МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.019
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. Кривдік [1], д-р геол.-мін. наук, проф.
E-mail: kryvdik@ukr.net; https://orcid.org/0000-0002-8356-1115
[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

ГЕТЦЕНІТ ІЗ НЕФЕЛІНОВИХ СІЄНІТІВ ПОКРОВО-КИРІЇВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

Нефелінові сієніти Покрово-Кириївського масиву, розташованого в зоні зчленування Дніпровсько-Донецької западини і Приазовського блоку Українського щита, містять широкий спектр рідкіснометалевої мінералізації, серед яких гетценіт є найпоширенішим. Серед нефелінових сієнітів за мінералогічними особливостями виділяють маліньїти (меланократові, ранні) і ювіти (лейкократові, пізні). Гетценіт досліджено в обох різновидах, де він утворює ідіоморфні або гіпідіморфні кристали із пойкілітовою будовою, переважно через округлі включення нефеліну. Серед інших мінералів, що спостерігаються в асоціації, наявні калішпат, аніт, егірин (± лужний амфібол), титаніт, стронціаніт ± содаліт ± канкриніт ± Sr-апатит ± кальцит ± натроліт ± REE-карбонати. У маліньїтах гетценіт має плямисту будову, обумовлену наявністю, переважно у центральних частинах, метасоматично змінених ділянок, що мають понижений вміст Ca, Na, Sr і F, та підвищений — Si, відносно зовнішніх частин кристалів. Порівняно із ювітами, гетценіт маліньїтів збагаченіший на Zr, Nb і REE, за незначного вмісту Y в обох типах нефелінових сієнітів. Примітною особливістю гетценіту є підвищений вміст Sr (до 3 % SrO) за низького — Nb (частіше до 1,3 % Nb_2O_5) і REE (частіше до 2,4, рідше до 5,6 % REE_2O_3). Поява гетценіту в нефелінових сієнітах Покрово-Кириївського масиву пов'язується із кристалізаційною диференціацією магматичного розплаву на ранньому етапі за високої активності Na і флюїдної фази, багатої на леткі компоненти, особливо F. Більшість REE та HFSE на момент кристалізації гетценіту залишались у флюїдній фазі як розчинні галогенні комплекси, що утворювали власні мінерали вже на постмагматичному етапі. Підтвердженням цього є фіксація дрібних зерен флюоробритоліту-(Ce), стронціаніту і бурбанкіту в тріщинах спайності, а в міаролоподібних утвореннях — ешиніту-(Ce), мінералу групи пірохлору, бастнезиту, бурбанкіту тощо. Збагаченість гетценіту на Sr може пояснюватись ранньою кристалізацією із лужного силікатного розплаву, багатого на цей елемент, за відсутності кальцієвих породоутворювальних мінералів, або зовнішнім привнесенням CO_2-F-флюїду, багатого на Sr і REE, пов'язаного із карбонатитовим розплавом.

Ключові слова: *нефелінові сієніти, гетценіт, Український щит.*

Цитування: Дубина О.В., Кривдік С.Г. Гетценіт із нефелінових сієнітів Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна). *Мінерал. журн.* 2024. 46, № 2. С. 19—34. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.019

© 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/)

Вступ. Гетценіт — $NaCa_6Ti(Si_2O_7)_2OF_3$ — один із мінералів групи ринкіту, який виявлено у багатьох фельдшпатоїдних породах. Уперше гетценіт (*götzenite*) описано у роботі (Sahama, Hytönen, 1957) із нефеліниту гори Шареру (*Mt. Shareru*) ДР Конго як різновид, у якого практично відсутні домішки *REE* і Zr, але зафіксовано підвищений вміст Al, що вказувало на значну кількість домішок. У гетценіті із мелілітоліту вулкана Пьян ді Челлі (*Pian di Celli, Italy*) (Sharygin et al., 1996) фіксується типова для цього мінералу незначна кількість Zr і *REE*, що близька до його ідеальної формули. Щодо останньої, в різних джерелах пропонуються дещо відмінні її варіанти — $Ca_4NaCa_2Ti(Si_2O_7)_2(OF)F_3$ (Cámara, Sokolova, Hawthorne, 2011), або $Na_2Ca_5Ti(Si_2O_7)_2F_4$ (Christiansen, Johnsen, 2003; Giester, Pertlik, Ulrych, 2005).

Гетценіт у нефелінових сієнітах Покрово-Киріївського масиву вперше був описаний як кальцієвий ринкіт у роботах (Eliseev et al., 1965; Valter, Eremenko, 1963, 1965). Уперше як гетценіт він згадується у роботі (Sharygin et al., 1996), коротка інформація про нього наведена і в серії публікацій, присвячених мінералогії нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву (Kryvdik et al., 2017; Sharygin, Kryvdik, 2017, 2018), проте детально мінерал у них не розглядали, поза увагою залишилось і його петрогенетичне значення.

