

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.01.045>
УДК 549.552.33 (477)

О.В. Дубина^{1,2}, д-р геол. наук, доц., пров. наук. співроб.
E-mail: dubyna_a@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

С.Г. Кривдік¹, д-р геол.-мін. наук, проф.
E-mail: kryvdik@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

О.А. Вишневський¹, канд. геол.-мін. наук, пров. наук. співроб.
E-mail: vyshnevskyu@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-7206-2185>

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Навчально-науковий інститут "Інститут геології"
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90

МІНЕРАЛОГІЯ І ПЕТРОЛОГІЯ КАРБОНАТИТІВ І ФЕНІТІВ ХЛІБОДАРІВСЬКОГО ПРОЯВУ

Представлено дані мінералогічних досліджень карбонатитових жил та екзоконтактових фенітів у ендербітах із кар'єру с. Хлібодарівка (Донецька обл., Волноваський р-н). Жили мають незначну потужність до 30 см, рідко до 50 см, і складені переважно кальцитом; із силікатних мінералів найчастіше трапляються лужний амфібол та альбіт. Другорядні і акцесорні мінерали частіше представлені монацитом, апатитом, колумбітом, мінералами групи пірохлору, цирконом, рудними (ільменіт, рутил, магнетит, сульфід). У фенітових ореолах і прожилках окрім згаданих, за винятком мінералів групи пірохлору, виявлено хлораніт, егірін, REE-карбонати, барит, аланіт-(Ce), REE-apatит. Реакційна взаємодія пересиченого лугами і флюїдами розплаву із ендербітами спричинила появу фенітових ореолів як навколо жил карбонатитів, так і сформувала "сітку" тонких прожилків без видимого зв'язку із карбонатами. Значна потужність фенітових ореолів порівняно із потужністю карбонатитових жил, процеси альбітизації порід і кристалізація лужних фемічних мінералів у карбонатитових жилах та екзоконтактових фенітах свідчать, що вихідний карбонатитовий розплав містив значну кількість Na і легких компонентів (H_2O , F, CO_2 , можливо Cl), а також мав більш залізистий склад карбонатів за наявності сидеритового або анкеритового компонентів (у розплаві). У результаті дисоціації первинних карбонатів залізо, як і луги, переходило у флюїдну фазу і концентрувалось в егірині та лужних амфіболах. Фенітизація вмісних порід відбувалась у декілька етапів. На початковому етапі відділялись флюїди, збагачені лугами, переважно Na, F і, можливо, Cl, тоді як пізні були збагачені Fe, що існували в більш окиснених умовах. Міграція генетично пов'язаних із карбонатами флюїдів у вмісній породі зумовила і перерозподіл мікроелементів. Найінтенсивніше із карбонатитів виносились Ba, Th, частково LREE, тоді як Sr, Nb і значна частка REE залишились малорухомими внаслідок ранньої кристалізації їхніх мінералів-концентраторів і незначного впливу аутометасоматичних перетворень. Геохімічні характеристики жильних карбонатитів (високий вміст несумісних елементів, таких як Sr та REE, підвищений Nb, характер розподілу хондрит-нормованого спектра REE, високі значення відношення $(La/Yb)_{cn}$ і відсутність негативної Eu-аномалії) та глибинні співвідношення ізотопів Sr, C і, частково, O, засвідчують їхнє магматичне походження. Можливо, що незначна потужність карбонатитових жил та ін-

Цитування: Дубина О.В., Кривдік С.Г., Вишневський О.А. Мінералогія і петрологія карбонатитів і фенітів Хлібодарівського прояву. *Мінерал. журн.* 2024. 46, № 1. С. 45—66. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.01.045>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

тенсивна взаємодія ювенільних флюїдів із вмісними гранітоїдами і метеорними флюїдами спричиняють збагачення карбонатитів ^{18}O , але зі збереженням глибинних значень $\delta^{13}\text{C}$. Натеper із карбонатитами с. Хлібодарівка не виявлено рудних концентрацій рідкіснометалевого зруденіння. Проте наявність карбонатитових жил в асоціації із фенітовими ореолами, просторова зближеність із Октябрським масивом та численні знахідки фенітів збільшують перспективність цього району для виявлення такої мінералізації.

Ключові слова: карбонатити, лужні породи, мінерали, Український щит.

Вступ. Перше повідомлення про знахідку карбонатитів у Хлібодарівському кар'єрі (південна околиця с. Хлібодарівка Донецької обл., Україна) з'явилися понад 30 років тому (Zagnitko, Lugovaya, 1989; Kryvdik, Tkachuk, 1990). Селище Хлібодарівка знаходиться південно-західніше Октябрського масиву, в 3 км західніше с. Калинове. Карбонатити залягають серед чарнокітоїдів (ендербіти, чарнокіти) як жили незначної потужності (до 30—50 см) і розкриті кар'єром на південній околиці села. За даними (Kryvdik, Tkachuk, 1990), карбонатитові жили найчастіше спостерігались у південно-західній стінці нижнього уступу та північно-західній стінці верхнього уступу кар'єру. Простягання першої жили NW 305—320°, падіння NE 290° (кут падіння 40°). Простягання другої жили NW 290° падіння NE (під кутом 75°). Від другої жили відгалужуються малопотужні апофізи (простягання NW 300—525°, падіння NE під кутом 40°). Потужність жил змінна — в роздувах досягає 40 см, звичайно становить 5—10 см. Проте у відвалах кар'єру трапляються брили карбонатитових жил потужністю до 50 см. Жили супроводжуються зонами екзоконтактових змін (фенітами), що відділяють карбонатити від вмісних порід, а також спостерігається система ("сітка") тонких меланократових жил і прожилків фенітів у чарнокітоїдах без видимого зв'язку із карбонатитовими жилами.

Тобто феніти утворюються як екзоконтактові метасоматити на контакті карбонатитів із вмісними чарнокітоїдами, а також розвиваються по дрібних тріщинах на їх продовженні після виклинювання жил. Це типова ситуація для карбонатитових тіл, які завжди супроводжуються екзоконтактовими реакційними метасоматитами (фенітами), особливо у тих випадках, коли довколишніми є кварцвмісні породи (гранітоїди, кварцити, аргіліти тощо). Водночас на контакті кристалосланців (ксеноліти в чарнокітоїдах) і карбонатитів феніти практично не утворюють-

ся. Пояснення такої "вибіркової" фенітизації наведено у попередніх публікаціях (Zagnitko, Lugovaya, 1989; Kryvdik, Morgun, 2010; Kryvdik, Morgun, Dubyna, 2012; Kryvdik, Tkachuk, 1990).

За даними K-Ar-датування (за амфіболом), отримано вік 1835 млн рр. (дані В.М. Загнітка), а за Sm-Nd модельним віком — 2155 млн рр. (Matviychuk, 2002), тобто карбонатити Хлібодарівки древніші за Октябрський масив.

Метою роботи є мінералогічна характеристика жильних карбонатитів та їхніх фенітових ореолів у Хлібодарівському кар'єрі.

Методи досліджень. Хімічний склад мінералів досліджуваних порід визначено методом мікрозондового аналізу з використанням сканувального електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), обладнаного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax 80 (Oxford Instruments Ltd), в Інституті геології і мінералогії імені В.С. Соболєва (ІГМ) СВ РАН, Новосибірськ, аналітик В.В. Шаригін (2017). Отримано фотографії у зворотній розсіяній електронах (BSE) і карти розподілу елементів для мінеральних агрегатів, а також виконано кількісний аналіз хімічного складу мінералів. Умови аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра (EDS метод): прискорювальна напруга — 20 кВ, сила струму електронного пучка — 1,5 нА, час набору спектрів — 20 с. Як еталони використано мінерали, прості хімічні сполуки та метали: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al), діопсид (Mg, Ca), альбіт (Na), ортоклаз (K), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (P), BaF_2 (Ba, F), пірит (S), CsRe_2Cl_6 (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn тощо. Для кількісної оптимізації (нормування на силу струму зонда і калібрування спектрометра за енергією) використано металевий Co. Частину зразків досліджували за допомогою електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійним спектрометром JED-2300 (JEOL) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР)

ім. М.П. Семененка НАН України. Умови отримання СЕМ-знімків і виконання аналізів: прискорювальна напруга 20 кВ, струм зонда 1,0 нА, діаметр зонда 2 мкм, час набору рентгенівського спектра в одній точці — 90 с. Як стандарти використано чисті метали, синтетичні та природні мінерали. Внесення поправок у результати вимірів і розрахунок концентрацій елементів здійснювали методом ZAF-корекції. Препарати досліджень виготовлено із чотирьох зразків (авторська колекція), відібраних зі стін кар'єру.

Мінеральний склад. Карбонатити Хлібодарівського кар'єру представлені кальцитовими різновидами з підпорядкованою кількістю силікатів та апатиту. За вмістом і розподілом силікатів вони неоднорідні, оскільки фемічні мінерали можуть утворювати неправильні або смугасті скупчення в середньозернистій світлій кальцитовій масі. Вміст силікатів збільшується із наближенням до фенітів (фенітизованих ендербітів), які складаються з альбіту, мікрокліну, егірину, лужного амфіболу, біотиту і апатиту. У деяких

ділянках карбонатити, як і фенітові ореоли, мають різне співвідношення головних і другорядних мінералів. Так, апатит у карбонатитах може розподілятися більш-менш рівномірно, рідше утворює ланцюжковоподібні сегрегації на контакті карбонатиту із фенітом.

Нижче розглянуто породоутворювальні та акцесорні мінерали: 1) карбонатитів, 2) екзоконтактових фенітових ореолів, що формуються навколо карбонатитових жил по ендербітах, 3) системи ("сітки") дрібних (потужністю до кількох міліметрів) фенітових прожилків у вмісних ендербітах, які не мають безпосереднього контакту із карбонатитовими жилами, але які, як буде показано нижче, також є результатом розвитку метасоматичних процесів, пов'язаних із карбонатитовим магматизмом (табл. 1). Із нашого розгляду ми виключили мінерали групи пірохлору і колумбіту, результати дослідження яких опубліковані раніше (Kryvdik, Sharygin, Dubyna et. al., 2018; Sorohtina, Kryvdik, 2008). Інформація щодо деяких мінералів (польові шпати, оксиди типу гетиту та хлорити, які не

Таблиця 1. Мінерали карбонатитових жил і фенітових ореолів

Table 1. Minerals of carbonatite veins and fenite halos

Mineral	Carbonatite veins	Fenite (halo)	Fenite veinlets in the hosted rocks	Mineral	Carbonatite veins	Fenite (halo)	Fenite veinlets in the hosted rocks
Calcite	✓	✓	✓	Zircon	✓		✓
Bastnaesite-(Ce)			✓	Rutile	✓	✓	
Parisite-(Ce)			✓	Ilmenite	✓	✓	✓
Amphibole alkaline	✓	✓	✓	Ilmenite Mn-bearing	✓		
Aegirine		✓		Titanite	✓	✓	✓
Albite	✓	✓		Magnetite	✓		✓
Feldspar		✓		Pyrrhotite			✓
Mica (muscovite)		✓	✓	Goethite			
Chlorannite			✓	Galena	✓		✓
Chlorite		✓	✓	Sfalerite		✓	✓
Fluorapatite	✓	✓	✓	Chalcopryrite		✓	✓
Apatite REE-enriched		✓	✓	Pyrite Co-bearing		✓	
Monazite-(Ce)	✓	✓	✓	Siegenite		✓	
Columbite	✓	✓		Cobaltite (?)		✓	
?-calciopyrochlore*	✓			Baryte			✓
?-natropyrochlore*	✓			Epidote (?)			✓
Ceripyrochlore-(Ce)*	✓			Scapolite (?)			✓
Aeschynite-(Ce) (?)		✓		Thorite	✓		
Allanite-(Ce)		✓	✓				

* Дані (Kryvdik, Sharygin, Dubyna et al., 2018) включно.

* Including data (Kryvdik, Sharygin, Dubyna et al., 2018).

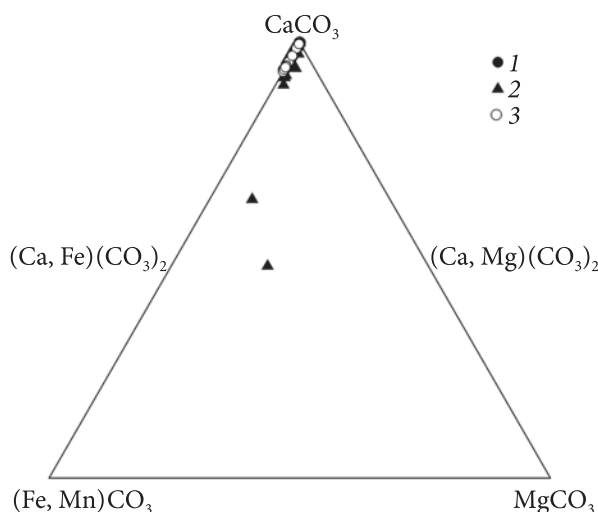


Рис. 1. Варіації складу карбонатних мінералів із фенітів (1), фенітових прожилків (2) та карбонатитових жил (3) із кар'єру с. Хлібодарівка

Fig. 1. The composition of carbonate minerals from fenites (1), fenite veinlets (2) and carbonatite veins (3) from the open pit near the Khlubodarivka village

проявляють якихось особливостей хімізму, що могли б відображати геохімічні та петрологічні аспекти досліджуваних карбонатитів) обмежена лише згадкою про наявність.

