилась работа с применением нового (хотя и не трекового) метода термометрии по апатиту и в нашем Институте геологии. Это было исследование Ю. В. Денисовой¹⁷, которая изучила термическую историю ранее давно и многократно изучавшегося нашими петрографами Николайшорского гранитного массива на Приполярном

¹⁷ Первому автору приятно отметить, что в 1997–1998 гг. Юлия Денисова была моей старательной студенткой – и даже старостой своей группы (!).

2.8.2. Некоторые примеры

Урале [16]. Для этого ею была применена так называемая *термометрия насыщения Ватсона* (с уточняющим коэффициентом Беа) для апатита. В итоге был сделан вывод, что кристаллизация пород Николайшорского массива происходила в температурном диапазоне, включающего два эпизода (633.5–699.1 °С и 751.2–77.4 °С). Ю. В. Денисова заключила, что термометрии насыщения Ватсона с дополнением Беа для апатита дает такую же точную информацию об эволюции температурного режима в ходе образования гранитов, как и эволюционно-кристалломорфологический анализ Пюпина и Тюрко для цирконов (что ранее было сделано ею же).

Применение трекового метода к кайнозойским толщам СЗ Турции позволило в 2012 г. сделать неочевидные тектонические выводы [90]. По трекам распада апатита в Западных Понтидах было выделены три эпизода кайнозойской эксгумации, которые коррелируются с главными надрегиональными тектоническими эпизодами. 1) эксгумация палеоцена – раннего эоцена отражает закрытие Измир-Анкарского океана; 2) эксгумация позднего эоцена – начала олигоцена является следствием возобновления тектонической активности вдоль сутуры Измир – Анкара; 3) эксгумация позднего олигоцена–раннего миоцена фиксирует проявление растяжения северной части Эгейского региона. Образцы, собранные к северу и югу от тектонического контакта между образующими Западной Понтиды Стамбульским и Сакарийским террейнами, фиксируют одни и те же эпизоды охлаждения, свидетельствуя, что эти террейны были амальгамированы в докайнозойское время.

Поскольку размыв Высоких Гималаев обеспечивает поступление не шельф Индийского океана грандиозных объемов осадочного материала, воссоздание тектонической истории Гималаев, сделанное коллективом в 2012 г., имеет важное значение для воссоздания деталей кайнозойской седиментации [129]. В этой работе приведены результаты датирования по трекам распада апатитов и цирконов из пород верхних частей склонов Эвереста и вдоль ряда долин, которые являются водосборами Эвереста и массива Макалу, образуя вертикальные пересечения серии Высоких Гималаев в Восточном Непале протяженностью почти

2.8. Термохронология по апатиту – трековый метод

8000 м. Возраст апатитов варьирует в породах Гималайской серии от $0.9 \pm 0,3$ до $3.1 \pm 0,3$ млн лет, систематически возрастающая снизу вверх по разрезу. Апатиты серии пород Эвереста и ордовикских известняков значительно древнее и достигают значений возраста 30.5 ± 5.1 млн лет. Возрасты цирконов в породах Гималайской серии колеблются от 3.8 ± 0.4 до $16.3 \pm 0,8$ млн лет. Рассчитанные на основе этих данных скорости хрупкой эксгумации свидетельствуют, что породы Гималайской серии эксгумировались примерно с 9 млн лет назад со скоростями 1.0–0.4 мм/год, а в плиоцене скорость возрастала до $1.7 \pm 0,3$ мм/год. Эти значения существенно не отличаются от оценки скорости пластичной эксгумации (1.8 мм/год), установленной по метаморфическим минералам, испытавшим декомпрессию между 18.7 и 15.6 млн лет назад, но заметно ниже скоростей, определенных на основе термомеханических моделей. Более высокие скорости эксгумации связаны с увеличением эрозии при оледенении Высоких Гималаев в позднем плиоцене–плейстоцене.

В 2005 г. был опубликован основательный обзор применения трекового метода для целей нефтегазовой геологии [94]. Авторы подчеркивали, что эксгумация, удаление вскрышных пород в результате воздымания тектонических блоков с максимальной глубины захоронения, происходят как в региональном, так и в местном масштабах в морских осадочных бассейнах и имеют важные последствия для оценки перспективности нефтегазоносных бассейнов. Вопросы, которые должны быть решены геологом-нефтяником в этих бассейнах, включают в себя: время термического прогрева и охлаждения блоков нефтематеринских пород, литогенетические ограничения, налагаемые максимальной глубиной залегания пород-резервуаров, физические и механические характеристики горных пород-покрышек во время и после эксгумации, структурная эволюция ловушек и история размещения в них углеводородов. Центральное место в решении этих проблем занимает способность геолога выявлять события эксгумации, оценивать их масштабы и определять их время.

3. ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По ходу изложения в данном обзоре уже делались те или иные частные выводы; здесь мы постараемся свести их воедино и при необходимости – дополнить.

1. Широчайшее распространение акцессорного апатита в магматических горных породах объясняется свойствами фосфора – его крайне ограниченной способностью входить в состав породообразующих минералов. В породах с убогими содержаниями P_2O_5 (таковы некоторые граниты и риолиты) – нет и апатита. Поэтому акцессорный апатит является и концентратором, и носителем фосфора горных пород.

2. Как породообразующий минерал апатит присутствует только в некоторых кумулятивных и редких типах изверженных пород – некоторых пегматитах, нельсонитах и карбонатитах, а также в гипергенных фосфоритах (крупнейшем мировом источнике фосфора для удобрений).

3. В структурном отношении апатит $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ уникален, ибо в его катионной и анионной частях возможны чрезвычайно разнообразные изоморфные замещения – как гомо-, так и гетерозарядные.

Поскольку эти замещения определялись разнообразными характеристиками среды образования апатита, это делает апатит замечательным генетическим «трассером»: по составу апатита удается судить о TP-условиях в магмах, фугитивности кислорода в них, их глиноземистости, сернистости, содержания в них воды, галогенов, серы и т. д.

3. Общее заключение

4. В катионной части Ca^{2+} может замещаться Na^+ , K^+ , Ag^+ , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , PЗЭ^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , U^{4+} и Th^{4+} . Из перечисленных наибольшее значение для использования апатита как индикатора геологических процессов имеют Mn, Sr, REE (PЗЭ) и U. Кроме того, апатиты являются и реальным сырьевым источником PЗЭ¹⁸ и U.

5. В анионной части фосфат, галогены и гидроксил могут замещаться CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , BO_3^{3-} , JO_3^{3-} , CO_3F^{3-} , $\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$, SiO_4^{4-} . Из перечисленных наибольшее значение имеют карбонат и сульфат.

6. Изоморфные замещения Ca дополнительно усложняются в зависимости от положения Ca в структуре, так как Ca входит и в фосфатный скелет структуры (атомы Ca1), и в каналы структуры (атомы Ca2). Атомы Ca1 находятся в 9-координации, образуя правильную тригональную призму состава CaO_9 , тогда как атомы Ca2 находятся в 7-координации, образуя неправильный многогранник состава CaO_{6A} , где A – это анионы, замещающие кислород, то есть галогены, CO_3^{2-} и др.

7. Побудительном толчком («триггером») к составлению нашего обзора, явилась недавняя (2020) обобщающая публикация по составу апатита, охватившая 147 работ: G. O'Sullivan, D. Chew, G. Kenny, I. Henrichs, D. Mulligan. The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies // Earth-Science Reviews. 2020. vol. 201. 103044.

Поскольку четыре автора этого обзора – из Дублина, и только Г. Кенни – из Стокгольма, то для простоты мы назвали его ирландским обзором. Авторы ирландского обзора впервые охватили все известные применения состава акцессорного апатита для индикации условий, в которых формировались вмещающие (или ассоциирующие) породы или руды. В результате основательного рассмотрения различных диагностических графиков, авторы

¹⁸ Выдающийся российский геохимик Дмитрий Андреевич Минеев первым доказал, что Хибинские месторождения апатита по своим ресурсам являются крупнейшим сырьевым источником PЗЭ, за что в 1981 г. был удостоен Премии Совмина СССР.