Нефелінові сієніти досить часто є поширеними представниками багатофазових масивів лужних силікатних порід, іноді в асоціації із карбонатитами, де вони, як правило, є найдиференційованішими різновидами порід. Кристалізація лужних розплавів за механізмом кристалізаційної диференціації призводить до суттєвого збагачення залишкових порцій силікатного (насичених SiO_2 трахітових, або ненасичених SiO_2 фонолітових) розплаву(ів) як лугами і леткими елементами, так і *LILE*, *HFSE*, *REE*, іноді до промислових концентрацій (Dostal, 2016; Marks, Markl, 2017). Одним із наслідків таких процесів є кристалізація титаносилікатів ринкітової і розенбушитової груп. Тому дослідження рідкіснометалевої мінералізації є важливим як з точки зору розуміння еволюції лужних силікатних розплавів, так і їхньої потенційної рудоносності.

Мета роботи — надати результати мінералогічного дослідження гетценіту із нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву, з'ясувати його взаємовідношення з головними, вторинними і акцесорними мінералами та виявити особливості його хімічного складу залежно від типу вмісних порід.

Методи дослідження. Основні висновки про форму і розміри гетценіту, хімічний склад та особливості ізоморфних заміщень ґрунтуються переважно на мікрозондових дослідженнях, виконаних у 2010—2012 рр. в Інституті геології і геофізики СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін. Ці дослідження супроводжувались петрографічним вивченням порід, результати якого детально описано у попередніх публікаціях (Kryvdik et al., 2017; Sharygin, Kryvdik, 2017, 2018). Хімічний склад гетценіту із нефелінових сієнітів визначено за допомогою сканувального електронного мікроскопа *MIRA* 3 *LMU* (*Tescan Ltd*), обладнаного системою мікроаналізу *INCA Energy* 450 *XMax*80 (*Oxford Instruments Ltd*), в Інституті геології і мінералогії ім. В.С. Соболєва СВ РАН (2010—2012). Умови аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра (*EDS* метод): прискорювальна напруга — 20 кВ, струм електронного пучка — 1,5 нА, час набору спектрів — 20 с. Для порівняння використано переважно прості хімічні сполуки та метали: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al), діопсид (Mg, Ca), альбіт (Na), ортоклаз (K), $Ca_2P_2O_7$ (P), BaF_2 (Ba, F), пірит (S), $CsRe_2Cl_6$ (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn тощо. Для кількісної оптимізації (нормування на струм зонда та калібрування спектрометра за енергією) використано металічний Co.

Геологічна будова. Лужні породи зони зчленування Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) і Приазовського мегаблоку Українського щита (УЩ) об'єднуються у покрово-киріївський комплекс, геологічна будова і асоціація порід якого детально описані у низці робіт (Eliseev et al., 1965; Buturlinov et al., 1973; Sheremet et al., 2015). Ці дослідники вважають, що комплекс займає досить велику площу, витягнутий більше, ніж на 80 км у субширотному простяганні і має ширину 5—6 км. Найбільші інтрузивні тіла виявлено в районі с. Кумачове Донецької обл., де на півночі і заході виділено два великих тіла ме-

ISSN 2519-2396. Mineral. Journ. (Ukraine). 2024. 46, No. 2

ланократових порід і центральне тіло нефелінових сієнітів, загальний розмір яких становить приблизно 1,8 × 1,2 км (рис. 1). Породи комплексу представлено ефузивними, експлозивними, субвулканічними, інтрузивними і гіпабісальними породами віком від 408 ± 20 до 326 ± 12 млн рр. За даними (Buturlinov et al., 1973), формування комплексу відбувалось у три головні етапи магматичної активізації, коли кристалізувались різні за складом породи. Геологічна будова масиву суттєво ускладнена інтенсивними тектонічними рухами з утворенням блокових структур.