Кальцит є головним мінералом карбонатитів, що утворює середньо- і дрібнозернисту "гранобластову" основну масу, якою цементуються всі інші мінерали. Кальцит також наявний ("проникає") і в екзоконтактових фенітах, де його кількість збільшується із наближенням до карбонатитового прожилку. Зі збільшенням його кількості спостерігається

ступовий перехід від дрібних агрегатів, що виповнюють інтерстиційні проміжки між силікатними мінералами, переважно польовим шпатом, до утворення відносно великих кристалів або їх агрегатів. За особливостями хімічного складу кальцит із карбонатитових жил і фенітів є ідентичними (рис. 1) за вмістом як головних, так і домішкових елементів, мас. %: SrO 0,8—1,23, MnO 0,8—2,62, FeO 0,9—2,09, MgO частіше 0,2—0,3 (іноді 0,4—0,6). Склад кальциту цих порід подібний до однойменного мінералу із типових карбонатитів інших проявів. У більшості випадків кальцит із дрібних фенітових прожилків аналогічний такому у карбонатитах і екзоконтактових фенітах. Проте зрідка трапляються дрібні (<10 μm) зерна (у тріщинках кварцу ендербітів) або виокремлення у матриці більшого кальциту фенітового прожилку, з високим вмістом Mg і Fe (до 7,15 MgO і до 18,17 % FeO) та підвищеним Mn (до 3,28 % MnO), які за складом відповідають анкериту (рис. 1).

Рідкісноземельні флуоркарбонати у карбонатитових жилах і у приконтактових фенітових ореолах не виявлені, тоді як дрібні волокнисті або голчасті їхні агрегати в асоціації із торитом, баритом і хлоранітом спостерігались у "сітці" дрібних прожилків серед вмісних ендербітів. У таких прожилках серед карбонатних мінералів переважає кальцит, тоді як флуоркарбонати, враховуючи їхні форму і розміри, є пізнішими. За складом

Таблиця 2. Хімічний склад рідкісноземельних флуоркарбонатів

Table 2. Chemical composition of rare earth fluorcarbonates

No.	1	2	3	4	5	6	7
Mineral	Bastnäsite-(Ce)		Parisite-(Ce)				
SiO ₂	5,13	2,91	1,6	4,36	5,84	2,76	4,62
Al ₂ O ₃	1,59	—	—	0,91	1,02	—	1,13
FeO	2,83	2,02	1,05	3,23	5,02	2,24	3,92
MgO	—	—	—	—	0,61	—	0,46
CaO	2,74	1,67	10,75	11,25	8,61	7,25	6,8
La ₂ O ₃	17,2	21,27	16,97	21,83	22,44	23,03	21,32
Ce ₂ O ₃	27,15	31,54	34,99	26,31	23,44	31,03	26,54
Pr ₂ O ₃	2,39	2,87	1,6	0,95	1,59	—	1,01
Nd ₂ O ₃	7,49	8,54	2,32	2,13	1,62	1,66	2,52
Sm ₂ O ₃	0,88	0,92	—	—	—	—	—
F	—	—	7,32	6,86	4,53	6,12	6,99
Σ	67,41	71,73	76,61	77,82	74,71	74,83	76,1

Рис. 2. Рідкісноземельні флуоркарбонати у метасоматичних прожилках: *a* — складні зростання бастнезиту-(Ce) і аланіту-(Ce), інколи ториту, серед агрегатів хлораніту; *b* — голчасті агрегати паризиту-(Ce) навколо ториту і бариту. *Мінерали*: аланіт-(Ce) (Aln-Ce), бастнезит-(Ce) (Bsn-Ce), барит (Brt), кварц (Qz), ортопироксен (Opx), паризит-(Ce) (Pst-Ce), торит (Thr), хлораніт (Ann-Cl)

Fig. 2. Rare earth fluorocarbonates in fine metasomatic veins: *a* — complex intergrowth of bastnäsite-(Ce) and allanite-(Ce), sometimes thorite, among aggregates of chlorannite; *b* — acicular aggregates of parisite-(Ce) around thorite and baryte. *Minerals*: allanite-(Ce) (Aln-Ce), bastnäsite-(Ce) (Bsn-Ce), baryte (Brt), quartz (Qz), orthopyroxene (Opx), parisite-(Ce) (Pst-Ce), thorite (Thr), chlorannite (Ann-Cl)

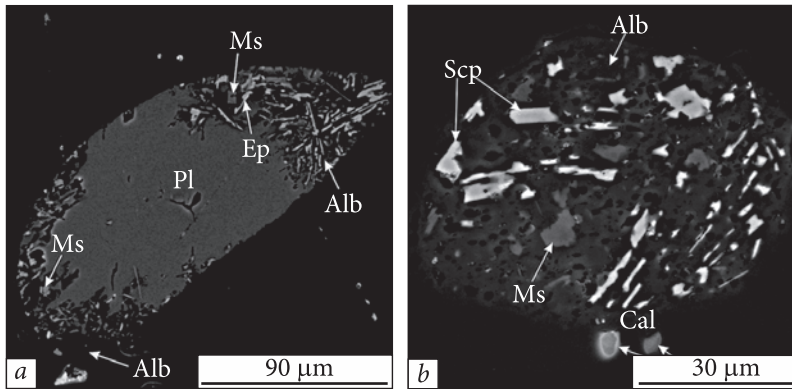
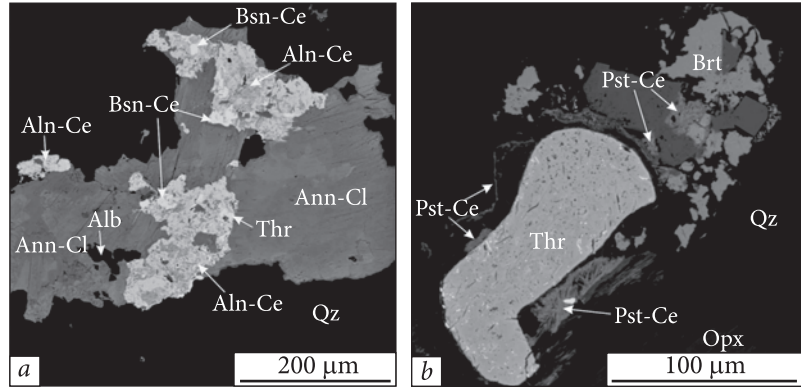
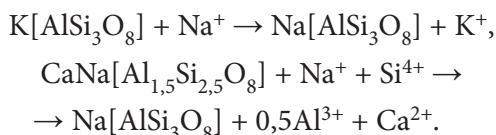


Рис. 3. Вторинні зміни плагіоклазу у фенітизованих ендербітах. *Мінерали*: альбіт (Alb), епідот (Ep), кальцит (Cal), мусковіт (Ms), плагіоклаз (Pl), скаполіт (Scp)

Fig. 3. Secondary alteration of plagioclase from fenitized enderbites. *Minerals*: albite (Alb), epidote (Ep), calcite (Cal), muscovite (Ms), plagioclase (Pl), scapolite (Scp)

вони представлені бастнезитом-(Ce) і паризитом-(Ce), які спостерігались нарізно (рис. 2). Бастнезит-(Ce) виявлено серед лускатих агрегатів хлораніту, де він утворює складні зростання з аланітом-(Ce), чим, імовірно, спричинений і підвищений вміст Si, Al, Ca і Fe в його аналізах (табл. 2, рис. 2, *a*), паризит-(Ce) спостерігався як облямівки навколо ториту або у зростанні з баритом (рис. 2, *b*).

Польовий шпат спостерігається як у карбонатитах, так і фенітах. У фенітах представлений переважно альбітом ($Ab_{99-100}An_{0-0,8}Or_{0-1}$), рідше — дрібним калішпатом ($Ab_{2-5}An_{0-95}Or_{95-98}$), у карбонатитах — виключно альбітом ($Ab_{90-100}An_{0-9}Or_{0-2}$). Відповідно, калішпат і плагіоклаз із вмісних ендербітів трансформуються практично у чистий альбіт у зонах фенітизації і у карбонатитових жилах:



Із віддаленням від карбонатитових прожилків трапляються релікти первинного плагіоклазу ендербітів, заміщеного на периферії зростаннями дрібних агрегатів альбіту, епідоту і мусковіту, або псевдоморфози, ймовірно, плагіоклазу, повністю заміщеного альбітом, мусковітом і мейонітом (?) (рис. 3).

Амфіболи розповсюджені в більшості досліджуваних зразків карбонатитів, особливо у перехідних зонах від карбонатитів до фенітів, і представлені лужними різновидами. Водночас амфібол відсутній у вмісних, не змінених процесами лужного метасоматозу, чарнокітоїдах, але фіксується у "сітці" дрібних прожилків фенітів серед ендербітів.

Амфіболи утворюють витягнуті призматичні або неправильної форми зерна. У фенітових ореолах вони більші (до 0,5 см), тоді як у карбонатитах трапляються як великі зерна, так і дрібнозернисті (<50 μm) виділення. За вмістом Na + K у кристалохімічних формулах (2,12—2,7 р. ф. у.) амфіболи із обох типів порід належать до проміжних різновидів серії

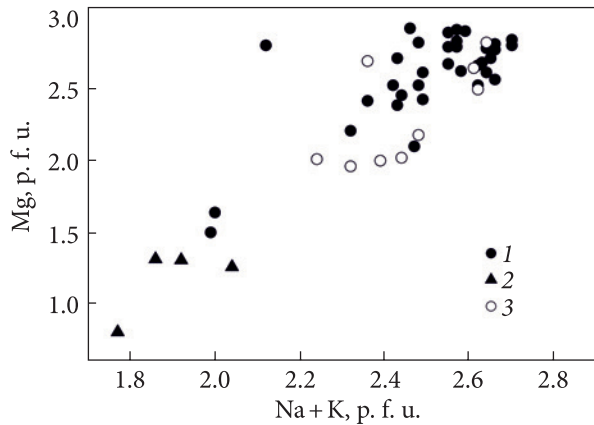


Рис. 4. Співвідношення Mg та Na + K (p. f. u.) у амфіболах із фенітових ореолів навколо карбонатитів (1), дрібних фенітових прожилків у ендербітах (2) і жильних карбонатитів (3)

Fig. 4. Ratio of Mg and Na + K (p. f. u.) in amphiboles from fenite halos (1), fenite veinlets (2) and carbonatite veins (3)