3. Общее заключение

особо рекомендуют логарифмический «биplot» LREE¹⁹ – Sr/Y, в котором важное диагностическое значение величины Sr/Y было обосновано Е. А. Белоусовой. Основное внимание авторы уделили детритовому акцессорному апатиту магматических и метаморфических пород (попадающему в терригенные осадочные породы) и гораздо меньшее – апатиту фосфоритов, который они называют «аутигенным».

Как и вообще на Западе, вне сферы внимания авторов ирландского обзора остались русскоязычные работы. Единственное исключение касается работ нашей выдающейся геологини Е. А. Белоусовой, но лишь потому, что эти работы – англоязычные.

8. Образование биоапатита, из которого в значительной части состоят кости и зубы позвоночных животных (в том числе и человека) является сложным, стадийным процессом. В естественных условиях биогенный *гидроксиапатит* $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ сразу не образуется, а предваряется биофосфатом-1 – либо *октакальцийфосфатом* $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, либо *брушитом* $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при особо сильных пересыщениях физиологического раствора – *аморфным Са-фосфатом* $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO})_z \cdot n\text{HO}$ ($n = 3-4.5$). Таким образом, гидроксиапатит оказывается биофосфатом-2, он образуется только по субстрату биофосфата-1, чаще всего – октакальцийфосфата.

9. В 2014 г. удалось экспериментально доказать, что при мочекаменной болезни (нефролитиазе) формирование давно известного урологам моногидрата кальциевого оксалата *вевеллита* $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теснейшим образом связано с более ранним образованием гидроксиапатита. Модельные эксперименты прояснили, почему вевеллит в почечной ткани, как правило, нарастает на так называемые бляшки Рэндалла – участки с дисперсно-рассеянным гидроксиапатитом.

10. Как российские, так и зарубежные петрологи надежно доказали, что соотношение галогенов в апатите является отличным индикатором флюидного режима в петро-и рудогенезе. Известны два тренда магматической дифференциации базаль-

¹⁹ Здесь это РЗЭ от La до Nd включительно

3. Общее заключение

тоидных магм: (1) толеитовый – эволюция расплава в сторону накопления железа – с образованием железистых габброидов, с которыми связаны титано-магнетитовые руды, и (2) известково-щелочной – эволюция расплава в сторону повышения его кремнекислотности и щелочности, с чем связано скарново-магнетитовое оруденение. Эти тренды хорошо фиксируются по содержанию хлора и фтора в апатитах. Сопоставление показателя железистости расплавов f ($f = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ ат.%) с содержанием галогенов в аксессуарных апатитах показало, что хлор в апатитах проявляет ярко выраженную феррофильность, а фтор – магнезиофильность.

11. Уральские геологи, изучавшие упавшие вблизи Челябинска хондриты «Челябинск», «Урал» и «Озерное», подтвердили, что самым характерным фосфатом хондритов является *мерриллит* $\text{Ca}_9\text{Na}[\text{Fe}, \text{Mg}][\text{PO}_4]_7$ – безводный концевой член в серии 14 твердых растворов мерриллит–витлокит.

12. Апатиты могут содержать серу вследствие замещения аниона фосфата анионом сульфата. Содержание S в апатите находится в прямой зависимости от бывшего содержания S в расплаве. Экспериментально удалось показать, что введение в риолитовый расплав при окислительных условиях до 0.5 мас.% S резко повышало растворимость апатита в расплаве. Как доказано уральскими геологами, высокосернистые апатиты (до 0.65 мас.% S) являются хорошими индикаторами перспективности габбродолеритов на Cu-Ni-оруденение.

13. *Франколит* $\text{Ca}_{10-a-b}\text{Na}_a\text{Mg}_b[\text{PO}_4]_{4-6-x}(\text{CO}_3)_{x-y-z}(\text{CO}_3\text{F})_y(\text{SO}_4)_z\text{F}_2$, низкотемпературный фторкарбонатапатит (часто называемый просто карбонатапатитом), является основным минералом гипергенных фосфорных руд – фосфоритов. Как доказано российскими геохимиками из МГУ – В. С. Савенко и его дочерью А. В. Савенко, *франколит образуется в диагенезе морских илов* – по мере захоронения осадка и его удаления от раздела «наддонная вода/осадок». В этом процессе происходит нарастание карбонатной щелочности поровых вод, в результате чего первоначально образованный осадок фосфата кальция начинает растворяться и возвращать в поровые воды (и далее в наддонную воду – «фосфорное

3. Общее заключение

дыхание осадка») фосфатную группу PO_4^{3-} , которая в осадке замещается карбонатной группой CO_3^{2-} .

Однако часть карбонатапатитов имеет первично-биогенную природу, формируясь, в частности, в зубной ткани, где радикалы CO_3^{2-} могут замещать как OH^- , так и PO_4^{3-} в решетке биогенного гидроксипата.

Важным открытием последних лет является обнаружение огромных ресурсов франколита не в морских осадочных породах, а в коре выветривания карбонатитов нашего уникального редкометалльного месторождения Томтор, не имеющего по своим размерам и составу мирового аналога.

14. Значение *цериевой аномалии* $\text{Ce}^A = \text{Ce}_N/\text{Ce}^*$, где $\text{Ce}^* = 1/3 (1.44\text{La}_N + 0.66\text{Nd}_N)$ в апатитах является важным инструментом диагноза. Поскольку в современном аэрированном океане (скорее всего, также и в океанах фанерозоя) величина $\text{Ce}^A < 1$ (что принято называть «отрицательным»), то апатиты, образовавшиеся в равновесии с морской водой, также должны иметь «отрицательное» значение цериевой аномалии. Соответственно, всякое повышение величины Ce^A указывает на формирование апатита либо в глубоких субоксических водах (где содержания Ce сильно понижены), либо в аноксических водах, где Ce (III) вообще не окисляется, так что величина Ce^A в таких апатитах близка к единице.

15. Значение *европиевой аномалии* $\text{Eu}^A = \text{Eu}_N/\text{Eu}^*$, где $\text{Eu}^* = 1/2 (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$ в большинстве низкотемпературных апатитов близко к 1 – как и в морской воде. Однако в некоторых магматических апатитах отмечалось значение $\text{Eu}/\text{Eu}^* < 1$, что указывает на вхождение восстановленного Eu^{2+} в более ранний плагиоклаз. Несмотря на теоретическую невозможность восстановления Eu в гипергенезе, изредка значения $\text{Eu}/\text{Eu}^* < 1$ наблюдались в осадочных апатитах сероводородных («эвксинных») фаций; таким образом, величина Eu^A может служить индикатором таких фаций.

16. Часто наблюдаемая тесная ассоциация фторапатита с монацитом отражает историю полиметаморфизма. Обычно монацит образуется раньше фторапатита, забирая из среды ресурс РЗЭ. Однако при снижении температуры монацит становится нестабильным, реагируя с вмещающими силикатами и сбрасывая

3. Общее заключение

содержавшиеся в нем РЗЭ. Это приводит к нарастанию на первичный монацит-1 замечательных «корон», состоящих из фторапатита и алланита, в которых при новом эпизоде снижения температуры метаморфизма появляются вросстки новообразованного монацита-2.

17. Наряду с РЗЭ, весьма информативными элементами катионной части апатитов являются *стронций* и *марганец*. Отношение Sr/Mn было предложено в одной из работ Е. А. Белоусовой с коллегами, а затем успешно использовано на сконструированном авторами ирландского обзора «биплоте» Sr/Mn (по ординате) – LREE (по абсциссе), где LREE содержали 7 лантанидов от La до Gd. Заметим, что только для двух оконтуренных авторами полей нужна ось абсцисс: минимальные содержания LREE для поля LM (низкоградных метаморфитов и метасоматитов) и максимальные – для поля ALK (щелочных магматитов). Для остальных 4-х полей параметр LREE «не работает», и они вполне удовлетворительно (с перекрытиями, не превышающими 15% площади) распознаются по единственному белоусовскому параметру Sr/Mn.

18. Актиниды *уран* и *торий* в катионной части апатитов также можно использовать для диагностических целей. Уран имеет два различных состояния: в кислородных условиях соединения U^{6+} хорошо растворимы, а в бескислородных водах оксид U^{4+} нерастворим. В то же время на растворимость Th не влияют изменения редокса, что и приводит к увеличению соотношения Th/U в аноксических гидрофациях. Если степень океанической аноксии станет значительной (как, например, предполагалось для раннего триаса), то резервуар урана в морской воде истощится, что приведет к увеличению соотношения Th/U в апатите.