Ранні породи представлені ультраосновними і основними меланократовими породами (верліти, піроксеніти, габро-піроксеніти і габро, брекчії хромітвмісних олівінітдунітів, слюдяних пікритів), що утворюють штокоподібні інтрузії. По тому утворились ефузивні і експлозивні лужні базальтоїди, трахіти і трахіліпарити, поширені на всій території, найбільше на заході. Протягом наступного етапу формувались інтрузії та ефузії лужних порід, що утворюють великі штокоподібні тіла ювітів, маліньїтів і фонолітоїдів. Достовірних контактів між піроксенітами, габро та нефеліновими сієнітами в масиві не виявлено. Вважають, що вони утворюють інтрузивні тіла, які не контактують одне з одним. Виходи маліньїтів на поверхні відомі на території с. Кумачове, де разом з базальтами вони виповнюють один із численних грабенів, витягнутий у субширотному напрямку. Ювіти менш поширені й спостерігаються серед маліньїтів. Припускається, що нефелінові сієніти утворюють у південній частині структури велике штокоподібне тіло. Час формування фонолітових порід точно не з'ясовано, але через наявність у них ксенолітів маліньїтів, псевдолейцитових порфіритів, піроксенітів вони, очевидно, є молодшими.

Коротка петрографічна характеристика. Маліньїти (меланократові) і ювіти (лейкократові) за хімічним складом (вмістом SiO_2) належать до порід основного складу. Тут ми обмежимось лише загальними петрографічними особливостями нефелінових сієнітів, оскільки детальний опис і мінералогічні характеристики цих порід наведено в роботах

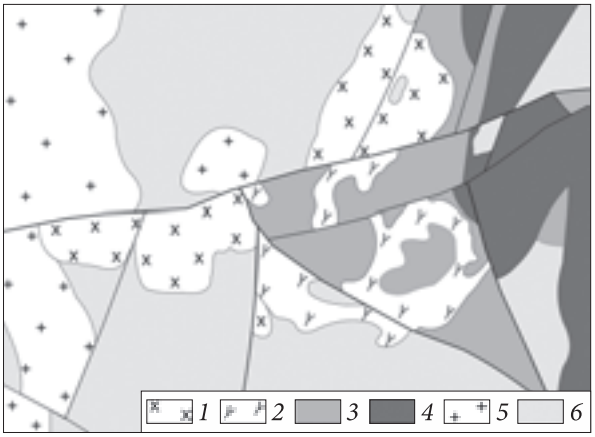

Рис. 1. Схема геологічної будови ділянки поширення порід Покрово-Киріївського масиву біля с. Кумачове (за даними Приазовської КГЕ): *1* — сублужні габроїди; *2* — нефелінові сієніти; *3* — осадові відклади девону; *4* — осадові відклади карбону; *5* — гранітоїди протерозойські; *6* — гранодіорити архейські

Fig. 1. The geological schem of the Pokrovo-Kyriyivo massif near Kumachove village (by data of the Priazovska Geological Expedition). *Legends*: *1* — subalkaline gabbroids; *2* — nepheline syenites; *3* — Devonian sediments; *4* — Carboniferous sediments; *5* — Proterozoic granitoids; *6* — Archean granodiorites

(Tsarovskyi, 1964; Eliseev et al., 1965; Buturlinov, 1979; Kryvdik et al., 2016a, 2016b; Kryvdik et al., 2017; Sharygin, Kryvdik, 2017, 2018).

Маліньїти представлені дрібно-середньозернистими породами з вкрапленниками санідин-анортоклазу, нефеліну, содаліту, егірину і егірін-авгіту, лужного амфіболу і Mg-аніту. З акцесорних мінералів присутні сфен (титаніт), гетценіт, Ті-магнетит, мінерали груп апатиту (апатит, Sr-апатит, флюоркафіт?) і пірохлору, серій ешиніту і анкіліту, бурбанкіт, катаплеїт, циркон, бастнезит-(Ce), стронціаніт і флюорит. У породах широко розвинені вторинні мінерали, переважно по більших кристалах раннього нефеліну (змінений нефелін, канкриніт, натроліт), а по темноколірних мінералах розвиваються карбонати, флогопіт і гідрооксиди заліза. Найрозкристалізованіші різновиди мають пойкілітові структури, рідше спостерігаються плямисті текстури зі слідами флюїдальності.

Ювіти є поширенішими і представлені крупнокристалічними (до пегматоїдних) породами з пойкілітовою структурою. Характерні гломеропорфірові скупчення фемічних мінералів у великих зернах калішпату. Мі-