Таблиця 3. Хімічний склад амфіболів

Table 3. Chemical composition of amphiboles

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Rock	Fenites								Carbonatites						Fenitic veinlets	
SiO ₂	55,13	55,84	51,86	47,43	50,02	56,95	56,78	52,54	53,18	53,70	53,95	57,28	57,31	56,75	53,25	52,67
TiO ₂	—	—	0,85	0,49	0,51	0,74	0,60	—	0,52	—	—	0,38	1,21	0,82	—	—
Al ₂ O ₃	1,49	1,11	2,49	—	—	0,18	—	0,21	0,64	0,43	0,40	0,62	0,67	0,74	0,32	0,43
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO ^{tot}	18,77	18,33	17,99	19,89	26,03	18,38	18,63	22,64	18,67	24,13	23,85	16,47	15,31	15,47	29,34	29,09
MnO	0,22	0,22	0,40	—	—	—	—	—	0,45	—	—	—	0,04	0,62	—	—
MgO	12,32	12,62	13,10	8,86	6,35	13,00	12,69	9,25	11,26	9,09	8,84	14,02	14,04	13,82	5,85	5,84
CaO	1,89	1,94	1,93	1,61	0,50	1,85	1,57	0,60	0,92	0,99	1,15	1,23	1,85	1,94	0,20	0,36
Na ₂ O	8,48	8,38	6,87	6,66	6,42	8,72	8,24	7,86	7,94	7,76	7,64	8,53	8,10	8,38	6,62	6,31
K ₂ O	1,63	1,69	1,11	0,76	0,11	1,54	1,57	0,77	1,70	0,87	0,65	1,45	1,47	1,46	—	0,13
F	2,39	2,32	2,01	1,49	—	2,73	2,37	1,83	2,25	—	0,97	—	—	—	—	—
Σ	102,32	102,45	98,61	87,19	90,49	104,09	102,45	95,70	97,53	96,97	97,45	99,98	100,0	100,0	95,58	94,84
Mg#	0,54	0,55	0,56	0,44	0,30	0,56	0,55	0,42	0,52	0,40	0,40	0,60	0,62	0,61	0,26	0,26
Normalizations to 13 cations																
Si	7,86	7,94	7,46	7,94	7,92	8,01	8,05	7,99	7,94	7,94	8,01	8,01	8,03	7,99	7,97	7,94
Al ^{IV}	0,14	0,06	0,42	—	—	—	—	0,01	0,06	0,06	—	—	—	0,01	0,03	0,06
Al ^{VI}	0,11	0,12	—	—	—	0,03	0,05	0,03	0,05	0,01	0,07	0,10	0,11	0,11	0,03	0,02
Ti	—	—	0,09	0,06	0,06	0,08	0,06	—	0,06	—	—	0,04	0,13	0,09	—	—
Cr	—	—	—	—	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ^{tot}	2,24	2,18	2,17	2,79	3,45	2,16	2,21	2,88	2,33	2,98	2,96	1,93	1,79	1,82	3,67	3,67
Fe ²⁺	1,44	1,44	0,41	1,70	1,65	1,57	1,46	1,55	1,35	1,64	1,74	1,07	1,24	1,24	1,65	1,62
Fe ³⁺	0,80	0,74	1,75	1,09	1,80	0,59	0,75	1,32	0,98	1,35	1,22	0,86	0,55	0,58	2,02	2,05
Mn	0,03	0,03	0,05	—	—	—	—	—	0,06	—	—	—	—	0,07	—	—
Mg	2,62	2,67	2,81	2,21	1,50	2,72	2,68	2,10	2,50	2,00	1,96	2,92	2,93	2,90	1,30	1,31
Ca	0,29	0,30	0,30	0,29	0,08	0,28	0,24	0,10	0,15	0,16	0,18	0,18	0,28	0,29	0,03	0,06
Na	2,35	2,31	1,92	2,16	1,97	2,38	2,26	2,32	2,30	2,22	2,20	2,31	2,20	2,29	1,92	1,84
K	0,30	0,31	0,20	0,16	0,02	0,28	0,28	0,15	0,32	0,16	0,12	0,26	0,26	0,26	—	0,03
F	1,08	1,04	0,91	0,79	—	1,21	1,06	0,88	1,06	—	0,46	—	—	—	—	—

Примітка. 4, 5 — центр і край відповідно.

Note. 4, 5 — core and rim respectively.

магнезіоарфведсоніт — арфведсоніт (табл. 3). Амфіболи характеризуються низьким вмістом CaO (за винятком одного аналізу), вміст Al_2O_3 і TiO_2 також низький, зрідка досягає 1,25—1,42 %. За співвідношенням Fe і Mg також мають проміжні значення: Mg# 0,42—0,56, а в деяких зразках більш магнезіальні 0,56—0,62. Водночас проявляється тенденція пози-

тивної кореляції між рівнем магнезіальності мінералу та вмістом Na + K в його формулі (рис. 4).

У фенітизованих вмісних породах трапляються зональні амфіболи, в яких тонка зовнішня облямівка має більш залізистий склад (3,21—3,45 Fe p. f. u.), що відповідає рибекіту (Na + K — від 2 до 2,2 p. f. u.). За винятком

Таблиця 4. Хімічний склад апатиту та монациту-(Ce)

Table 4. Composition of apatite and monazite-(Ce)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mineral	Fluorapatite						Monazite-(Ce)		
SiO ₂	0,34	0,49	7,72	6,97	1,38	0,44	0,81	0,94	0,56
TiO ₂	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	1,15	1,02	0,48	—	—	—	—
FeO	—	—	1,67	1,79	0,86	0,21	—	—	—
MnO	—	—	—	—	0,41	0,33	—	—	—
MgO	—	—	—	0,75	0,13	0,06	—	—	—
CaO	52,08	52,50	43,61	43,86	52,24	52,68	—	—	—
SrO	2,80	2,80	—	1,28	1,61	0,39	1,08	0,91	1,06
Na ₂ O	0,30	—	—	—	0,93	0,70	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	0,24	0,30	—	—	—
P ₂ O ₅	41,50	42,02	28,18	31,67	41,72	44,89	29,19	27,96	30,13
La ₂ O ₃	—	—	1,17	1,11	—	—	21,41	27,84	19,87
Ce ₂ O ₃	—	—	4,13	4,03	—	—	36,3	32,73	36,44
Pr ₂ O ₃	—	—	0,68	0,59	—	—	3,1	1,84	3,35
Nd ₂ O ₃	—	—	1,50	1,75	—	—	7,96	4,92	9,51
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0,81	—	1,00
Y ₂ O ₃	—	—	1,80	0,85	—	—	—	—	—
ThO ₂	—	—	—	—	—	—	—	2,57	—
F	3,80	4,57	4,38	3,37	—	—	—	—	—
Σ	100,82	102,39	96,01	99,04	100	100	100,66	99,71	101,91
Normalizations to 8 (apatite) and 2 (monazite) cations									
Si	0,03	0,04	0,73	0,63	0,11	0,04	0,03	0,04	0,02
Al	—	—	0,13	0,11	0,05	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	—	—	0,13	0,14	0,06	0,01	—	—	—
Mn	—	—	—	—	0,03	0,02	—	—	—
Mg	—	—	—	0,10	0,02	0,01	—	—	—
Ca	4,78	4,79	4,41	4,25	4,59	4,64	—	—	—
REE	—	—	0,35	0,29	—	—	0,99	0,98	0,98
Sr	0,14	0,14	—	0,07	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02
Th	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—
Na	0,05	—	—	—	0,15	0,11	—	—	—
K	—	—	—	—	0,03	0,03	—	—	—
P	3,01	3,03	2,25	2,42	2,90	3,12	0,96	0,94	0,98
F	1,03	1,23	1,31	0,96	—	—	—	—	—
Σ	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	2,00	2,00	2,00

Примітка. 1—4, 7, 8 — феніти; 5, 6, 9 — карбонатити.

Note. 1—4, 7, 8 — fenites; 5, 6, 9 — carbonatites.

Рис. 5. Агрегати зерен апатиту в карбонатиті: Ab — альбіт, Amp — амфібол, Ap — апатит, Cal — кальцит, Mnz — монацит-(Ce)

Fig. 5. Segregation of the apatite grains in hosted carbonatite: Ab — albite, Amp — amphibole, Ap — fluorapatite, Cal — calcite, Mnz — monazite-(Ce)

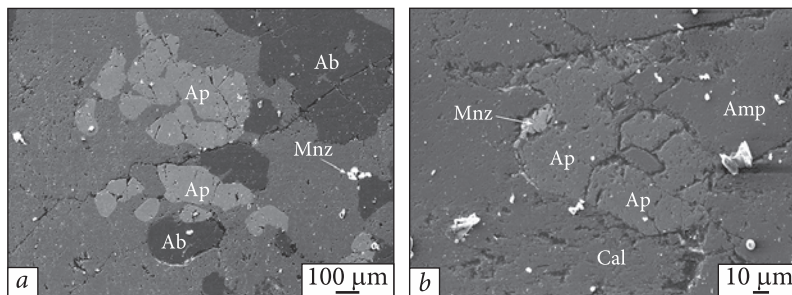
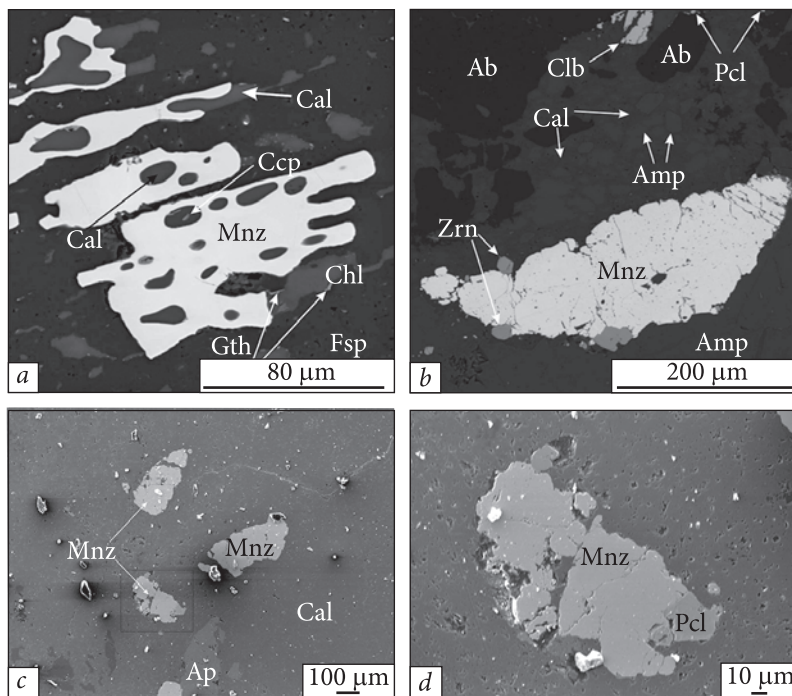


Рис. 6. Особливості кристалізації монациту у фенітах (a, b) та карбонатитах (c, d) Хлібодарівського кар'єру: a — монацит із пойкилітовою структурою; b — велике зерно монациту із дрібними кристаликами циркону у приконтактовій частині; c — скупчення гіпідіоморфних зерен монациту серед кальциту; d — зростання монациту і пірохлору (збільшений фрагмент попереднього рисунку). Ab — альбіт, Amp — амфібол, Ap — апатит, Cal — кальцит, Ccp — халькопірит, Chl — хлорит, Clb — колумбіт, Fsp — калішпат, Gth — гетит, Mnz — монацит, Pcl — мінерали групи пірохлору, Zrn — циркон

Fig. 6. Features of monazite grains in the fenites (a, b) and carbonatites (c, d) of the Khlibodarivka quarry: a — the poikilitic monazite grains; b — large monazite grain with small zircon crystals in the external part; c — aggregation of hypidiomorphic monazite grains among calcite; d — intergrowth of monazite and pyrochlore grains (magnified fragment of the previous figure). Ab — albite, Amp — amphibole, Ap — apatite, Cal — calcite, Ccp — chalcopyrite, Chl — chlorite, Clb — columbite, Fsp — chalcopyrite, Gth — goethite, Mnz — monazite, Pcl — pyrochlore group minerals, Zrn — zircon



таких залізистих облямівок, амфіболи обох типів порід переважно є подібними (рис. 4). У тих аналізах амфіболів, де визначено F, його вміст коливається в межах 1,0—2,98, частіше 2,0—2,4 %.

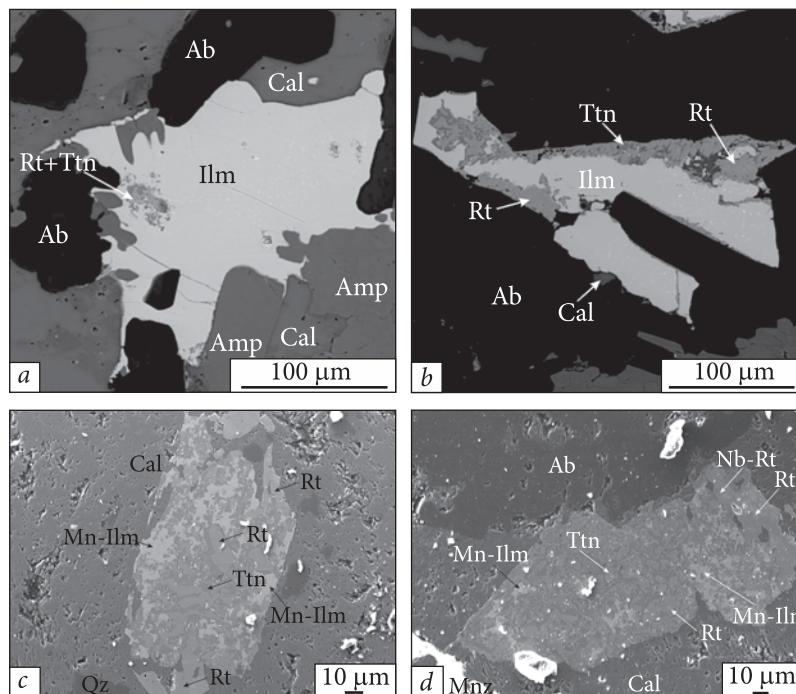
У "сітці" фенітових прожилків ендербітів виявлено поодинокі призматичні кристали амфіболу (досить рідко) у зростаннях із хлоранітом (Sharygin, Kryvdik, Karmanov, 2014), або дрібні волокнисті агрегати на периферії первинного ортопіроксену ендербітів. За підвищеним вмістом Fe і зниженим вмістом лугів такий амфібол відрізняється від його аналогів із карбонатитових жил і вмісних фенітів, але подібний до зовнішніх залізистих облямівок у зональних амфіболах із фе-

нітових ореолів, і відповідає проміжним різновидам серії мегнезіорибекіт — рибекіт. Окрім того, на відміну від розглянутих вище амфіболів, у ньому не фіксуються F і Cl.