19. Помимо использования урана как геохимического индикатора (для диагностики гидрофаций седиментации), *apatиты являются реальным сырьевым источником урана*. Из фосфатных руд, запасами которых располагают десятки стран мира, можно извлечь от 9 до 22 млн т урана. Это позволило бы обеспечить поставки урана для атомной энергетики в течение 440 лет.

20. Изотопное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$, нашедшее широчайшее применения для датирования карбонатных осадочных пород,

3. Общее заключение

стало активно использоваться и для фосфатного стронция – для датирования апатитов. В пелагиали океана фоссилизированные остатки рыб (ихтиолиты) сохраняют изотопный состав стронция вод океана в момент жизни рыб, поэтому изотопный состав стронция ихтиолитов может быть использован для определения их возраста.

21. Изотопные отношения $\delta^{18}\text{O}$ в кислороде апатитов и $\delta^{13}\text{C}$ столь же широко использовались, как и величина $\delta^{87}\text{Sr}$ – для оценки климата эпохи седиментации. Изучался фосфат костей и зубов наземных животных, фосфат ихтиолитов, но *наиболее перспективным следует признать изотопный анализ кислорода и углерода конодонтов*. Именно этот метод получил в последние годы наибольшее распространение.

22. Громадное применение нашел изотопный анализ неодима с использованием величины ϵNd – «эпсилон неодима». т. е. нормированного по хондриту отношения изотопов $R = {}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$:

$$\epsilon\text{Nd} = (R_{\text{S}} / R_{\text{CHUR}} - 1), \text{ в десятичных долях.}$$

Здесь R_{S} – это ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ в образце, а R_{CHUR} – значение ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ в CHUR – «однородном хондритовом резервуаре» (chondritic uniform reservoir), которое принимается равным 0.512638.

Поскольку апатиты концентрируют РЗЭ в своей катионной части (в том числе и неодим) – то именно апатит представляется самым удобным объектом для использования величины ϵNd в диагностических целях – а именно, для диагностики петрофонда, из которого поступил в осадок детритовый апатит. Дело в том, что мантия (и ее молодые магматические дериваты) имеет отношение ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ выше, чем Земля в целом – и соответственно, *позитивные* значения Nd. Напротив, древние породы коры имеют ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ ниже, чем в Земле в целом, и соответственно, *негативные* значения ϵNd – тем более негативные, чем старше породы. Эти данные позволяют с большой достоверностью определять петрофонд по величине ϵNd в апатите.

23. Другое замечательное свойство величины ϵNd в апатите (в частности, в фосфате конодонтов) позволяет применять ее для *реконструкции деталей палеогеографии*, поскольку, как показано

3. Общее заключение

для современного океана, величина ϵNd в морской воде является замечательным трассером океанской циркуляции.

24. *Апатиты из магматических пород ультраосновного и основного состава*, с которыми генетически связаны месторождения Ti-Fe-V руд, имеют максимально-высокие значения показателя Sr/Y при низких содержаниях LREE. Наиболее хлористые апатиты выявлены российскими геологами в расслоенных мафит-ультрамафитовых интрузиях с зонами малосульфидной ЭПГ-содержащей минерализации. По мере развития процесса магматической дифференциации базальтоидных магм от габбро к диоритам и кварцевым диоритам, содержание Cl в апатитах снижается, а фтора возрастает. При дальнейшей дифференциации вплоть до тоналитов, хлорность апатитов продолжает убывать, а фторность – увеличиваться.

25. *Апатиты из кимберлитов* содержат кремний, что объясняется сопряженным замещением иона PO_4^{3-} ионами CO_3^{2-} и SiO_4^{4-} , отражающим более высокое содержание CO_2 в исходных расплавах, а также накоплением в кимберлитовой магме Si вследствие преимущественной кристаллизации карбонатов по сравнению со слюдой/монтichelлитом.

26. *Апатиты из гранитов* на логарифмическом графике LREE – Sr/Y образуют два обособленных поля: IM и S. В *поле IM* (срединные, промежуточные значения по обеим осям) попадают апатиты из гранодиоритов и «мафических» I-гранитов с низкими значениями индекса $\text{ASI} = \text{Al}/(\text{Ca}+\text{Na}+\text{K})$. В *поле S* попадают фторапатиты из анатектических гранитов S-типа, а также из «фельзических» гранитов I-типа, с высоким значением индекса ASI. При неких средних содержаниях по абсциссе LREE, они четко выделяются минимальными значениями по ординате Sr/Y.

27. Обнаружение с помощью катодолюминесценции четкой *зональности в апатитах* из гранита Шап в Сев. Англии, явилось настоящим подарком для петрологов, которые ранее не имели подходящего способа для суждения об эволюции гранитных магм. Катодолюминесцентные изображения зонального апатита в сочетании с анализом микроэлементов методом LA-ICP-MS

3. Общее заключение

обеспечивают мощные инструменты для расшифровки кристаллизации гранитов. Длительная кристаллизация апатита, не перенесшего вторичных изменений, позволяет воссоздать полную картину эволюции грантовой магматической системы.

28. *Апатиты из щелочных пород*, как известно, отличаются сильными концентрациями РЗЭ. Поэтому на логарифмическом графике LREE – Sr/Y они образуют самое правое *поле ALK* с максимальными цифрами по абсциссе LREE, но с широкими (не диагностичными) вариациями по ординате Sr/Y.

29. *Апатиты из карбонатитов* на том же графике LREE – Sr/Y попадают в «ультрамафическое» *поле UM* вместе с пироксенитами, перцолитами и «мафическими» I-гранитами с низким индексом ASI. Для этого поля характерны самые высокие значения по ординате Sr/Y и умеренно высокие – по абсциссе LREE.

30. Геологическая эволюция карбонатитов и связанной с ними минерализации отличается чрезвычайной сложностью – многоэтапностью. Опираясь на состав апатитов, по-видимому, решающий вклад в понимание эволюции карбонатитов и наследующих им метасоматитов и гидротермалитов внесли в 2017 г. сибирские геологи.

31. *Апатит гранитных пегматитов* отличается исключительным своеобразием, особенно – в пегматитах анатектических гранитов S-типа. Дело в том, что в исходных высокоглиноземистых расплавах, возникших из метапелитов, апатит хорошо растворим – лучше, чем в малоглиноземистых, вследствие дефицита Ca, который уходит в плагиоклаз. Поэтому в остаточных (пегматитовых) расплавах так много не-кальциевых фосфатов. Присутствие необычных фосфатов (Li, Fe, Fe-Mn и Mn), например, высокомарганцовистого фторапатита и *беусита* $\text{CaMn}_2[\text{PO}_4]_2$, названного в честь нашего знаменитого геохимика и минералога А. А. Беуса, – можно считать характерным для гранитных пегматитов. При последующем гидротермальном изменении пегматитов, апатит вообще исчезает, а преобладавшие Fe-Mn-фосфаты замещаются такими бескальциевыми минералами, как редкие алюмофосфаты *монтебразит* $\text{LiAlPO}_4(\text{OH})$ и *чилдренит* $\text{Fe}^{2+}\text{AlPO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. Общее заключение

32. *Апатит метаморфитов* имеет характерные отличия от магматического апатита. В числе характерных минералов метаморфитов можно назвать *гояцит* $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ – фосфат алюминия и стронция из группы краданаллита, а также появление низкотемпературной ассоциации *флоренцита* (Ce, La, Nd) $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и *краданаллита* $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – крайних алюминиевых членов группы алюмо-сульфато-фосфатов из над-группы алуниита.

33. Возрастание температуры метаморфизма вплоть до анатексиса снижает содержание РЗЭ в первичных магматических апатитах и понижает Sr/Y – за счет одновременного возрастания концентраций Y и снижения концентраций Sr. На логарифмическом графике LREE – Sr/Y составы апатитов образуют два непересекающихся поля. *Поле LM* (широкий, не диагностичный интервал значений по ординате Sr/Y и минимальные содержания LREE по абсциссе) – это низко- и среднеградные метаморфиты, для которых характерно растворение и переосаждение апатита – с соответствующей потерей РЗЭ. *Поле HM* (невысокие значения Sr/Y и умеренные содержания LREE) – это апатиты из высокоградных метаморфитов и метасоматитов; сюда же попадают и составы апатитов из лейкосомы анатектических метаморфитов.