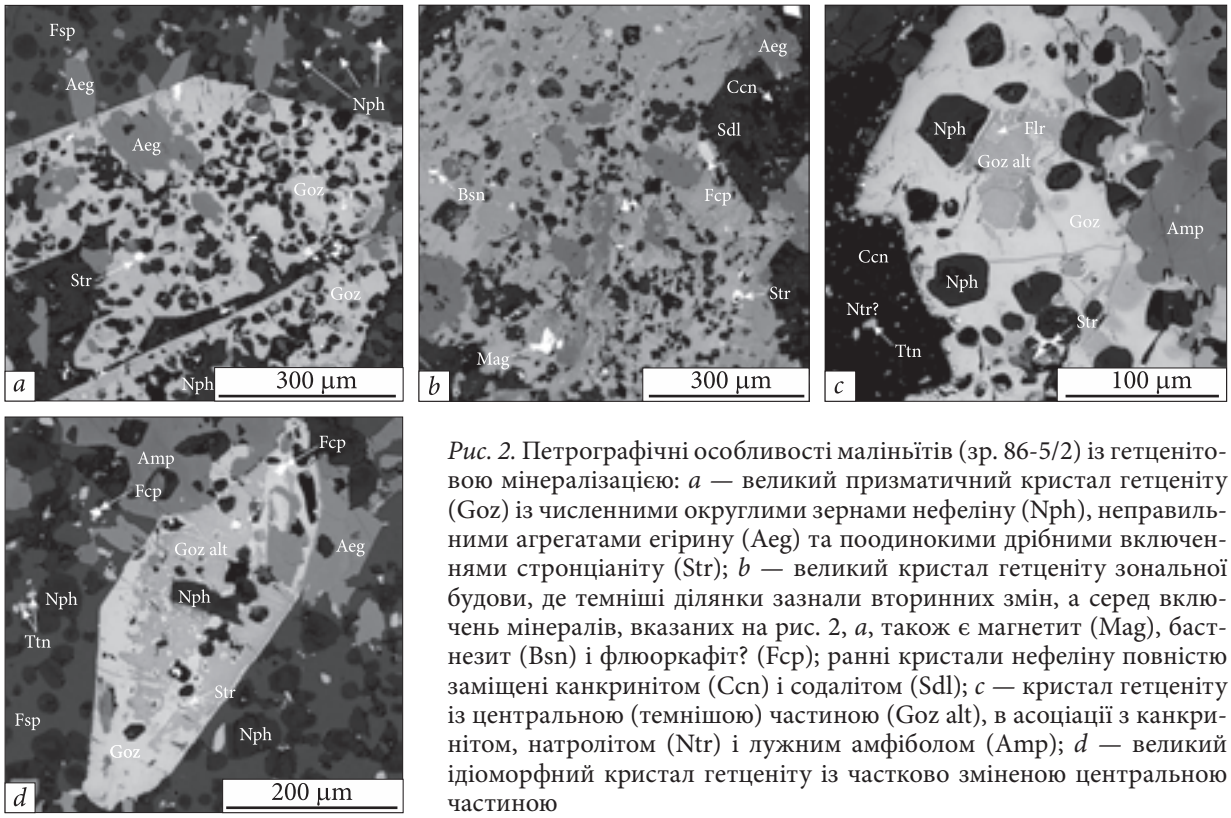

Рис. 2. Петрографічні особливості маліньїтів (зр. 86-5/2) із гетценітовою мінералізацією: *a* — великий призматичний кристал гетценіту (Goz) із численними округлими зернами нефеліну (Nph), неправильними агрегатами егірину (Aeg) та поодинокими дрібними включеннями стронціаніту (Str); *b* — великий кристал гетценіту зональної будови, де темніші ділянки зазнали вторинних змін, а серед включень мінералів, вказаних на рис. 2, *a*, також є магнетит (Mag), бастнезит (Bsn) і флюоркафіт? (Fcp); ранні кристали нефеліну повністю заміщені канкринітом (Ccn) і содалітом (Sdl); *c* — кристал гетценіту із центральною (темнішою) частиною (Goz alt), в асоціації з канкринітом, натролітом (Ntr) і лужним амфіболом (Amp); *d* — великий ідіоморфний кристал гетценіту із частково зміненою центральною частиною

Fig. 2. Petrography of malignite with götzenite (sm. 86-5/2): *a* — a coarse prismatic grains of götzenite (Goz) with nepheline (Nph) inclusions, irregular grains of aegirine (Aeg) and fine inclusions of strontianite (Str); *b* — aggregate of zoned grains of götzenite, where the secondary altered areas are darker. In addition to the inclusions of minerals shown in Fig. 2, *a*, magnetite (Mag), bastnaesite (Bsn) and fluorocaphite? (Fcp) are also present. The early nepheline grains are completely replaced by cancrinite (Ccn) and sodalite (Sdl); *c* — a götzenite with altered (darker) central part (Goz alt) in association with cancrinite, natrolite (Ntr) and alkaline amphibole (Amp); *d* — a coarse-grained euhedral götzenite with altered central part

неральний склад їх подібний до маліньїтів, відрізняються вони тільки структурними особливостями і співвідношенням головних породоутворювальних мінералів. Сумарний вміст темноколірних мінералів досягає 15—20 % за нерівномірного розподілу нефеліну і ортоклазу. Останній кількісно переважає (50—60 % частіше — до 35 %) над нефеліном.