Апатит є характерним мінералом карбонатитів, хоча, як зазначено вище, розподілений у них нерівномірно. Ділянками його вміст досягає 4 %. Частіше цей мінерал виділяється як субідіоморфні кристалики із слабо заокругленими контурами розміром 50—150 μm (рис. 5). У такому апатиті фіксується підвищений вміст SrO (2,4—2,85 %) та Ce_2O_3 (до 0,9) і Nd_2O_3 (0,8 %) (табл. 4). За вмістом F (3,8—4,9 %) належить до флуорапатиту. У приконтактних зонах карбонатитів трапляються ділянки із тонкими облямівками

Рис. 7. Особливості кристалізації мінералів титану у фенітах (а, б) і карбонатитах (с, д): а — ксеноморфне зерно ільменіту з емульсійною вкрапленістю колумбіту, місцями частково заміщується рутилом і титанітом; б — кристали ільменіту із зовнішньою облямівкою рутилу і титаніту, а також емульсійною вкрапленістю колумбіту; с, д — псевдоморфози новоутворених рутилу та титаніту по первинному ільменіту. Ilm — ільменіт, Mn-Ilm — Mn-вмісний ільменіт, Nb-Rt — Nb-вмісний рутил, Rt — рутил, Ttn — титаніт (інші позначення див. рис. 6)

Fig. 7. Features of the titanium minerals crystallization in the fenites (a, b) and carbonatites (c, d): a — the xenomorphic ilmenite grain with fine inclusions of columbite, partially ilmenite is replaced by rutile and titanite, as well as fine inclusions of columbite; b — ilmenite crystals with an outer rim of rutile and titanite; c, d — pseudomorphoses of newly formed rutile and titanite on primary ilmenite. Ilm — ilmenite, Mn-Ilm — Mn-bearing ilmenite, Nb-Rt — Nb-bearing rutile, Rt — rutile, Ttn — titanite (other abbreviation in Fig. 6)



рідкісноземельних мінералів (монацит, аланіт) навколо породотворювальних мінералів (див. рис. 8). Серед мінералів таких облямівок фіксується і дрібний (до 20 μm) апатит (43,9 % CaO) із підвищеним вмістом, мас. %: LREE (Ce₂O₃ 4,0—4,1 %, La₂O₃ 1,1—1,2; Nd₂O₃ 1,7—1,8; Pr₂O₃ 0,6—0,7; сума REE₂O₃ 7,48 %), за пониженого Sr (до 1,28 % SrO). Окрім того, в такому апатиті відмічається зростання вмісту SiO₂ (7,0—14,2 %) за високого вмісту F (3,37—4,28 %). Частково високу концентрацію REE можна було б пояснити тісною асоціацією (зростанням) апатиту та аланіту в облямівках. Однак трапляються такі самі дрібні зерна апатиту і серед силікатних мінералів, що також містять значну концентрацію REE. Цей апатит детально не досліджено, але він за вмістом REE і SiO₂ подібний до REE-апатитів із рингітів і твейтозит-піроксенітів Чернігівського карбонатитового масиву.

У дрібних фенітових прожилках серед ендербітів апатит трапляється рідко як дуже дрібні (<1 μm) агрегати, або у тісному контакті з рідкісноземельними флуоркарбонатами (можливо, і монацитом), що не дає змоги отримати його репрезентативні аналізи.

Монацит-(Ce) є одним із найпоширеніших акцесорних мінералів як у карбонатитах, так і фенітових ореолах. У фенітах монацит трапляється переважно як дрібні (<50 μm) зерна із звивистими контурами, інколи як довгасті із пойкилітовою структурою і включеннями кальциту, дуже дрібних вкраплень халькопіриту та гетиту (рис. 6, а).

У карбонатитових жилах монацит утворює більші індивідуальні зерна або їхні агрегати невизначеної форми з нерівними контурами (до 400 μm) (рис. 6, б). Як згадано вище, на межі карбонатитової жили із фенітами спостерігались тонкі облямівки монациту навколо породотвірних мінералів. Інколи на периферії зерен монациту з'являються дрібні кристалики циркону (рис. 6, б) чи пірохлору (рис. 6, с, д), рідше дрібний монацит кристалізується на гранях апатиту.

У фенітових прожилках серед ендербітів монацит є рідкісним мінералом і спостерігався як дрібні (<30 μm) ізометричні зерна на периферії агрегатів хлораніту в асоціації із аланітом-(Ce). У більшому зерні такого монациту проявлена слабка зональність, пов'язана із відмінностями у концентрації Th: у

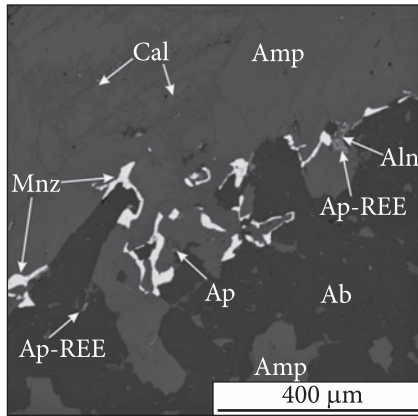


Рис. 8. Кристалізація складних багатофазових облямівок REE-вмісних мінералів навколо кальциту і амфіболу в карбонатиті. Ap-REE — REE-вмісний апатит, Aln — аланіт (інші позначення див. попередні рисунки)

Fig. 8. Features of crystallization of the complex multi-phase rims consisting of the REE-bearing minerals around calcite and amphibole grains in carbonatite. Ap-REE — REE-containing apatite, Aln — allanite (for other designations, see previous figures)

світліших ділянках вміст ThO_2 перевищує 2 % (іноді до 2,64 %), тоді як у темніших — $\text{ThO}_2 < 1,2$ %.

Монацит, як це властиво цьому мінералу, характеризується переважанням *LREE* ($\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr}$), вміст яких досягає 63—70 %, серед яких найбільша частка припадає на Ce (більше 50 % від загального вмісту *REE*). Варіації вмісту окремих *LREE* найчастіше коливаються у межах, мас. %: La_2O_3 17—28; Ce_2O_3 33—36; Pr_2O_3 1,5—3,8; Nd 5—11; Sm_2O_3 ~1 %. Вміст Th у монацитах із карбонатитових прожилків не фіксується, лише в згаданих пойкилітових монацитах (на межі із фенітами) його вміст становить 1,06—2,6 % ThO_2 . Іноді в монациті спостерігається підвищений вміст SrO (0,9—1,2 %), за низького CaO (0,0—0,25 %), що є особливістю монацитів із карбонатитів.

Ільменіт трапляється порівняно рідко у фенітизованих вмісних породах, де він утво-

Таблиця 5. Хімічний склад мінералів титану

Table 5. Composition of titanium minerals

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Rock	Fenite					Carbonatite					
Mineral	Ilm		Rt	Tit		Ilm		Nb-Rt	Rt		Tit
SiO_2	—	—	—	31,3	30,74	0,41	0,17	0,19	0,31	—	34,43
TiO_2	52,58	53,54	99,58	30,03	33,18	51,2	51,29	88,98	96,91	97,85	33,61
Al_2O_3	—	—	—	6,44	2,46	0,06	0,13	0,09	—	0,03	1,70
Nb_2O_5	0,54	0,66	1,54	1,12	0,56	—	—	5,97	1,14	0,42	—
FeO	44,71	45,57	1,36	5,49	5,03	35,2	36,46	2,86	0,66	0,41	3,43
MnO	3,31	2,36	—	0,40	—	12,49	10,37	0,19	—	0,09	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	0,95	—	—	—	—	0,16	0,32	1,39
CaO	—	—	0,80	22,74	26,05	0,45	1,16	1,12	0,55	0,68	25,27
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SrO	—	—	—	—	—	0,20	0,41	0,31	0,04	0,06	—
Na_2O	—	—	—	—	—	—	—	0,13	—	—	0,16
K_2O	—	—	—	—	—	—	—	0,15	0,04	0,12	—
P_2O_5	—	—	—	—	—	—	—	—	0,18	0,03	—
F	—	—	—	1,89	1,2	—	—	—	—	—	—
Σ	101,13	102,13	103,29	100,35	99,22						

Примітка. 1, 2 — окремі зерна ільменіту; 3 — облямівка навколо ільменіту; 4, 5 — облямівка навколо того ж зерна ільменіту; 6, 7 — ксенокрист ільменіту; 8 — зерно Nb-вмісного рутилу; 9, 10 — зерна рутилу із такого ж зростання; 11 — зерна титаніту звидти ж.

Note. 1, 2 — separated grains of ilmenite; 3 — external rim around ilmenite grain; 4, 5 — external rim around the same ilmenite grain; 6, 7 — ilmenite xenocryst; 8 — Nb-bearing rutile; 9, 10 — rutile grains in the same intergrowth; 11 — titanite in the same intergrowth.

рює неправильні або гіпідіоморфні зерна розміром до 300 μm , в яких, як правило, присутня емульсійна вкрапленість (<5 μm) колумбіту (рис. 7, *a*), або дещо більші включення рутилу. Інколи зерна ільменіту частково оточені облямівками, представленими переважно рутилом та підпорядкованою кількістю титаніту (рис. 7, *b*). Із хімічних особливостей цих ільменітів можна відмітити підвищений вміст MnO (2,36—3,94 %), чим вони відрізняються від ільменіту вмісних гранітоїдів (в останніх вміст MnO не перевищує 1 %), та Nb_2O_5 (до 0,7—0,8 %).

У карбонатитових жилах ільменіт (або ж його релікти) трапляється у складних зростаннях із рутилом і титанітом (рис. 7, *c*, *d*). Імовірно, такі агрегати представляють псевдоморфози по первинному (ксенокритах?) ільменіту, захопленому із вмісних або фенітизованих порід. Ільменіт таких псевдоморфоз суттєво збагачений на Mn (10,37—12,49 % MnO), порівняно із ільменітом фенітів (зрідка до 4 % MnO).

Мінерали групи рутилу і титаніт є вторинними і, як зазначено вище, утворюються в результаті заміщення ільменіту як у фенітах, так і карбонатитах. Рутил (91—98 % TiO_2) цікавий через підвищений вміст Nb_2O_5 (до 2,57 у фенітах і до 5,97 % у карбонатитах) (табл. 5). Підвищений вміст Nb_2O_5 (0,6—0,8 %) спостерігався і в титанітах фенітів та карбонатитів (1,12 %).

Аланіт-(Ce) у досліджуваних зразках виявлено лише як дрібні агрегати у фенітах (рис. 2, *a*; 8), де він разом із рідкісноземельним апатитом і монацитом формує тонкі облямівки навколо кальциту та амфіболу. Аланіт має типовий для мінералів карбонових комплексів суттєво церієвий склад REE (табл. 6). У "сітці" тонких фенітових прожилків серед ендербітів він формує облямівки або агрегати дрібних зерен навколо слюдистих мінералів, або складних зрощень з апатитом і торитом. Порівняно із аланітом цих фенітових прожилків, аланіти із контактних фенітів відрізняються пониженим вмістом FeO і REE_2O_3 та вищим Al_2O_3 , CaO і TiO_2 за відсутності Th .

Барит, як і розглянуті вище флуоркарбонати, трапляється лише у "сітці" тонких фенітових прожилків серед ендербітів, де утво-

рює самостійні агрегати різного розміру (від <5 до 50 μm). У досліджуваних зразках спостерігається на контакті із калішпатом, піротином або у асоціації із флуоркарбонатами та торитом (рис. 2, *b*). В аналізах із останніх, окрім головних елементів, фіксується до 1,14 % SrO .