34. *Гидротермальные апатиты* (в том числе апатиты из различных руд) отличаются большой изменчивостью состава. В частности, фторапатиты из уральских *кварц-жильных руд Au*, связанных с гранитоидами, отличаются присутствием заметного содержания SO_3 – до 1% масс.%. В *норильских сульфидных рудах с ПГЭ минерализацией* московские геохимики выделили до 3-х генераций апатита, состав которых свидетельствует о дискретной эволюции флюидов, сопровождавших рудообразование: от водно-хлоридного до хлоридного, затем от водно-хлоридно-фторидного до существенно фторидного. Лантаниды, высвобожденные при замещении хлорапатита-I фторапатитом-II, вероятно, входили в состав пневматолитового зонального ортита-(Ce).

Фторапатит *из месторождений железных руд «типа Кирюна»* – низкостронциевый, с малой примесью гидроксила и РЗЭ. Этот апатит – реликтовый, подвергшийся сильному изменению

3. Общее заключение

с выносом Na, Cl и PЗЭ. Вынесенные PЗЭ вошли в состав вторичного монацита, а отчасти также в алланит и ксенотим, образующих либо самостоятельные кристаллы, либо включения в апатите. Для апатита из *Fe-Cu-Au руд гигантского месторождения Олмтик-Дам* в Южной Австралии характерно накопление средних PЗЭ (MREE) – что выражается колоколообразной формой кривой в «спектре» PЗЭ, нормированных по хондриту.

35. *Биоапатиты* представлены как современными зубами и костями (в том числе и человеческими), так и древними – захороненными в осадках и осадочных породах. Эти группы сильно различаются по составу. *Современные* биоапатиты представлены плохо окристаллизованными гидроксипапатитами, становящимися заметно карбонатными при заболеваниях (кариесе, коксоартрозе). Они, как правило, очень бедны элементами-примесями (Mn, Sr, REE, U). *Древние* биоапатиты (кости позвоночных, ихтиолиты и особенно конодонты) вследствие диагенеза намного богаче фтором и катионами-примесями, чем современные. Например, содержание PЗЭ в конодонтах может достигать или даже превышать 1000 г/т.

36. Составы *гипергенных апатитов* в фосфоритах чаще всего отвечают фторкарбонатапатиту – *франколиту*. Такие повсеместно используемые показатели апатитов, как Sr/Y, La/Yb, Σ PЗЭ, соотношения LPЗЭ, SPЗЭ, TPЗЭ, величина Ce- и Eu аномалий, соотношения PЗЭ с изотопным составом ассоциирующих с фосфоритами карбонатов и ОВ – сильно варьируют. Тем не менее, по составу гипергенных апатитов геологи упорно пытаются распознавать условия седиментации (в частности, топо- и гидрофации) и литогенеза (в особенности – диагенеза). По мнению уральского геолога А. В. Маслова, применительно к фосфоритам эти попытки недостаточно эффективны ввиду многофакторных воздействий на состав апатитов. В числе факторов называются: состав морской воды разных эпох, который не оставался постоянным; скорость и редокс-обстановка седиментации; содержание и состав ОВ и карбонатов, ассоциирующих с фосфоритами; диагенетические изменения, среди которых важную или даже решающую роль играли плохо понятные микробные процессы; осложнение седиментации воздействием эндогенных гидротерм.

3. Общее заключение

В общем, можно заключить, что *диагностическое применение состава гипергенных апатитов пока что находится в процессе развития* – необходимо найти такие показатели, которым можно было бы доверять без особых оговорок.

37. Что касается теории и практики использования апатита для термохронологии – по *трековому* методу, то эти материалы включены в настоящий обзор лишь «для полноты картины», поскольку к составу апатитов эти материалы отношения не имеют (разумеется, кроме данных о содержаниях в апатитах ^{238}U). Однако *они дополняют характеристику апатита, не имеющего аналога – по разнообразию использования в качестве уникального минерала-индикатора.*

Литература

1. Авдони́на И. С., Прибавкин С. В. Магматический ангидрит и апатит в эпидотсодержащих порфирах Среднего Урала // Литосфера. 2013. № 4. С. 62–72.

2. Аржанникова А. В., Жоливе М., Аржанников С. Г., Вассалло Р., Шове А. Возраст формирования и деструкции мезозойско-кайнозойской поверхности выравнивания в Восточном Саяне // Геология и геофизика. 2013. Т. 54, № 7. С. 894–905.

3. Барков А. Ю., Никифоров А. А. Новый критерий поиска зон платинометалльной минерализации и типа «Кивакка риф» // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. 2015. № 4. С. 75–83. [Электронный ресурс].

4. Бату́рин Г. Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.

5. Бату́рин Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 232 с.

6. Бату́рин Г. Н. Фосфориты Японского моря // Океанология. 2012. Т. 52, № 5. С. 721.

7. Бату́рин Г. Н., Дубинчук В. Т. Генезис минералов урана и редких земель в костном детрите редкометалльных месторождений // Докл. РАН. 2011. Т. 438, № 4. С. 506–509.

8. Бату́рин Г. Н., Дубинчук В. Т., Азарнова Л. А., Анашкина Н. А., Ожогин Д. О. Апатит и ассоциирующие с ним минералы в железомарганцевых корках с Магеллановых гор // Океанология. 2006. Т. 46, № 6. С. 922–928.

9. Блисковский В. З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. М.: Недра, 1983. 200 с.

10. Бочарникова Т. Д., Холоднов В. В., Шагалов В. Е. Галогены в апатите – как отражение флюидного режима в петро- и рудогенезе Магнитогорского рудно-магматического комплекса (Южный Урал) // Вестн. Урал. отд-ния Рос. минерал. об-ва. 2012. № 9. С. 28–33.

11. Горбачев Н. С., Шаповалов Ю. Б., Костюк А. В. Экспериментальные исследования системы апатит–карбонат–H₂O при P = 0.5 ГПа, T= 1200 °C: эффективность флюидного транспорта в карбонатах // Докл. РАН. 2017. Т. 473, № 3. С. 331–335.

12. Гордиенко В. В. Типоморфизм химического состава граната и апатита гранитных пегматитов // Вопросы геохимии и типоморфизм минералов. 2008. № 6. С. 114–128.

13. Грабежев А. И., Воронина Л. К. Сера в апатитах из медно-порфириновых систем Урала // Ежегодник-2011: сб. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2012. С. 68–70 (Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 159).

14. Гусев А. И., Гусев Н. И. Апатит-магнетитовое оруденение западной части Центрально-Азиатского складчатого пояса // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 2. С. 74–78.

15. Гусев А. И., Гусев Н. И. Геохимия руд и минералов пегматитового проявления Даниловское (Горный Алтай) // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 10. С. 102–106.

16. Денисова Ю. В. Термометрия апатита из гранитов Николайшорского массива (Приполярный Урал) // VII Чтения памяти член-корр. РАН С. Н. Иванова: Всерос. науч. конф., посвящ. 70-летию основания Уральского отделения Российского минералогического общества, Екатеринбург, 2018, ИГГ УрО РАН. / Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018. С. 61–63.

17. Ди Маттео А., Кузнецова Т. В., Николаев В. И., Спаская Н. Н., Якумин П. Изотопные исследования костных остатков якутских плейстоценовых лошадей // Лед и снег. 2013. № 2. С. 93–101.

18. Дубина О. В., Кривдік С. Г., Самчук А. І., Красюк О. П., Амашукелі Ю. А. Закономерности распределения

REE, Y и Sr в апатитах эндогенных месторождений Украинского щита (по данным ICP-MS) // *Мінерал. ж.* 2012. Т. 34, № 2. С. 80–99.

19. Дубина О. В., Кривдік С. Г., Соболев В. Б. Изоморфизм в TR-апатитах Черниговского карбонатитового массива. Изоморфизм в TR-апатитах Чернігівського карбонатитового масиву // *Мінерал. ж.* 2012. Т. 34, № 3. С. 22–33.