Торит. Ураховуючи низьку концентрацію Th у карбонатитах (2,6 ppm), як і у вмісних ендербітах, ми не очікували на знахідки Th -мінералів. Як головний концентратор цього елементу у карбонатитових жилах ми розглядали монацит. Проте, як згадано вище, монацит із карбонатитів має концентрацію Th часто нижче за межу чутливості апаратури. Водночас у монацитах із приконтакто-

Таблиця 6. Хімічний склад аланіту-(Ce)

Table 6. Composition of allanite-(Ce)

No.	1	2	3	4	5	6
Rock	Fenite			Fenite veinlets		
SiO_2	32,28	32,60	32,11	27,11	28,58	27,90
TiO_2	1,25	1,33	1,73	—	0,45	0,43
Al_2O_3	12,32	11,88	12,79	10,28	10,39	11,09
La_2O_3	6,61	6,33	6,15	9,39	8,53	7,99
Ce_2O_3	10,46	10,44	11,20	16,47	12,85	13,05
Pr_2O_3	—	0,82	1,33	—	0,77	1,11
Nd_2O_3	1,78	2,10	2,27	4,11	3,62	3,42
$\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$	18,85	19,69	20,95	29,97	25,77	25,57
FeO	14,07	14,31	13,60	14,14	16,38	16,67
MnO	0,83	0,68	0,61	—	0,52	0,49
MgO	0,53	0,53	0,41	—	—	—
CaO	11,21	10,51	12,48	6,90	8,63	7,92
ThO_2	—	—	—	0,46	0,65	—
P_2O_5	—	—	—	3,14	—	—
Cl	—	—	—	—	—	0,29
$\text{H}_2\text{O}^{\text{cal}}$	1,50	1,49	1,54	1,35	1,39	1,38
Σ	93,12	93,15	97,92	94,54	93,24	92,24
Normalizations to 8 cations						
Si	3,231	3,284	3,132	3,009	3,091	3,037
Al	1,454	1,411	1,470	1,345	1,324	1,423
Ti	0,094	0,101	0,127	—	0,037	0,035
Fe^{+3}	0,20	0,09	0,26	1,01	0,40	0,41
Fe^{+2}	0,97	1,11	0,84	0,30	1,08	1,10
Mn	0,070	0,058	0,050	—	0,048	0,045
Mg	0,079	0,080	0,060	—	—	—
Ca	1,202	1,135	1,304	0,821	1,000	0,924
REE	0,691	0,726	0,748	1,217	1,019	1,018
P	—	—	—	0,295	—	—

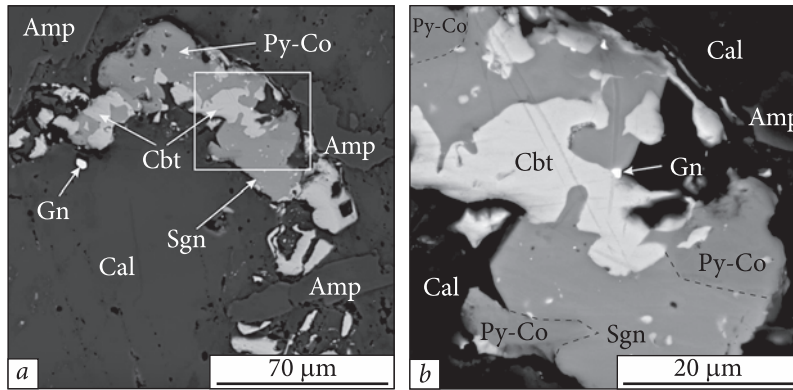


Рис. 9. Складні зростання сульфідних мінералів у фенітах. Co-Py — Co-вмісний пірит, Sgn — зігеніт, Cbt — мінерал групи кобальтину (?), Gn — галеніт

Fig. 9. The complex intergrowth of the sulphide minerals in fenite. Co-Py — Co-bearing pyrite, Sgn — siegenite, Cbt — cobaltite group mineral (?), Gn — galena

вих фенітів вміст ThO_2 може сягати 2,6 %. Торитоподібний мінерал у карбонатах було зафіксовано лише як мікроскопічне включення у зональному кристалі пірохлору, мас. %: ThO_2 36,95; Nb_2O_5 18,08; SiO_2 14,33 %; Y_2O_3 5,04; Ce_2O_3 1,11; Nd_2O_3 0,71; FeO 1,17; TiO_2 1,37; CaO 3,02.

Інформативнішими щодо мінералогії Th виявились фенітові прожилки у ендербітах, в яких, окрім згаданого вище зонального монациту, виявлено дві генерації ториту: 1) рання, порівняно великі (0,1 мм) кристали (рис. 2) із метазернистою структурою (склад

дрібних включень не досліджено, але зафіксовано галеніт); 2) пізня, дрібні (<10 µm) ізометричні агрегати у зростанні із аланітом-(Ce) (рис. 2). Пізня генерація ториту відрізняється пониженим вмістом ThO_2 , ймовірно, за рахунок його ізоморфного заміщення, або наявності у зростаннях інших недиагностованих фаз Y, Zr та U (5,3—7,7 % Y_2O_3 , 1,72—1,89 ZrO_2 і 1,51—4,1 % UO_2). У ранній генерації мінералу Zr і U не фіксуються, а концентрація Y є значно нижчою (до 1,16 % Y_2O_3). З іншого боку, в агрегатах ториту ранньої генерації виявлено підвищений вміст Pb (до

Таблиця 7. Хімічний склад ториту із фенітових прожилків

Table 7. Composition of thorite in fenite veinlets

No. Generation	1	2	3	4	5	6	7	8
	Early*					Late		
SiO_2	17,95	16,43	18,33	17,76	16,26	19,45	18,57	17,91
ThO_2	48	44,88	49,21	49,76	44,65	45,70	40,51	34,96
UO_2	—	—	—	—	—	2,41	3,06	1,70
Al_2O_3	—	—	—	—	—	0,59	0,72	1,25
FeO	2,17	1,93	1,88	1,98	2,41	1,26	1,78	2,33
CaO	1,18	1,48	1,26	1,30	1,09	1,27	1,96	2,57
P_2O_5	2,20	4,40	2,41	2,06	2,22	2,04	2,06	1,40
La_2O_3	—	1,91	—	—	0,75	—	1,18	3,38
Ce_2O_3	3,82	8,11	4,37	4,01	4,57	1,49	2,74	6,65
Pr_2O_3	1,33	1,46	1,12	0,67	0,69	0,74	—	0,83
Nd_2O_3	4,15	4,92	4,11	3,94	5,02	1,78	1,32	2,65
Sm_2O_3	0,68	—	—	—	—	1,06	0,81	—
Gd_2O_3	—	—	—	—	—	1,90	1,57	1,19
Dy_2O_3	0,79	—	—	0,72	—	2,08	2,23	1,65
Er_2O_3	—	—	—	—	—	0,72	—	—
Y_2O_3	0,75	—	0,70	1,12	1,16	6,85	6,97	5,26
PbO	1,62	0,88	0,75	1,69	2,83	—	—	—
Σ	84,64	86,41	84,14	85,01	84,57	89,32	85,48	83,72

* Одне зерно.

* Single grain.

2,83 % PbO), що, очевидно, спричинено тонкою емульсійною вкрапленістю галеніту. За середнім вмістом *REE* ці генерації суттєво не розрізняються 9,3—16,4 % і 6,3—16,3 *REE*₂O₃ (рання і пізня відповідно), проте торит пізньої генерації збагачений *MREE*, тоді як ранньої — *LREE* (табл. 7).

Рудні мінерали. Окрім мінералів титану, у фенітах зрідка трапляються невеликі (<150 μm) агрегати складних зростань сульфідів. Серед цих зростань діагностовано Со-вмісний пірит, зігеніт (гриміт? (Co,Ni,Fe)₃S₄) і мінерал групи кобальтину (Co_{0,67}Ni_{0,21}Fe_{0,13})_{Σ=1,01}As_{0,96}S_{1,03} (табл. 8, рис. 9). Ідентифікувати останній остаточно не вдалось, оскільки в ньому спостерігається підвищений вміст Ni (0,17—0,25 рfu), що не відповідає стандартному кобальтину, але він має понижений вміст Fe (0,11—0,14 рfu), що близько до глаукодоту. В алоказиті співвідношення Fe і Ni зворотне відносно того, що виявлено для досліджуваного мінералу. Іноді трапляються дрібні зерна галеніту, халькопіриту та сфалериту. В карбонатитових жилах виявлені лише дрібні зерна магнетиту, ільменіту та рутилу, зрідка титаніту.

Окрім згаданих вище мінералів, виявлено недиагностований *Nb-REE-оксид* у формі тонких (<5 μm) прожилків у міжзерновому просторі агрегатів амфіболу із фенітового орео-

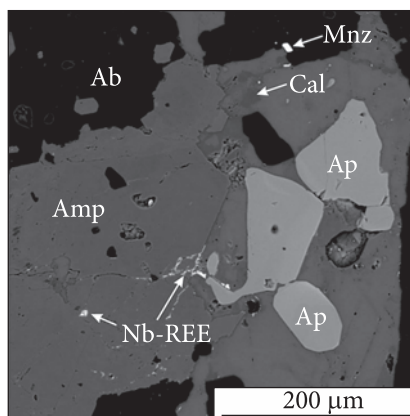


Рис. 10. Дрібні виділення Nb-REE-фази в інтерстиційному просторі амфіболу

Fig. 10. Fine intergrowth of Nb-REE-phase in the interstitial space of amphibole grains

лу (рис. 10). Через такі дрібні розміри його діагностика є ускладненою. Проте, враховуючи набір і співвідношення головних елементів, мас. %: Nb₂O₅ 34,9; TiO₂ 3,7; FeO 3,4; CaO 18,6; Y₂O₃ 1,42; *REE*₂O₃ 11,4, ймовірно він належить до мінералів групи ешиніту, або ферсміту.

Петрохімічні та геохімічні особливості. Нині карбонатитові жили Хлібодарівського кар'єру є третім доведеним проявом карбонатитового магматизму у Приазовській частині Українського щита і другим проявом, після Петрівсько-Гнутівської дайки, саме

Таблиця 8. Хімічний склад сульфідних мінералів

Table 8. Chemical composition of sulfide minerals

Mineral	S	Ca	Fe	Co	Ni	As	Pb	Zn	Σ
Pyrite Co-bearing	54,92	0,42	44,62	2,01	—	0,69	—	—	102,66
	53,5	0,31	42,83	2,94	0,99	1,18	—	—	101,75
	51,84	0,3	43,23	2,28	0,85	0,93	—	—	99,42
	52,15	0,34	41,45	4,26	0,48	0,56	—	—	99,24
Siegenite (Co,Ni,Fe) ₃ S ₄	41,4	—	2,41	34,0	21,46	—	—	—	99,28
	40,17	0,27	2,73	33,36	21,04	—	—	—	97,56
Galena	12,21	3,76	1,53	12,32	3,4	7,82	32,76	—	73,79
	12,33	1,32	0,53	0,77	—	—	82,58	—	98,82
Sfalerite	32,58	—	1,36	—	—	—	—	63,96	97,9
	31,84	1,75	1,13	—	—	—	—	62,93	99,33
Cobaltite (Co,Ni,Fe)AsS	19,85	—	3,82	25,65	7,44	42,85	—	—	99,61
	19,87	—	4,20	24,8	7,94	43,97	—	—	100,78
	20,57	—	5,00	24,69	7,33	45,46	—	—	103,05
	21,61	—	4,57	22,97	9,69	48,44	—	—	107,28
	21,15	0,55	4,29	25,81	6,3	45,86	—	—	103,96

жильних карбонатитів (Dubyna, 2018; Kryvdik, Tkachuk, 1990).

Із наявних хімічних аналізів порід (табл. 9) помітно, що головними петрогенними елементами у карбонатитах є CaO і CO₂ за достатньо варіабельного вмісту SiO₂ (2,32—15,2 %), що узгоджується із мінералогічними дослідженнями. Панівна роль CaO за незначного вмісту інших фемічних елементів дає змогу розглядати їх як кальціокарбонатити (Le Maitre, 2002). Концентрація інших петрогенних елементів контролюється домішкою новоутворених, в результаті реакційної взаємодії карбонатитів із вмісними чарнокітоїдами, або захоплених із останніх мінералів. Порівняно із кальцитовими карбонатитами (сховітами) Чернігівського масиву, карбонатити с. Хлібодарівка вирізняються підвищеним вмістом MnO (1,18—3,4 %), який практично повністю концентрується у кальциті, та пониженим FeO^{tot} і MgO, головними концентраторами яких, враховуючи поодинокі

зерна магнетиту і низький вміст MgO в кальцитах та ільменіті, є амфіболи лужного ряду. Вміст і розподіл P₂O₅ також понижений і досить нерівномірний, що пояснюється нерівномірним розподілом монациту і апатиту. Останній, як зазначено, більше тяжіє до контактової зони.

За вмістом лугів карбонатити с. Хлібодарівка також поступаються їхнім кальцитовим аналогам із Чернігівського масиву (0,35—6,37 % Na₂O + K₂O), а серед лугів Na суттєво переважає над K. Концентрація лугів контролюється вмістом і співвідношенням лужного амфіболу і альбіту. Підвищення вмісту амфіболу впливає і на високий коефіцієнт апаїтності у більшості аналізів, тоді як у найбільш лейкократовому карбонатиті, із мінімальним вмістом силікатів, цей коефіцієнт <1.

Цікавою мінералогічною особливістю досліджуваних карбонатитів також є відсутність флюриту, навіть незначної його кількості (як в карбонатитах, так і фенітах). Пригадаємо,

Таблиця 9. Хімічний склад карбонатитових жил і фенітів с. Хлібодарівка

Table 9. Chemical composition of carbonatite veins and fenites near of Khlibodarivka village

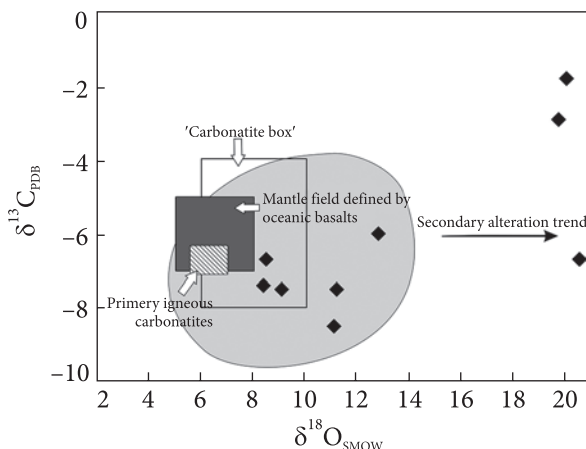
No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Rock	Carbonatite					Fenite		
Sample	91-2	13/14-85	13/8-85	X-37a	229/53	X6 2010-2	X6 2010-3	13/11-85
SiO ₂	2,32	15,20	5,7	12,33	5,22	58,05	38,34	58,97
TiO ₂	0,095	0,22	0,18	0,14	—	0,38	0,87	0,46
Al ₂ O ₃	0,75	3,13	0,60	1,85	1,00	11,84	6,24	11,69
Fe ₂ O ₃	0,2	2,00	0,72	1,8	0,59	7,88	8,58	4,51
FeO	1,94	1,22	2,52	3,46	2,10	2,82	1,14	5,86
MnO	1,18	1,34	1,34	2,13	3,40	0,15	0,36	0,09
MgO	1,54	1,50	2,00	2,66	0,47	1,23	1,68	0,98
CaO	48,78	40,60	47,2	37,72	45,9	3,62	18,11	3,52
Na ₂ O	0,32	2,24	1,36	1,65	—	6,46	5,25	6,32
K ₂ O	0,15	0,43	0,20	0,32	—	4,48	3,7	3,52
P ₂ O ₅	0,53	1,50	0,20	0,89	—	1,22	1,83	0,13
S	0,03	—	0,08	0,04	—	<0,01	0,02	<0,01
C	—	0,44	0,40	0,07	—	—	—	—
CO ₂	39,77	29,36	35,81	33,56	40,89	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,01	—	—	—	—	0,05	0,03	0,03
LOI	0,4	0,84	1,37	—	—	1,22	12,67	3,5
Σ	98,02	100,02	99,64	98,00	99,57	99,40	98,82	99,58
Na ₂ O + K ₂ O	0,47	2,67	1,56	1,97	—	10,94	8,95	9,84
Fe/(Fe + Mg)	0,44	0,53	0,47	0,52	0,76	0,82	0,75	0,85
Na + K/Al	0,92	1,33	4,09	1,65	—	1,31	2,03	1,22

Примітка: 1—5 — карбонатитові жили; 6—8 — фенітизовані породи. Аналізи 4 і 5 наведено за даними (Zagnitko, Lugovaya, 1989).

Note: 1—5 — carbonatite veins; 6—8 — fenites. Analyzes 4 and 5 are according to (Zagnitko, Lugovaya, 1989).

Рис. 11. Дані $\delta^{13}\text{C}$ — $\delta^{18}\text{O}$ із жильних карбонатитів Хлібодарівського кар'єру (в промілі відносно PDB і SMOW відповідно) (Zagnitko, Lugovaya, 1989). Світло-сіре поле відображає ізотопний склад у карбонатитах Чернігівського масиву (Glevasskyi, Kryvdik, 1981; Zagnitko, Lugovaya, 1989; Kryvdik, Tkachuk, 1990). Діагонально заштриховане поле відображає склад С—О первинних магматичних карбонатитів, за (Keller, Hoefs, 1995), на основі ізотопів С і О із свіжих натрокарбонатитових лав та фенокристів; темно-сірий квадрат показує ізотопний склад С—О мантії на основі ізотопів С і О у базальтах (Deines, 1989; Kyser, 1986; Nelson, Chivas, Chappell et al., 1988); незафарбований прямокутник (*carbonatite box*) показує склад С—О первинних магматичних карбонатитів, за даними (Taylor, Frechen, Degens, 1967)

Fig. 11. $\delta^{13}\text{C}$ — $\delta^{18}\text{O}$ data from vein of carbonatites in the Khlibodarivka quarry (in ‰ relative to PDB and SMOW, respectively) (Zagnitko, Lugovaya, 1989). The light gray field reflects the isotopic composition in the carbonatites of the Chernihivka massif (Glevasskyi, Kryvdik, 1981; Zagnitko, Lugovaya, 1989; Kryvdik, Tkachuk, 1990). The diagonally shaded field reflects the C—O composition of primary magmatic carbonatites according to (Keller, Hoefs, 1995) based on C and O isotopic composition from fresh natrocarbonatite lavas and phenocrysts; the dark gray square shows the C—O isotope composition of the mantle based on C and O isotopes in basalts (Deines, 1989; Kyser, 1986; Nelson, Chivas, Chappell et al., 1988); the unpainted rectangle (*carbonatite box*) shows the C—O isotopic composition of primary magmatic carbonatites according to (Taylor, Frechen, Degens, 1967)



що флюорит відсутній і в карбонатитах Чернігівського масиву, а F розсіюється у його породоутворювальних мінералах. Водночас у карбонатитах Петрівсько-Гнупівської дайки флюорит є одним із породотвірних мінералів. Серед жильних порід Хлібодарівського кар'єру відомі грубозернисті карбонатні прожилки з флюоритом (Zagnitko, Lugovaya, 1989), проте ізотопні характеристики таких жил суттєво зміщені від глибинних значень (рис. 11), але ці дослідники не згадують, чи супроводжуються карбонатні прожилки із флюоритом фенітовими ореолами. У попередніх публікаціях вказано, що розсіювання F у породоутворювальних мінералах лужних порід Приазов'я, за відсутності флюориту, може свідчити про глибинні (абісальні) умови кристалізації (Kryvdik, Tkachuk, 1990).

Відносно розподілу домішкових елементів жильні карбонатити залишаються практично *terra incognita*. Опубліковано лише один аналіз, де представлено концентрацію найважливіших елементів-домішок (Dubyna, 2018). Спираючись на доступні дані, можна стверджувати, що карбонатити Хлібодарівського кар'єру мають усі притаманні типовим карбонатитам геохімічні риси: високий або підвищений вміст Sr 11 777 ppm, REE 1 624 ppm і Nb 39 ppm. Вміст перших двох елементів-до-

мішок загалом такий самий, або подібний до такого в типових сьовітах Чернігівського масиву. Водночас дещо незвичним є низький вміст Nb, хоча це можна пояснити нерівномірним розподілом ніобатів (пірохлор, колумбіт), а також інших Nb-вмісних мінералів (рутил, ільменіт, титаніт), наявність яких підтверджується як попередніми дослідженнями, так і даними, викладеними вище. Серед REE домінують LREE ($(\text{La}/\text{Yb})_{cn} = 24,7$), хоча і не так різко як, наприклад, у сьовітах Чернігівського масиву ($(\text{La}/\text{Yb})_{cn} = 82,4$), за відсутності негативної Eu-аномалії ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,03$). Нині важко визначити, чи є умовно "понижена" концентрація REE геохімічною особливістю жильних карбонатитів цього прояву, чи відбувається їх часткова міграція у зоні фенітизації разом із лужними флюїдами і леткими компонентами. Підтвердженням такого процесу може бути кристалізація пойкилітового монациту у фенітизованих ділянках, а також наявність аланіту та рідкісноземельних флуоркарбонатів у прожилкоподібних фенітах.

Як видно з рис. 11, значення $\delta^{18}\text{O}$ і $\delta^{13}\text{C}$, отримані для карбонатних жил Хлібодарівського кар'єру, мають значні варіації. Частково вони потрапляють у *carbonatite box* і перекриваються із даними для Чернігівського ма-

сиву, які також мають тенденцію до зміщення у праву частину діаграми. Стосовно співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатитах зараз існує лише одне визначення (0,703), яке також свідчить про глибинну природу первинних розплавів (Zagnitko, Lugovaya, 1989).

Нагадаємо, що на прикладі карбонатитів Чернігівського масиву було висунуто гіпотезу (Kryvdik, Zagnitko, Lugovaya, 1997), згідно з якою термічна дисоціація сидеритової складової у карбонатитовому розплаві могла збільшувати значення $\delta^{18}\text{O}$. Причина такого зміщення ізотопних значень С і, особливо, О карбонатитових порід розглянута і в роботі (Dubyna, 2018), де проаналізовано можливість впливу на ізотопні характеристики комбінації декількох факторів. Збільшення значень $\delta^{18}\text{O}$ за майже незмінного $\delta^{13}\text{C}$ може бути спричинена втратою флюїдної фази під час декомпресії, або зменшенням співвідношення $\text{CO}_2\text{:H}_2\text{O}$ через взаємодію із багатими на ^{18}O метеорними чи низькотемпературними коровими флюїдами. Тому, ймовірно, основний вплив на розкид даних $\delta^{18}\text{O}$ має мала потужність карбонатитових жил, що створює сприятливі передумови для інтенсивної взаємодії із коровими розчинами, збагаченими на ^{18}O . Намічені дві групи даних $\delta^{18}\text{O}$ і відсутність проміжних значень не виключають можливості наявності у кар'єрі карбонатних жил різного генезису: 1) власне карбонатитів, які мають обов'язково супроводжуватись зонами фенітизації; 2) гідротермальні карбонатні прожилки без фенітових ореолів, які повинні відрізнятись за мінералогічними, геохімічними та ізотопними характеристиками.

Обговорення результатів. Уперше ідею про лужний склад карбонатитів Ально зі значним вмістом K_2CO_3 висловив Г. Еккерман (von Eckermann, 1948), який вважав, що в результаті реакції таких карбонатитів із навколишніми гранітоїдами утворились не лише феніти, а й лужні породи (нефелінові сієніти, ійоліт-мельтейгіти). Ця ідея підтвердилась відкриттям високолужних карбонатитових лав вулкану Оль Дойньо Ленгаї (*Ol Doinyo Lengai, Tanzania*). Сучасний карбонатитовий вулканізм, дослідження розплавних включень у мінералах карбонатитів (de Moor, Fischer, King et al., 2013; Guzmics, Mitchell,

Szabo et al., 2011; Guzmics, Mitchell, Szabó et al., 2012; Guzmics, Zajacz, Mitchell et al., 2015) разом із експериментальними роботами з кристалізації карбонатитових розплавів однозначно засвідчують (Lee, Wyllie, 1998a, 1998b; Martin, Schmidt, Mattsson et al., 2013; Veksler, Petibon, Jenner et al., 1998; Veksler, Dorfman, Dulski et al., 2012), що первинні карбонатитові розплави повинні містити значну (7—10 %) кількість лугів. Як наслідок, у таких розплавах можуть кристалізуватись легкорозчинні лужні карбонатні мінерали, які перекристалізуються або руйнуються під час аутометасоматичних процесів (Zaitsev, Keller, 2006) і через це слугують джерелом розчинів фенітизації. Тому як карбонатити, так і лужно-силікатні розплави, є джерелом збагачених лугами та леткими компонентами флюїдів, що відділяються від карбонатитового розплаву та мігрують у вмісній породі, зумовлюючи їх метасоматичну переробку (Le Bas, 2008).

Фенітизація є одним із перших критеріїв, який навіть у польових умовах дає можливість відрізнити карбонатитові тіла від подібних метаморфічних карбонатних порід. Інтенсивність її проявів залежить як від складу карбонатитового чи лужно-силікатного розплаву, так і від мінерального складу вмісних порід. Як зазначено у низці публікацій (Glevasskyi, Kryvdik, 1981; Kryvdik, Tkachuk, 1990; Eckermann, 1948), найінтенсивніше цей процес відбувається, коли вмісними породами для лужних силікатних чи карбонатитових розплавів є кварцвмісні породи. Тому всі карбонатити, особливо якщо вони залягають серед силікатних кварцвмісних порід, завжди супроводжуються чіткими екзоконтактовими ореолами фенітизації, ширина яких така ж, або й більша, за потужність карбонатитових тіл. Типова асоціація жильних карбонатитів, які супроводжуються обширними фенітовими ореолами, у ендербітах кар'єру с. Хлібодарівка однозначно свідчить про глибинне походження карбонатитового розплаву, склад якого був суттєво змінений у міру проникнення у вмісні породи та відділення флюїдної фази.

Поширені процеси альбітизації та переважання Na у лужних силікатних мінералах вказують, що феніти с. Хлібодарівка належать

до натрового типу, які виникають у глибинних умовах. За даними (Williams-Jones, Palmer, 2002), рання флюїдна фаза, яка виділяється із кальцитового карбонату з утворенням натрієвих фенітів, формується за $P > 4$ kbar і $T > 700$ °C, що відповідає глибині > 10 км.

Мінералоутворення. Відділення лужного флюїду і його реакція із вмісними породами призводять до інтенсивної альбітизації плагіоклазу ендербітів, заміщення ортопіроксену альбіт-мусковіт-хлоритовими агрегатами. Подібна альбітизація польового шпату вмісних порід часто спостерігається і у фенітових ореолах навколо карбонатитів або лужних силікатних порід. Одночасно із цим у приконтартових частинах карбонатитових жил починається кристалізація складних агрегатів егірину та лужних амфіболів, в яких зв'язується Na флюїдної фази і наявний SiO_2 у вмісних породах. Водночас розростання амфіболових агрегатів триває в міру проникнення карбонатитового розплаву (або інтенсивнішої циркуляції зв'язаних розчинів уздовж контакту), про що свідчить орієнтація кристалів (паралельно лінії ендоконтакту карбонатитових жил).