20. Дудкин О. Б. Апатит как возможный индикатор последовательности формирования пород хибинских месторождений // *Петрология и минерагения Кольского региона: 5-я Всерос. Ферсмановская научная сессия, посвящ. 90-летию со дня рождения д. г.-м. н. Е. К. Козлова (Апатиты 14–15 апр., 2008). Апатиты: Геол. ин-т КНЦ РАН, 2008. С. 94–97.*

21. Дудкин О. Б. Редкие земли Хибинского массива // *Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона: Тр. 10-й Всерос. (с междунар. участием) Ферсмановской научной сессии, посвящ. 150-летию со дня рождения акад. В. И. Вернадского (Апатиты, 7–10 апр., 2013). Апатиты: Геол. ин-т КНЦ РАН, 2013. С. 124–127.*

22. Дудченко Н. О. Особливості формування азотвмісного радикала у зразках біогенного гідроксилапатиту за даними ЕПР // *Мінерал. ж.* 2011. Т. 33, № 3. С. 46–49.

23. Ерохин Ю. В., Иванов К. С., Пономарев В. С. Гояцит из метаморфических пород доюрского фундамента Западно-Сибирского мегабассейна // *Вестн. Урал. отд-ния Рос. минерал. об-ва.* 2016. № 13. С. 52–61.

24. Ерохин Ю. В., Хиллер В. В., Иванов К. С., Бурлаков Е. В., Клейменов Д. А., Берзин С. В. Фосфаты из метеоритов «Урал», «Озерное» и «Челябинск» // *Вестн. Урал. отд-ния Рос. минерал. об-ва.* 2014. № 11. С. 39–47.

25. Занин Ю. Н., Замирайлова А. Г., Фомин А. Н., Писарева Г. М. Стронций в структуре осадочного апатита в процессах катагенеза // *Докл. РАН.* 1997. Т. 352, № 2. С. 235–237.

26. Ивановская А. В., Занин Ю. Н. Фосфориты стрельногорской свиты среднего рифея Туруханского поднятия, Восточная Сибирь // *Литосфера.* 2008. № 1. С. 90–99.

27. Ильин А. В. Древние (эдиакарские) фосфориты. М.: ГЕОС, 2008. 160 с. (Тр. ГИН РАН, вып. 587).

28. Калиниченко Е. А., Брик А. Б., Калиниченко А. М., Гаценко В. А., Франк-Каменецкая О. В., Багмут Н. Н. Особенности свойств апатитов из разных пород Чемерполя (Среднее Побужье) по данным радиоспектроскопии // Минерал. ж. 2014. Т. 36, № 4. С. 50–65.

29. Каткова В. И. Псевдоморфозы биоапатита по октакальцийфосфату // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 6. С. 11–14.

30. Киселева Д. В., Зайцева М. В. Определение микроэлементного состава РЗЭ в биогенном апатите верхнедевонских конодонтов (Южный Урал) методом ИСП-МС с лазерной абляцией // Уральская минералогическая школа. 2017. № 23. С. 98–101.

31. Когарко Л. Н. Редкоземельный потенциал апатита в месторождениях и отходах производства апатито-нефелиновых руд Хибинского массива // Тр. Ферсмановской науч. сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 271–275.

32. Колонин Р. Г., Широносова Г. П., Палесский С. В., Федорин М. А., Кандинов М. Н., Попова В. И., Репина С. А., Швецова И. В. Редкоземельные элементы монацитов Урала и модели физико-химических условий минералообразования // Минералогия Урала-2007: Матер. 5-го Всерос. совещ., Миасс, 20–25 августа 2007 г.: сб. науч. ст. Миасс, Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 246–250.

33. Коновалова Е. В., Прибавкин С. В., Замятин Д. А., Холоднов В. В. Сера в апатитах гранитов Шарташского массива и Березовского золоторудного месторождения // Ежегодник-2011: сборник. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2012. С. 134–138 (Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 159).

34. Коновалова Е. В., Холоднов В. В., Прибавкин С. В., Замятин Д. А. Элементы-минерализаторы (сера и галогены) в апатитах Шарташского гранитного массива и Березовского золоторудного месторождения // Литосфера. 2013. № 6. С. 65–72.

35. Коноплева Н. Г., Иванюк Г. Ю., Пахомовский Я. А., Яковенчук В. Н., Михайлова Ю. А. Типоморфизм фторапатита

в Хибинском щелочном массиве (Кольский полуостров) // Зап. Рос. минерал. об-ва. 2013. Т. 142, № 3. С. 65–83.

36. Кориневский В. Г., Филиппова К. А., Котляров В. А., Кориневский Е. В., Артемьев Д. А. Элементы-примеси в минералах некоторых редко встречающихся пород Южного Урала // Литосфера. 2019. Т. 19, № 2. С. 269–292.

37. Коровко А. В., Холоднов В. В., Прибавкин С. В., Конавалова Е. В., Михеева А. В. Галогены и сера в гидроксилсодержащих минералах Восточно-Верхотурского диорит-гранодиоритового массива с минерализацией в виде самородной меди (Средний Урал) // Ежегодник-2017: сборник. Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2018. С. 189–193 (Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 165).

38. Крестьянинов Е. А. Апатит как индикатор генезиса Мауского карбонатитового проявления (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов. 2011. № 1. С. 252–255.

39. Лемешева С. А., Голованова О. А., Туренков С. В. Исследование особенностей состава костных тканей человека // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17, № 3. С. 327–332.

40. Лиферович Р. П., Баянова Т. Б., Гоголь О. В., Шерстникова О. Г., Деленицин О. А. Генезис посткарбонатитовой фосфатной минерализации в пределах Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса // Вестн. МГТУ. Тр. Мурманск. гос. техн. ун-та. 1998. Т. 1, № 3. С. 61–68.

41. Лобова Е. В. Эволюция амфибола и апатита из пород Рефтинского комплекса (Восточная зона Среднего Урала) // Вестн. Урал. отд-ния Рос. минерал. об-ва. 2012. № 9. С. 84–87, 152.

42. Мальков Б. А., Лысюк А. Ю., Иванова Т. И. Минеральный состав и микроэлементы окаменелых костей морских ящеров местонахождения Каргорт (Республика Коми) // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2004. № 1. С. 12–16.

43. Маслов А. В. Доордовикские фосфориты и палеоокеанография: краткий геохимический экскурс в систематику редкоземельных элементов // Литосфера. 2017. № 1. С. 5–30. [Электронный ресурс].

44. Маслов А. В. Фосфориты неопротерозоя–кембрия и палеоокеанография: данные по распределению редкоземельных элементов // Ежегодник-2015: сборник. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2016. С. 102–107. (Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 163).

45. Минеев Д. А. Лантаноиды в минералах. М.: Недра, 1969. 182 с.

46. Минеев Д. А. Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. М.: Наука, 1974. 237 с.

47. Опарин Н. А., Олейников О. Б., Баранов Л. Н. Апатит из кимберлитовой трубки Манчары (Центральная Якутия) // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2020. Т. 25, № 3. С. 15–24.

48. Павленко Ю. В. Фосфаты Стрельцовского рудного поля Юго-Восточного Забайкалья (часть II) // Вестн. Забайкальского гос. ун-та, 2021. Т. 27. № 3. С. 42–52.

49. Потапов С. С., Репина С. А., Потапов Д. С. Минералогические особенности зуба мамонта // Минералогия техногенеза. 2007. Т. 8. С. 139–145.

50. Рахимов И. Р., Холоднов В. В., Салихов Д. Н. Акцессорные апатиты из габброидов позднего девона – раннего карбона Западно-Магнитогорской зоны: особенности морфологии и химического состава, индикаторная металлогеническая роль // Геологический вестник. 2018. № 3. С. 109–123.

51. Рипп Г. С., Ходырева Е. В., Избродин И. А., Рампилов М. О., Ласточкин Е. И., Посохов В. Ф. Генетическая природа апатит-магнетитовых руд Северо-Гурвунурского меторождения (Западное Забайкалье) // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59, № 5. С. 419–433.

52. Розен О. М., Аббясов А. А., Батулин Г. Н., Литвинова Т. В. Расчет минерального состава фосфоритов для фациальных реконструкций по химическим анализам (программа MINILITH) // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли: матер. 5-го Всерос. литол. совещ. Т 2 (Екатеринбург, 14–16 окт. 2008.). Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 200–203.