Наявність егірину і лужних амфіболів у шліфах і відсутність егірину у препаратах, відібраних для мікрозондових досліджень, свідчить, що ці мінерали можуть розподілятися у фенітизованих ділянках нерівномірно або утворювати певну зональність, як це спостерігалось у випадку з апатитом і пірохлором. За петрографічними спостереженнями, лужні амфіболи приурочені переважно до периферії карбонатитових жил, а егірин спостерігався у фенітизованих вмісних породах. Роздільну кристалізацію згаданих лужних силікатів у фенітах можна пояснити активністю SiO_2 (Rubie, Gunter, 1983), або фугітивністю кисню (і, відповідно, окисненістю Fe) в процесі фенітизації. Оскільки кристалізація новоутворених лужних силікатів приурочена до зон фенітизації та приконтартових частин карбонатитових жил, а також ураховуючи, що основна частка Fe в ендербітах пов'язана переважно із рудними мінералами (відносно стабільні в процесі фенітизації) і частково з фемічними мінералами (піроксени, біотит), то, ймовірно, основним джерелом Fe був карбонатитовий

розплав за рахунок наявності первинної сидеритової або анкеритової компоненти.

Схожість хімічного складу головних силікатних мінералів і кальциту як із фенітових ореолів, так і карбонатитових жил, очевидно, свідчить про рівноважні умови їх кристалізації за подібного складу флюїдної фази, хоча для остаточного розуміння цього процесу потрібні додаткові ізотопні дослідження.

Дослідження флюїдних включень у фенітах продемонстрували, що фенітизуючі флюїди є переважно водними CO_2 -вмісними, лужно-бікарбонатними розсолами, які здатні переносити REE, LILE і HFSE (Bühn, Rankin, 1999; Keppler, 2003; Williams-Jones, Palmer, 2002). Вважається, що екстракція флюїдів є не одностадійною подією, а може відбуватися поетапно, залежно від вихідного розплаву. Виявлена зональність лужних амфіболів також вказує на стадійність процесу фенітизації. Ядра таких амфіболів, що представляють ранню (основну) стадію, мають більший вміст Ca, Mg, F, Na і K порівняно із пізніми облямівками. Тобто, розчини ранньої стадії фенітизації характеризуються відносно високим вмістом F і лугів, тоді як на завершальній стадії вміст F та лугів у розчинах зменшується, а зростає вміст Fe^{2+} і, особливо, Fe^{3+} , що можна пояснити збільшенням фугітивності кисню. Флюїди цього етапу можуть за своєю природою бути навіть більше рудоносними, транспортуючи та осаджуючи такі елементи як Ca, Fe і REE (Drüppel, Hoefs, Okrusch, 2005). Імовірно, що в карбонатитах Хлібодарівки міграція пізніх флюїдів впливала переважно на транспортування Fe, що викликало формування більш залізистих облямівок навколо раніше закристалізованих лужних амфіболів, проте не позначилась на перерозподілі REE (див. нижче). Подібна тенденція у зміні складу розчинів фенітизації на ранньому та пізньому етапах фенітизації відмічена для амфіболів із фенітів навколо карбонатитової дайки Бу (Wu dyke), неподалік головного кар'єру родовища Баян-Обо (Bayan Obo, Inner Mongolia, China) (Liu, Fan, Yang, 2018).

Міграція елементів під час фенітизації. Попередній аналіз хімічного складу доволі багатих ендербітів, фенітизованих порід і

карбонатитових жил вказує, що основним хімічним компонентом, який виноситься під час фенітизації ендербітів, є SiO_2 , тоді як вміст FeO , Na_2O , H_2O , CO_2 і, меншою мірою, CaO , MnO , K_2O , P_2O_5 збільшується, а Al_2O_3 (як інертного і амфотерного елемента) залишається практично сталим. Вміст MgO може як привноситись, так і, частіше, виноситься із зон фенітизації, що залежить від складу карбонатитового розплаву (наявність доломіту) та супровідних флюїдів.

Ураховуючи потужність ореолів фенітизації, які у кар'єрі зіставні із потужністю досліджуваних карбонатитових жил або навіть перевищують їх, а також зважаючи на досить розгалужену систему фенітових прожилків (без видимого їхнього зв'язку із карбонатитовими жилами), припускаємо, що початковий карбонатитовий розплав був суттєво пересичений лугами та іншим леткими компонентами.

Наближені розрахунки показують, що лише лугів у довколишні ендербіти мігрувало не менше 7—8 % (не враховуючи прожилків, виповнених лужними амфіболами та егірином, після вклинювання карбонатитових жил), що узгоджується зі згаданими вище експериментальними даними.

На жаль, поведінка мікроелементів у такому процесі залишається не дослідженою. Однак, ураховуючи мінералізацію фенітових ореолів с. Хлібодарівка, можна вважати, що вона підкоряється загальним закономірностям, виявленим у інших проявах карбонатитового магматизму. Петрохімічні зміни, пов'язані з фенітизацією ендербітів Хлібодарівського кар'єру, вказують, що: 1) розчини фенітизації мали дефіцит Si відносно вміщувальних ендербітів; 2) розчини були насичені Ba , Na , Sr , Th та $LREE$; 3) із летких компонентів у розчинах переважали CO_2 і H_2O , на початкових етапах F , який концентрується переважно у апатиті, частково входить до новоутворених лужних амфіболів. Можливо, важливим компонентом флюїдної фази був і Cl , оскільки у згаданих вище дрібних фенітових прожилках постійним мінералом, у асоціації із лужними фемічними мінералами, баритом, аланітом та F-REE -карбонатами, є хлораніт (до 9 % Cl) (Sharygin, Kryvdik, Karmanov et al., 2014). За даними (Migdisov, Wil-

liams-Jones, Wagner, 2009; Williams-Jones, Migdisov, Samson, 2012), як F- , так і Cl- сполуки можуть відігравати значну роль у транспортуванні REE , залежно від PT -параметрів системи. Так, за 400 °C та однакових значень pH (3—7) гідротермальних розчинів, домінуватимуть Cl-REE -сполуки, а роль їхніх F- аналогів зростає із зниженням температури. Оскільки хлоридні сполуки REE є відносно розчинними, то вивільнений у процесі їх руйнування (заміщення) Cl міг нагромаджуватись у слюдистих мінералах, як і згаданий хлораніт.

Оцінити мобільність та інтенсивність перенесення домішкових елементів у процесі фенітизації ендербітів на цьому етапі досліджень неможливо через відсутність достовірних геохімічних даних із останніх. Проте за отриманими мінералогічними даними можна дійти деяких попередніх висновків.

Вважається, що одним із елементів, які привносяться у фенітизовані породи, окрім Na та K , є Ba , частина якого концентрується у Ba -вмісних калішпатах. Зважаючи на досить низький вміст Ba і відсутність бариту у карбонатитах, ймовірно, що міграція Ba із карбонатитового розплаву супроводжувала фенітизацію вмісних ендербітів. Принаймні у деяких аналізах калішпату із фенітизованої зони фіксується до 0,96 %, а у вторинному мусковіті — до 1,95 % BaO . Окрім того, барит виявлено у прожилках кварцу із ендербіту, що також може вказувати на його високу мобільність у процесі фенітизації.

Збагаченість розчинів фенітизації леткими компонентами сприяє утворенню їх REE - та Nb -комплексних сполук, суттєво підвищуючи розчинність цих елементів (Haas, Shock, Sassani, 1995; Zaitsev, Keller, 2006), що уможливорює їх транспортування у навколишні фенітові ореоли. Попри низьку концентрацію Nb , зафіксовану геохімічними дослідженнями, мінерали групи пірохлору є досить розповсюдженими у досліджуваних зразках карбонатитів, а також Nb частково концентрується у мінералах титану. Водночас у фенітизованих породах дрібна вкрапленість колумбіту спостерігається лише у матриці ільменіту і, можливо, не пов'язана із процесами метасоматичних перетворень. Тобто в процесі фенітизації ендербітів Nb залишався

малорухомих. Попередньо ми пояснювали це ранньою кристалізацією мінералів групи пірохлору, ще до відділення розчинів фенітизації від карбонатитового розплаву. Складна зональність і мінливість хімічного складу пірохлору із жильних карбонатитів (Kryvdik, Sharygin, Dubyna et al., 2018; Sorohtina, Kryvdik, 2008) також вказують на тривалий процес їх росту і опосередковано підтверджують такий висновок.

Попередні геохімічні дані вказують, що рівень концентрації *REE* у жильних карбонатитах с. Хлібодарівка зіставний із таким у сьовітах Чернігівського масиву. Така сама концентрація цих елементів спостерігається і у незмінених (не піддалися постмагматичним змінам) карбонатитах інших комплексів. Як засвідчують отримані мінералогічні дані, основним концентратором в обох типах порід є монацит-(Ce), за відсутності *F-REE*-карбонатів. Водночас система дуже дрібних тріщин серед вмісних порід, виповнених егірином (рідше лужним амфіболом), кальцитом, хлоранітом та альбітом, які ми розглядаємо як дрібні канали міграції лужних флюїдів і розчинених летких компонентів, також містить різноманітну рідкіснометалеву мінералізацію. Наявність її у віддалених від карбонатитових жил прожилках свідчить, що принаймні частина *REE* концентрувалась у флюїдах, що зумовили фенітизацію, і могла мігрувати на значну відстань. Інша частина *REE*, яка перебувала у водному флюїді, як легкорозчинні (F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) комплекси, через збагачення карбонатитового розплаву Р, акумульована монацитом, оскільки Р дестабілізує легкорозчинні і утворює нерозчинні фосфати *REE* (Migdisov, Williams-Jones, Wagner, 2009). Водночас поява апатиту, переважно у приконтактних частинах жил, який не містить значної концентрації *REE*, зумовлена збільшенням активності SiO_2 , за рахунок її виносу із фенітизованих ділянок. У деяких карбонатитових масивах може спостерігатись заміщення ранніх *REE*-вмісних мінералів (бурбанкит, *F-REE*-карбонати) постмагматичними мінералами, зокрема монацитом (Andersen, 1986; Moore, Chakhmouradian, Mariano et al., 2015), як, наприклад, заміщення апатиту монацитом у рьодбергітах із комплексу Фен (*Fen Complex*)

(Marien, Dijkstra, Wilkins, 2018), де він також є основним концентратором *REE*. За нашими даними, ознак такого заміщення не вивлено, проте можливість таких процесів не виключена і потребує подальших досліджень.

Висновки. Мінералогічні дослідження карбонатитових жил біля с. Хлібодарівка, разом із попередніми геохімічними та ізотопно-геохімічними даними, однозначно засвідчують, що ці жили є результатом розкристалізації карбонатитового пересиченого лугами розплаву. Підйом такого розплаву у верхні горизонти кори і його дегазація спричинили відділення лужної флюїдної фази, що реакційно взаємодіяла із ендербітами, спричиняючи появу фенітових ореолів як навколо карбонатитових жил, так і формуючи "сітку" тонких фенітових прожилків на продовженні ослаблених зон. Значна потужність фенітових ореолів, порівняно із карбонатитовими жилами; поширені процеси альбітизації порід та кристалізація лужних фемічних мінералів у карбонатитових жилах і екзоконтактних фенітах свідчать, що вихідний карбонатитовий розплав містив значну кількість Na і летких компонентів (H_2O , F, CO_2 , можливо, Cl), а також мав більш залізистий склад унаслідок наявності сидеритового або анкеритового компонентів (в розплаві). У результаті дисоціації первинних карбонатів залізо, як і луги, переходило у флюїдну фазу і концентрувалось в егірині та лужних амфіболах. Фенітизація вмісних порід могла відбуватись у декілька етапів. На початковому етапі відділялись флюїди, збагачені лугами, переважно Na, F і, можливо, Cl, тоді як пізні були збіднені Na, F, але збагачені Fe, що існували у більш окиснених умовах. Питання про те чи фенітизація вмісних ендербітів передувала, чи була одночасною із проникненням карбонатитового розплаву, потребує подальших досліджень.

Міграція генетично пов'язаних із карбонатитами флюїдів у породи зумовила і перерозподіл мікроелементів. Найінтенсивніше із карбонатитів виносились Ba, Th, частково *LREE*, тоді як Sr, Nb і значна частка *REE* залишились малорухомими унаслідок ранньої кристалізації їх мінералів-концентраторів і незначного впливу аутометасоматичних перетворень. Можливо, незначна потужність

карбонатитових жил та інтенсивна взаємодія глибинних і корових флюїдів спричинює збагачення ^{18}O за глибинних значень $\delta^{13}\text{C}$.

Попри те, що натепер із карбонатитами с. Хлібодарівка не виявлено рудних концентрацій рідкіснометалевого зруденіння, наявність карбонатитових жил в асоціації із фенітовими ореолами є важливим індикатором

перспективності цього району на знахідки такої мінералізації. Із потужнішими тілами карбонатитів або ділянок, які піддавались інтенсивнішим метасоматичним перетворенням під впливом пов'язаних із карбонатитовими розплавами флюїдів, концентрації REE та інших рідкісних металів можуть зростати до економічно обґрунтованого рівня.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Andersen, T. (1986), *Mineral. Mag.*, Vol. 50, Iss. 357, pp. 503-509. <https://doi.org/10.1180/minmag.1986.050.357.13>
- Bühn, B. and Rankin, A. (1999), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 63, Iss. 22, pp. 3781-3797. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00180-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00180-5)
- de Moor, M.J., Fischer, T.P., King, P.L., Botcharnikov, R.E., Hervig, R.L., Hilton, D.R., Barry, P.H., Mangasini, F. and Ramirez, C. (2013), *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol. 361, pp. 379-390. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.006>
- Deines, P. (1989), *Stable isotope variations in carbonatites*, in Bell, K. (ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*, Unwin Hyman, London, pp. 301-359.
- Drüppel, K., Hoefs, J. and Okrusch, M. (2005), *J. Petrol.*, Vol. 46, Iss. 2, pp. 377-406. <https://doi.org/10.1093/petrology/egh081>
- Dubyna, O.V. (2018), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 40, No. 1, Kyiv, pp. 53-78 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.01.053>
- [Дубина, О.В. (2018), *Мінерал. журн.* **40**, № 1. С. 53—78.]
- Eckermann, H. von (1948), *The alkaline district of Alnö Island, Sver. Geol. Unders. Serie Ca 36*, pp. 1-166.
- Glevasskyi, E.B. and Kryvdik, S.G. (1981), *Precambrian carbonatite complex of the Azov region*, Nauk. dumka, Kyiv, 227 p. [in Russian].
- [Глевасский, Е.Б., Кривдик, С.Г. (1981), *Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья*. Киев: Наук. думка, 227 с.]
- Guzmics, T., Mitchell, R.H., Szabo, C., Berkesi, M., Milke, R. and Abart, R. (2011), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 161, pp. 177-196. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0525-z>
- Guzmics, T., Mitchell, R.H., Szabó, C.S., Berkesi, M., Milke, R. and Ratter, K. (2012), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 164, pp. 101-122. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0728-6>
- Guzmics, T., Zajacz, Z., Mitchell, R.H., Szabo, C. and Walle, M. (2015), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 169, pp. 1-17. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-014-1093-4>
- Haas, J.R., Shock, E.L. and Sassani, D.C. (1995), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 59, Iss. 21, pp. 4329-4350. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00314-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00314-P)
- Keller, J. and Hoefs, J. (1995), in Bell, K. and Keller, J. (eds), *Carbonatite Volcanism: Oldoinyo Lengai and the Petrogenesis of Natrocarbonatites*, Springer, pp. 113-123. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79182-6_9
- Keppler, H. (2003), *Amer. Mineral.*, Vol. 88 (11), pp. 1822-1824. <https://doi.org/10.2138/am-2003-11-1224>
- Kryvdik, S.G. and Morgun, V.G. (2010), *Geochemistry and Ore Formation*, Vol. 28, Kyiv, pp. 16-25 [in Ukrainian].
- [Кривдик, С.Г., Моргун, В.Г. (2010), *Геохімія та рудоутворення*. Вип. 28. С. 16—25.]
- Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, 408 p. [in Russian].
- [Кривдик, С.Г., Ткачук, В.И. (1990), *Петрология щелочных пород Украинского щита*. Киев: Наук. думка. 408 с.]
- Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Dubyna, O.V., Morgun, V.G. and Tomurko, L.L. (2018), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 40, No. 3, Kyiv, pp. 39-64 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.039>
- [Кривдик, С.Г., Шаригін, В.В., Дубина, О.В., Моргун, В.Г., Томурко, Л.Л. (2018), *Мінерал. журн.*, **40**, № 3. С. 39—64.]
- Kryvdik, S.G., Zagnitko, V.N. and Lugovaya, I.P. (1997), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 19, No. 6, Kyiv, pp. 28-42 [in Russian].
- [Кривдик, С.Г., Загнитко, В.Н., Луговая, И.П. (1997), *Мінерал. журн.* **19**, № 6. С. 28—42.]
- Kryvdik, S.G., Morgun, V.G. and Dubyna, O.V. (2012), *Geochemistry and Ore Formation*, Vol. 31-32, Kyiv, pp. 4-11 [in Ukrainian].
- [Кривдик, С.Г., Моргун, В.Г., Дубина, О.В. (2012), *Геохімія та рудоутворення*. Вип. 31—32. С. 4—11.]
- Kyser, T.K. (1986), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, in: Valley, J.W. (ed.), *Mineral. Soc. of America, Revs in Mineral.*, Vol. 16, pp. 141-164. <https://doi.org/10.1515/9781501508936-010>

- Le Bas, M. (2008), *Canad. Mineral.*, Vol. 46 (4), pp. 915-932. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.915>
- Le Maitre, R.W. (2002), *Igneous rocks a Classification and Glossary of Terms Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Sub-Commission on the Systematics of Igneous Rocks*, Cambridge Univ. Press, 236 p. <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511535581>
- Lee, W.-J. and Wyllie, P.J. (1998), *J. Petrol.*, Vol. 39, Iss. 11-12, pp. 2005-2013. <https://doi.org/10.1093/ptetroj/39.11-12.2005>
- Lee, W.-J. and Wyllie, P.J. (1998), *J. Petrol.*, Vol. 39, Iss. 3, pp. 495-517. <https://doi.org/10.1093/ptetroj/39.3.495>
- Liu, S., Fan, H.-R., Yang, K.-F., Hu, F.-F., Rusk, B., Liu, X., Li, X.-C., Yang, Z.-F., Wang, Q.-W. and Wang, K.-Y. (2018), *Ore Geol. Revs.*, Vol. 94, pp. 290-309. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.006>
- Marien, C., Dijkstra, A.H. and Wilkins, C. (2018), *Mineral. Mag.*, Vol. 82, pp. 115-131. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.070>
- Martin, L.H.J., Schmidt, M.W., Mattsson, H.B. and Günther, D. (2013), *J. Petrol.*, Vol. 54, Iss. 11, pp. 2301-2338. <https://doi.org/10.1093/ptetrology/egt048>
- Matviychuk, M.V. (2002), *Geochemistry of rare metal ores in Precambrian alkaline rocks and carbonatites of the Azov Block of the Ukrainian Shield*, Abstract of diss. candidate geol. of sci., Kyiv, 20 p. [in Ukrainian].
- [Матвійчук, М.В. (2002), *Геохімія рідкіснометалевого рудоутворення в докембрійських лужних породах та карбонатитах Приазовського блоку Українського щита*: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 20 с.]
- Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E. and Wagner, T. (2009), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 73, pp. 7087-7109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.023>
- Moore, M., Chakhmouradian, A.R., Mariano, A.N. and Sidhu, R. (2015), *Ore Geol. Rev.*, Vol. 64, pp. 499-521. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.015>
- Nelson, D.R., Chivas, A.R., Chappell, B.W. and McCulloch, M.T. (1988), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 52, pp. 1-17.
- Rubie, D.C. and Gunter, W.D. (1983), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 82, pp. 165-175. <https://doi.org/10.1007/BF01166611>
- Sharygin, V.V., Kryvdik, S.G., Karmanov, N.S. and Nigmatulina, E.N. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 4, Kyiv, pp. 77-94 [in Russian]. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Mineral_2014_36_4_7
- [Шарыгин, В.В., Кривдик, С.Г., Карманов, Н.С., Нигматулина, Е.Н. (2014), *Мінерал. журн.* **36**, № 4. С. 77—94.]
- Sorohtina, N.V. and Kryvdik, S.G. (2008), *Materials of XXV All-Russia seminar with the participation of the CIS countries*, Saint Petersburg, May 23-26, 2008, pp. 147-149 [in Russian].
- [Сорохтина, Н.В., Кривдик, С.Г. (2008), *Материалы XXV Всерос. сем. с участием стран СНГ*, (Санкт-Петербург, 23—26 мая, 2008). С. 147—149.]
- Taylor, H.P., Frechen, J.J. and Degens, E.T. (1967), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 31, Iss. 3, pp. 407-430. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90051-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90051-8)
- Veksler, I.V., Dorfman, A.M., Dulski, P., Kamenetsky, V.S., Danyushevsky, L.V., Jeffries, T. and Dingwell, D.B. (2012), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 79, pp. 20-40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.035>
- Veksler, I.V., Petibon, C., Jenner, G.A., Dorfman, A.M. and Dingwell, D.B. (1998), *J. Petrol.*, Vol. 39, Iss. 11-12, pp. 2095-2104. <https://doi.org/10.1093/ptetroj/39.11-12.2095>
- Williams-Jones, A. and Palmer, D. (2002), *Chem. Geol.*, Vol. 185, pp. 283-301. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00409-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00409-0)
- Williams-Jones, A., Migdisov, A.A. and Samson, I. (2012), *Elements*, Vol. 8, pp. 355-360. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.355>
- Zagnitko, V.N. and Lugovaya, I.P. (1989), *Isotopic geochemistry of carbonate and ferruginous-siliceous rocks of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, 316 p. [in Russian].
- [Загнитко, В.Н., Луговая, И.П. (1989), *Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита*. Киев: Наук. думка, 316 с.]
- Zaitsev, A.N. and Keller, J. (2006), *Lithos*, Vol. 91, pp. 191-207. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.018>

Received 04.08.2023

O.V. Dubyna,^{1, 2} DrSc (Geology), Associate Professor

E-mail: dubyna_a@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

S.G. Kryvdik,¹ DrSc (Geology and Mineralogy), Prof.

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

O.A. Vyshnevskiy,¹ PhD (Geology and Mineralogy), Senior Research Fellow

E-mail: vyshnevskyy@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-7206-2185>

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

² Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology

90, Vasylkivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022

MINERALOGY AND PETROLOGY OF CARBONATITES AND FENITES FROM KHLIBODARIVKA OCCURRENCE

The data of mineralogical studies of carbonatite veins and exocontact fenites in the open pit near the Khlিবodarivka occurrence (Donetsk region, Volnovaha district) are presented. The thickness of carbonatite veins is negligible, rarely exceeding 30 cm, and are mainly composed of calcite, alkaline amphibole and albite are the most common silicate minerals. Accessory minerals are more often represented by monazite, apatite, columbite, minerals of pyrochlore group, zircon, and opaque (ilmenite, rutile, magnetite, sulfides). In addition to the above-mentioned minerals, except for the minerals of pyrochlore group, chlorannite, aegyrine, REE-carbonates, baryte, allanite-(Ce), REE-apatite were found in the fenite haloes and veinlets. The reactionary interaction of the carbonatite melt enriched in alkalis and volatiles with the hosted enderbites caused the appearance of fenite halos both around the veins of carbonatites and the thin "net" of veinlets without a visible connection with carbonatites. The significant thickness of the fenite halos (usually twice as much in comparison to the thickness of the carbonatite veins), albitization of the surrounding rocks and saturation of the alkaline femic minerals of the carbonatite veins and fenites indicate that the initial carbonatite melt contained a significant amount of Na and volatile components (H₂O, F, CO₂, possibly Cl), and also had a more ferruginous composition of carbonates due to the presence of siderite or ankerite components (in the melt). As a result of the dissociation of primary carbonates, iron, as well as alkalis, was concentrated in the fluid phase and subsequently included in aegirine and alkaline amphiboles. The fenitization of host rocks took place in several stages. At the initial stage, the alkali-enriched fluids, mainly Na, F, and possibly Cl, were separated, while the later ones fluids were Fe-enriched and existing in more oxidized conditions. The fluids genetically related to carbonatites were penetrating into the host rocks caused the redistribution of trace elements. Barium, Th, and partly LREE were carried out from carbonatites most intensively, while Sr, Nb and a significant part of REE remained immobile due to the early crystallization of their host minerals and lack of subsequent autometasomatic alteration. Geochemistry of carbonatite veins (high content of incompatible elements such as Sr (117777 ppm), increased REE (1624 ppm), elevated Nb, chondrite-normalized pattern of REE, high (La/Yb)_{cn} = 24.7 and absence of negative Eu anomaly (Eu* = 1.03) and endogenous ratios of isotopes of Sr (0.703), C and , partially, O) testify to their magmatic origin. It is possible that the insignificant thickness of the carbonatite veins and the intensive interaction of juvenile fluids with the host granitoids and meteoric fluids caused the enrichment of carbonatites with ¹⁸O (δ¹⁸O 8.4÷20), but with the preservation of primary δ¹³C (−8 ÷ −6.5). Currently, the increased concentrations of rare metals were not found in carbonatites of the Khlিবodarivka village. However, the presence of carbonatite veins in association with fenite halo, spatial connection to the Oktyabrsky massif of alkaline rocks, as well as numerous fenite occurrences in this area, increase the prospects of this area for such mineralization.

Keywords: carbonatites, alkaline rocks, minerals, Ukrainian Shield.