53. Розен О. М., Соловьев А. В. Трековое датирование апатитов из керна глубоких скважин Сибирской платформы –

показатель интенсивного прогрева осадочного чехла во время внедрения платобазальтов // Геология, геофизика и минеральное сырье Сибири: Матер. 1-й науч.-практ. конф. Т. 2 (Новосибирск, 29–31 янв., 2014). Новосибирск: СНИИГГМС, 2014. С. 162–163.

54. Рябов В. В., Симонов О. Н., Снисар С. Г. Фтор и хлор в апатитах, слюдах и амфиболах расслоенных трапповых интрузий Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 4. С. 453–466.

55. Савельева В. Б., Базарова Е. П., Шарыгин В. В., Карманов Н. С., Канакин С. В. Метасоматиты Онгуренского карбонатитового комплекса (Западное Прибайкалье): геохимия и состав аксессуарных минералов // Геология рудный месторождений. 2017. Т. 59, № 4. С. 319–346.

56. Савенко А. В. О физико-химическом механизме диагенетического формирования современных океанских фосфоритов // Геохимия. 2010. № 2. С. 208–215.

57. Савенко В. С., Савенко А. В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М.: ГЕОС, 2007. 248 с.

58. Савко К. А., Пилюгин С. М., Новикова М. А. Состав апатита из пород разновозрастных железисто-кремнистых формаций Воронежского кристаллического массива – как показатель флюидного режима метаморфизма // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. 2007. № 2. С. 78–93.

59. Сафин Т. Х., Дубинин А. В., Кузнецов А. Б., Римская-Корсакова М. Н. Исследование возраста биогенного апатита из конкреций Капской котловины методом стронциевой изотопной хемотрягграфии и установление скоростей роста оксигидроксидных фаз // Океанологические исследования: матер. 8-й Конф. молодых ученых (Владивосток, 6–9 июня, 2018). Владивосток: Дальнаука, 2018. С. 102–106.

60. Серова А. А., Спиридонов Э. М. Три типа апатита в норильских сульфидных рудах // Геохимия. 2018. № 5. С. 474–484. [Электронный ресурс].

61. Соловьев А. В. Изучение тектонических процессов в областях конвергенции литосферных плит методами изотопного да-

тирования и структурного анализа: автореф. дис. ... д. г.-м. н. М.: ГИН РАН, 2005. 49 с.

62. Соловьев А. В., Гарвер Дж. И. Постколлизонная эксгумация комплексов Северной Камчатки (Лесновское поднятие) // Докл. РАН. 2012. Т. 443, № 1. С. 92–96.

63. Сорока Е. И., Леонова Л. В., Анфимов А. Л. Апатитовые раковины девонских фораминифер (Сафьяновское медноколчеданное месторождение, Средний Урал) // Изв. Урал. гос. горн. ун-та. 2018. № 3(51). С. 34–39.

64. Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.

65. Фелицын С. Б., Богомолов Е. С. Изотопно-геохимические систематики золотосодержащих биогенных апатитов из нижнепалеозойских отложений Балтоскандии // Докл. РАН. 2013. Т. 451, № 6. С. 680–683.

66. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.

67. Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В., Россеева Е. В., Журавлев А. В. Уточнение атомной структуры апатита альбидной ткани позднедевонских конодонтов // Кристаллография. 2014. Т. 59, № 1. С. 46–52.

68. Хаттак Н. У., Азиф Хан Мухаммад, Али Наваб, Аббас С. М., Тахиркели Т. К. Оценка времени и уровня внедрения карбонатитового комплекса Силлай Патти, район Малаканд, Северо-Западный Пакистан: ограничения, накладываемые данными датирования по следам распада // Геология и геофизика. 2012. Т. 53, № 8. С. 964–974.

69. Холоднов В. В., Коновалова Е. В. Морфология и другие типоморфные свойства апатита в гранитоидах Урала с кварцжилным золотым оруденением // Уральская минералогическая школа-2012. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2012. С. 186–191.

70. Холоднов В. В., Салихов Д. Н., Рахимов И. Р. Галогены и сера в апатитах – как индикатор потенциальной рудоносности позднепалеозойских магматических комплексов Западно-Магнитогорской зоны на Сг-Ni, Fe-Ti и Au оруденение // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий. 2016. № 11. С. 168–170.

71. Холоднов В. В., Салихов Д. Н., Рахимов И. Р., Шагалов Е. С., Коновалова Е. В. Галогены и сера в апатитах как признак специализации и позднепалеозойских аккреционно-коллизийных габбро-долеритов Западно-Магнитогорской зоны на Cu-Ni и Au оруденение // Ежегодник-2014: сборник. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2015. С. 214–221. (Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 162).

72. Холоднов В. В., Салихов Д. Н., Шагалов Е. С., Коновалова Е. В., Рахимов И. Р. Роль галогенов и серы в апатитах при оценке потенциальной рудоносности позднепалеозойских габброидов Западно-Магнитогорской зоны (Южный Урал) на Cu-Ni, Fe-Ti и Au оруденение // Минералогия. 2015. № 3. С. 45–61.

73. Холоднов В. В., Шагалов Е. С., Коновалова Е. В. Геохимия апатита в интрузивных породах Урала, характеризующихся различной рудной специализацией // Ежегодник-2009: сборник. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. С. 190–195. (Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 157).

74. Чайка И. Ф., Изох А. Э. Фосфатно-фторидно-карбонатная минерализация в породах лампроитовой серии массива Рябиновый (Центральный Алдан): минералого-геохимическая характеристика и проблема генезиса // Минералогия. 2017. Т. 3, № 1. С. 38–51.

75. Чайкина М. В., Булина Н. В., Просанов И. Ю., Ищенко А. В., Медведко О. В., Аронов А. М. Механохимический синтез гидроксилapatита с SiO_4^{4-} замещениями // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20, № 4. С. 477–489.

76. Чупрова А. А., Бадмацыренова Р. А., Батуева А. А. Апатитовая минерализация Ошурековского габбро-пегматитового массива, Забайкалье: данные ЛА-ИСП-МС анализа // Металлогения древних и современных океанов. 2021. Т. 27. С. 144–146.

77. Шатров В. А., Войцеховский Г. В. Реконструкция обстановок фосфатообразования // Геология и геофизика. 2009. Т. 50, № 10. С. 1104–1118.

78. Широносова Г. П., Колонин Г. Р. Термодинамическое моделирование распределения РЗЭ между монацитом, флюоритом и апатитом // Докл. РАН. 2013. Т. 450, № 4. С. 455–459.

79. Шнуг Э., Ханеклаус Н. Извлечение урана из фосфатных руд: экологические аспекты // Атомная техника за рубежом. 2013. № 9. С. 20–24.

80. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 740 с.

81. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. Геохимия фосфора. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. 512 с.

82. Adcock C. T., Hausrath E. M., Forster P. M., Tschauner O., Sefein K. J. Synthesis and characterization of the Mars-relevant phosphate minerals Fe- and Mg-whitlockite and merrillite and a possible mechanism that maintains charge balance during whitlockite to merrillite transformation // Amer. Mineral. 2014. Vol. 99, no. 7. P. 1221–1232.

83. Barham M., Murray J., Joachimski M. M., Williams D. M. The onset of the Permo-Carboniferous glaciation: reconciling global stratigraphic evidence with biogenic apatite $\delta^{18}\text{O}$ records in the late Viséan // J. Geol. Soc. 2012. Vol. 169, no. 2. P. 119–122.

84. Belousova E. A., Griffin W. L., O'Reilly S. Y., Fisher N. I. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type // J. Geochem. Explor. 2002. Vol. 76, no. 1. P. 45–69.

85. Belousova E. A., Walters S., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. Trace-element signatures of apatites in granitoids from the Mt Isa Inlier, Northwestern Queensland // Aust. J. Earth Sci. 2001. Vol. 48. P. 603–619.

86. Bromiley G. D. Do concentrations of Mn, Eu and Ce in apatite reliably record oxygen fugacity in magmas? // Lithos. 2021. Vol. 384–385. 105900.

87. Broom-Fendley S., Heaton T., Wall F., Gunn G. Tracing the fluid source of heavy REE mineralisation in carbonatites using a novel method of oxygen-isotope analysis in apatite: The example of Songwe Hill, Malawi // Chem. Geol. 2016. No. 440. P. 275–287. [Electronic resource].

88. Brown W. F., Lehr J. R., Smith J. R., William A. F. Crystallography of octocalciumphosphate // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, no. 19. P. 5378–5379.

89. Buggisch W., Joachimsky M. M., Sevastopulo G., Morrow J. R. Mississippian $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and conodont apatite $\delta^{18}\text{O}$ records – Their relation to the Late Palaeozoic Glaciation // *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 2008. Vol. 69, no. 3–4. P. 273–292.

90. Cavazza W., Federici I., Okay A. I., Zattin M. Apatite fission-track thermochronology of the Western Pontides (NW Turkey) // *Geol. Mag.* 2012. Vol. 149, no. 1. P. 133–140.

91. Chakhmouradian A. R., Reguir E. P., Zaitsev A. N., Coueslan C., Xu C., Kynický J., Mumin A. H., Yang P. Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance // *Lithos: An International Journal of Mineralogy, Petrology and Geochemistry.* 2017. Vol. 274–275. P. 188–213. [Electronic resource].

92. Charlier B., Namurn O., Bolle O., Latypov R., Duchesne J.-C. Fe–Ti–V–P ore deposits associated with Proterozoic mafic-type anorthosites and related rocks // *Earth-Science Reviews.* 2015. Vol. 141. P. 56–81.

93. Chen J., Algeo T. J., Zhao L., Chen Z.-Q., Cao L., Zhang L., Li Y. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China // *Earth-Science Reviews.* 2015. Vol. 149. P. 181–202.

94. Corcoran D. V., Dore A. G. A review of techniques for the estimation of magnitude and timing of exhumation in offshore basins // *Earth-Science Reviews.* 2005. Vol. 72, no. 3–4. P. 129–168.

95. Dempster T. J., Jolivet M., Tubrett M. N., Braithwaite C. J. R. Magmatic zoning in apatite: a monitor of porosity and permeability change in granites // *Contrib. Mineral. Petrology.* 2003. Vol. 145. P. 568–577.

96. Dutta A., Fermani S., Tekalur S. A., Vanderberg A., Falini G. Calcium phosphate scaffold from biogenic calcium carbonate by fast ambient condition reactions // *J. Cryst. Growth.* 2011. Vol. 336, no. 1. P. 50–55.

97. Economou-Eliopoulos M. Apatite and Mn, Zn, Co-enriched chromite in Ni-laterites of northern Greece and their genetic significance // *J. Geochem. Explor.* 2003. Vol. 80, no. 1. P. 41–54.

98. Elrick M., Reardon D., Labor W., Martin J., Desrochers A., Pope M. Orbital-scale climate change and glacioeustasy during the early Ordovician (pre-Hirnantian) determined from $\sigma^{18}\text{O}$ values in marine apatite // *Geology*. 2013. Vol. 41, no. 7. P. 775–778.

99. Emerson N. R., Simo J. A. (Toni), Byers C. W., Fournelle J. Correlation of (Ordovician, Mohawkian) K-bentonites in the upper Mississippi valley using apatite chemistry: implications for stratigraphic interpretation of the mixed carbonate-siliciclastic Decorah Formation // *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 2004. Vol. 210. P. 215–233.

100. Enkelmann E., Ehlers T. A., Buck G., Schatz A.-K. Advantages and challenges of automated apatite fission track counting // *Chem. Geol.*, 2012, vol. 322–323. P. 278–289.

101. Fang W., Zhang H., Yin J., Yang B., Zhang Y., Li J., Yao F. Hydroxyapatite crystal formation in the presence of polysaccharide // *Cryst. Growth and Des.* 2016. Vol. 16, no. 3. P. 1247–1255.

102. Finger F., Krenn E., Schulz B., Harlov D., Schiller D. “Satellite monazites” in polymetamorphic basement rocks of the Alps: Their origin and petrological significance // *Amer. Mineral.* 2016. Vol. 101, no. 5–6. P. 1094–1103.

103. Galliski M. Á., Černý P., Márquez-Zavala M. F., Chapman R. An association of secondary Al–Li–Be–Ca–Sr phosphates in the San Elías pegmatite, San Luis, Argentina // *Can. Miner.* 2012. Vol. 50, no. 4. P. 9339–9342.

104. Garcia A. K. Development of an apatite oxygen paleobarometer: Experimental characterization of Sm^{3+} -substituted apatite fluorescence as a function of oxygen availability // *Precambrian. Res.* 2020. Vol. 349. 105389.

105. Georgieva S., Velinova N. Florencite-(Ce, La, Nd) and crandallite from the advanced argillic alteration in the Chelopech high-sulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria // *Докл. Българ. АН.* 2014. Vol. 67, no. 12. P. 1669–1678.

106. Héran M.-A., Lécuyer C., Legendre S. Cenozoic long-term terrestrial climatic evolution in Germany tracked by $\delta^{18}\text{O}$ of rodent tooth phosphate // *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 2010. Vol. 285, no. 3–4. P. 331–342.

107. Horie K., Hidaka H., Gauthier-Lafaye F. Elemental distribution in apatite, titanite and zircon during hydrothermal alteration: Durability of immobilization mineral // *Phys. Chem. Earth*. 2008. Vol. 33. P. 962–968.

108. Joachimski M. M., Von Bitter P. H., Buggisch W. Constraints on Pennsylvanian glacioeustatic sea-level changes using oxygen isotopes of conodont apatite // *Geology*. 2006. Vol. 34, no. 4. P. 277–280.

109. Kocsis L., Dulai A., Bitner M. A., Vennemann T. Cooper Matthew Geochemical compositions of Neogene phosphatic brachiopods: Implications for ancient environmental and marine conditions // *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 2012. Vol. 326–328. P. 66–77.

110. Krneta S., Ciobanu C. L., Cook N. J., Ehrig K., Kon-tonikas-Charos A. A petrogenetic tool // *Lithos: An International Journal of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. 2016. Vol. 262. P. 470–485. [Electronic resource].

111. Lieberovich R. F., Mitchell R. H. Apatite-group minerals from nepheline syenite, Pilansberg alkaline complex, South Africa // *Mineral. Mag.* 2006. Vol. 70, no. 5. P. 463–484.

112. Liu Wen-hao, Zhang J., Li Wan-ting, Sun T., Jiang Man-rong, Wang J., Wu Jian-yang, Chen Cao-jun // *Diqiu kexue = Earth Sci.: Zhongguo dizhi daxue xuebao Zhongguo dizhi daxue xuebao*. 2012. Vol. 37, no. 5. P. 966–980.

113. Llorens T., Moro M. C. Fe-Mn phosphate associations as indicators of the magmatic-hydrothermal and supergene evolution of the Jálama batholith in the Navasfras Sn-W District, Salamanca, Spain // *Mineral. Mag.* 2012. Vol. 76, no. 1. P. 1–24.

114. Lu J., Chen W., Ying Y., Jiang S., Zhao K. Apatite texture and trace element chemistry of carbonatite-related REE deposits in China: Implications for petrogenesis // *Lithos*. 2020. Vol. 398. 106276.

115. Matton O., Cloutier R., Stevenson R. Apatite for destruction: Isotopic and geochemical analyses of bioapatites and sediments from the Upper Devonian Escuminac Formation (Miguasha, Québec) // *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.* 2012. Vol. 361–362. P. 73–83.

116. Onac B. P., Effenberger H. S., Breban R. C. High-temperature and “exotic” minerals from the Cioclovina Cave, Romania: A review // *Stud. Univer. Babeş-Bolyai. Geol.* 2007. Vol. 52, no. 2. P. 3–10.

117. Otero O., Lécuyer C., Fourel F., Martineau F., Mackaye H. T., Vignaud P., Brunet M. I. Freshwater fish $\delta^{18}\text{O}$ indicates a Messinian change of the precipitation regime in Central Africa // *Geology* / 2011. Vol. 39, no. 5. P. 435–438.

118. Palma G., Barra F., Reich M., Valencia V., Simon A. C., Vervoort J., Leisen M., Romero R. Halogens, trace element concentrations, and Sr-Nd isotopes in apatite from iron oxide-apatite (IOA) deposits in the Chilean iron belt: Evidence for magmatic and hydrothermal stages of mineralization // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2019. Vol. 246. P. 515–540. [Electronic resource].

119. Parat F., Holtz F. Sulfur partitioning between apatite and melt and effect of sulfur on apatite solubility at oxidizing conditions // *Contrib. Mineral. Petrology.* 2004. Vol. 147. P. 201–212.

120. Pieczka A. Beusite and an unusual Mn-rich apatite from the Szklary granitic pegmatite, Lower Silesia, southwestern Poland // *Can. Miner.* 2007. Vol. 45, no. 4. P. 901–914.

121. Piper D. Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary // *Chem. Geol.* 1974. Vol. 14, no. 4. P. 285–304.

122. Roda-Robles E., Galliski M. A., Roquet M. B., Hatert F., de Parseval P. Phosphate nodules containing two distinct assemblages in the Cema granitic pegmatite, San Luis province, Argentina: paragenesis, composition and significance // *Can. Miner.* 2012. Vol. 50, no. 4. P. 913–931.

123. Rossi M., Ghiara M. R., Chita G., Capitelli F. Crystal-chemical and structural characterization of fluorapatites in ejecta from Somma-Vesuvius volcanic complex // *Amer. Mineral.* 2011. Vol. 96, no. 11–12. P. 1828–1837.

124. Schilling K., Brown S. T., Lammers L. N. Mineralogical, nanostructural, and Ca isotopic evidence for non-classical calcium phosphate mineralization at circum-neutral pH // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2018. Vol. 241. P. 255–271. [Electronic resource].

125. Sethmann I., Grohe B., Kleebe H.-J. Replacement of hydroxylapatite by whewellite: implications for kidney-stone formation // *Mineral. Mag.* 2014. Vol. 78, no. 1. P. 91–100.

126. Soltys A., Giuliani A., Phillips D. Apatite compositions and groundmass mineralogy record divergent melt/fluid evolution trajectories incoherent kimberlites caused by differing emplacement mechanisms // *Contrib. Mineral. Petrology.* 2020. Vol. 175.

127. Song H., Wignall P. B., Tong J., Bond D. P. G., Song H., Lai X., Zhang K., Wang H., Chen Y. Geochemical evidence from bio-apatite for multiple oceanic anoxic events during Permian–Triassic transition and the link with end-Permian extinction and recovery // *Earth Planet. Sci. Letter.* 2012. Vol. 353–354. P. 12–21.

128. Soudry D., Glenn C. R., Nathan Y., Segal I., Von der Haar D. Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian–African shield during the Cretaceous–Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation // *Earth-Science Reviews.* 2006. Vol. 78, no. 1–2. P. 27–57.

129. Streule M. J., Carter A., Searle M. P., Cottle J. M. Constraints on brittle field exhumation of the Everest-Makalu section of the Greater Himalayan Sequence: implications for models of crustal flow // *Tectonics.* 2012. Vol. 31, no. 3. TC3010.

130. O’Sullivan G., Chew D., Kenny G., Henrichs I., Mulligan D. The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies // *Earth-Science Reviews.* 2020. Vol. 201. 103044.

131. Tang Y. T., Han C. M., Bao Z. K., Huang Y. Y., Hea W., Hua W. Analysis of apatite crystals and their fluid inclusions by synchrotron radiation X-ray fluorescence microprobe // *Spectrochim. Acta.* 2005. Part B60. P. 439–446.

132. Torab F. M., Lehmann B. Magnetite-apatite deposits of the Bafq district, Central Iran: apatite geochemistry and monazite geochronology // *Mineral. Mag.* 2007. Vol. 71, no. 3. P. 347–363.

133. Tseng Y.-H., Mou Ch.-Y., Chan J. C. C. Solid-state NMR study of the transformation of octocalciumphosphate to hydroxyapatite: A mechanistic model for Central Dark Line Formation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 6909–6918.

134. Veselovskiy R. V., Thomson S. N., Arzamastsev A. A., Zakharov V. S. Apatite fission track thermochronology of Khibina Massif (Kola Peninsula, Russia): Implications for post-Devonian Tectonics of the NE Fennoscandia // *Tectonophysics: International Journal of Geotectonics and the Geology and Physics of the Interior of the Earth*. 2015. Vol. 665. P. 157–163.

135. Ying Y. C., Chen W., Simonetti A., Jiang S. Y., Zhao K. D. Significance of hydrothermal reworking for REE mineralization associated with carbonatite: Constraints from in situ trace element and C-Sr isotope study of calcite and apatite from the Miaoya carbonatite complex (China) // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2020. Vol. 280. P. 340–359.

136. Yu Jinjie, Zhang Qi, Mao Jingwen, Yan Shenghao. Geochemistry of apatite from the apatite-rich iron deposits in the Ningwu Region, East Central China // *Acta Geol. Sinica*. 2007. Vol. 81, no. 4. P. 637–648. [Electronic resource].

137. Yu Jin-Jie, Chen Bao-Yun, Che Lin-Rui, Wang Tie-Zhu, Liu Shuai-Jie. Genesis of the Meishan iron oxide-apatite deposit in the Ningwu Basin, eastern China: constraints from apatite chemistry // *Geol. J.* 2020. Vol. 55, no. 2. P. 1450–1467.

138. Zafar T., Rehman H. U., Mahar M. A., Alam M., Oyebamiji A., Rehman S. U., Leng Cheng-Biao. A critical review on petrogenetic, metallogenic and geodynamic implications of granitic rocks exposed in north and east China: New insights from apatite geochemistry // *J. Geodynamics*. 2020. Vol. 136. 101723.

139. Zhang R. W., Xue C. D., Xue L. P., Liu X. Yanshi xuebao = *Acta Petrol. Sin.* 2019. Vol. 35, no. 5. P. 1407–1422.

Сведения об авторах

ЮДОВИЧ Яков Эльевич, гл. науч. сотр. Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН; д. г.- м. н., акад. РАЕН и Нью-Йоркской академии наук, лауреат премии им. А. П. Виноградова РАН (2011)

КЕТРИС Марина Петровна, ст. науч. сотр. Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН; лауреат премии имени А. П. Виноградова РАН (2011)

РЫБИНА Наталья Валериевна, ст. лаборант Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

Содержание

1. Уникальность структуры апатита.....	5
2. «Ирландский» обзор	10
2.1 Анионные минералообразующие составляющие апатита....	11
2.1.1. Гидроксил	11
2.1.2. Галогены	14
2.1.3. Сульфат и кремнезем.....	18
2.1.4. Карбонат	21
2.2. Катионные элементы-примеси в апатитах	22
2.2.1. РЗЭ, их «спектры» и характерные отношения.....	23
2.2.2. Стронций и марганец	28
2.2.3. Уран и торий.....	29
2.2.4. Другие элементы-примеси в апатитах.....	31
2.3. Изотопные отношения в апатитах	32
2.3.1. Кальций.....	32
2.3.2. Стронций	33
2.3.3. Кислород.....	35
2.3.4. Углерод.....	42
2.3.5. Неодим	43
2.4. Магматические и метаморфические апатиты	50
2.4.1. Гипербазиты и базиты.....	53
2.4.2. Кимберлиты.....	56
2.4.3. Гранитоиды.....	58
2.4.4. Щелочные породы	63
2.4.5. Карбонатиты.....	64
2.4.6. Пегматиты	70
2.4.7. Метаморфиты.....	74

2.5. Гидротермальные и рудогенные апатиты	78
2.5.1. Платинометалльные месторождения	80
2.5.2. Месторождения типа Кируна	81
2.5.3. Золоторудные месторождения	85
2.5.4. Другие месторождения.....	87
2.6. Биоapatиты	89
2.7. Апатиты фосфоритов.....	93
2.8. Термохронология по апатиту – трековый метод.....	97
2.8.1. Теоретические основы трекового метода	97
2.8.2. Некоторые примеры	103
3. Общее заключение	109
Литература	121
Сведения об авторах	137

Юдович Яков Эльевич
Кетрис Марина Петровна
Рыбина Наталья Валериевна

**СОСТАВ АПАТИТА
КАК УНИВЕСАЛЬНЫЙ ИНДИКАТОР
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Редактор *В. Ф. Свиньин*
Технический редактор *М. В. Янушевич*
Компьютерная верстка *Т. А. Воронина*

ООО «Свиньин и сыновья»
www.isvis.ru, isvis@mail.ru

Подписано в печать 06.03.2022.
Формат 60×90 $\frac{1}{16}$. Усл. печ. л. 8,75.

Отпечатано в типографии «Манускрипт»
630060, г. Новосибирск, Зелёная Горка, 1