Морфологія і хімічні особливості. У нефелінових сієнітах Покрово-Киріївського масиву вміст гетценіту становить перші відсотки, наближаючись до породоутворювальних кількостей. Він, імовірно, є головним мінералом-концентратором Ca, Ti, Na і F. Гетценіт виявлено і досліджено у обох різновидах нефелінових сієнітів масиву (фонолітоїди не досліджено через відсутність їх зразків у авторських колекціях).

Гетценіт у маліньїтах спостерігається дещо частіше (1—3 %), ніж у лейкократовіших ювітах. До того ж, гетценіт у цих породах суттєво відрізняється за формою виділення та будовою кристалів, розмір яких становить від часток міліметра до 1—3 мм. У маліньїтах гетценіт утворює доволі добре огранені кристали, які в шліфах найчастіше мають форму шестикутників із трьома парами паралельних граней. Інколи трапляються кристали із ромбоподібними обрисами (рис. 2). Іноді його кристали мають складну будову, обумовлену зрощенням пластинчастого гетценіту (шириною до 150 мкм) і нефеліну (рис. 3). Причину та механізм утворення такого чергування паралельних смуг нефеліну в гетценіті не з'ясовано. Припускається, що в досліджуваних породах пізній розплав фонолітового складу проникав уздовж поздовжніх тріщин (спайності, окремості) у вже закристалізовані зерна гетценіту. Принаймні раніше виділяли дві генерації нефеліну в ма-

ISSN 2519-2396. Mineral. Journ. (Ukraine). 2024. 46, No. 2

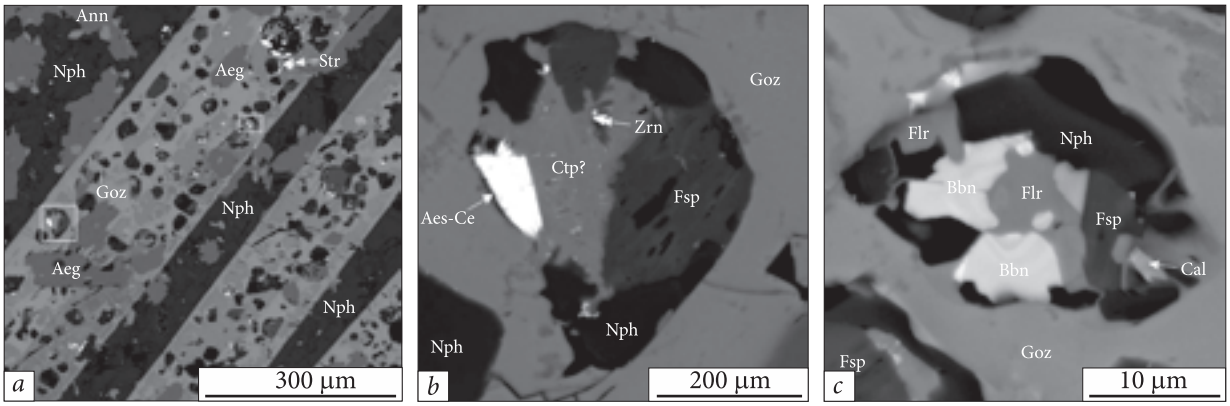

Рис. 3. Маліньїт (зр. 86-5/2): *a* — зростання видовжених кристалів гетценіту (Goz) із пластинчастим нефеліном (Nph); *b* — збільшений фрагмент рис. 3, *a* із "міаролоподібними" включеннями (розкристалізованим розплавом?), виповненим дрібними голчастими кристаликами ешиніту (Aes-Ce), катаплеїту (Ctp), циркону (Zrn), калішпату і нефеліну; *c* — таке саме міаролоподібне утворення в тому ж кристалі із дрібними зернами бурбанкіту (Bbn), флюориту (Flr), кальциту (Cal) і нефеліну

Fig. 3. Malignite (sm. 86-5/2): *a* — intergrowth of elongated poikilitic grains of götzenite (Goz) and thin plates of nepheline (Nph); *b* — the magnified part of the Fig. 3, *a*, where a "miarole-like" inclusion (crystallized melt?) is filled by needle-like grains of aeschynite (Aes-Ce), fine catapleite (Ctp), zircon (Zrn), feldspar and nepheline; *c* — similar miarole-like inclusion in the same grain that filled of burbankite (Bbn), fluorite (Flr), calcite (Cal) and nepheline

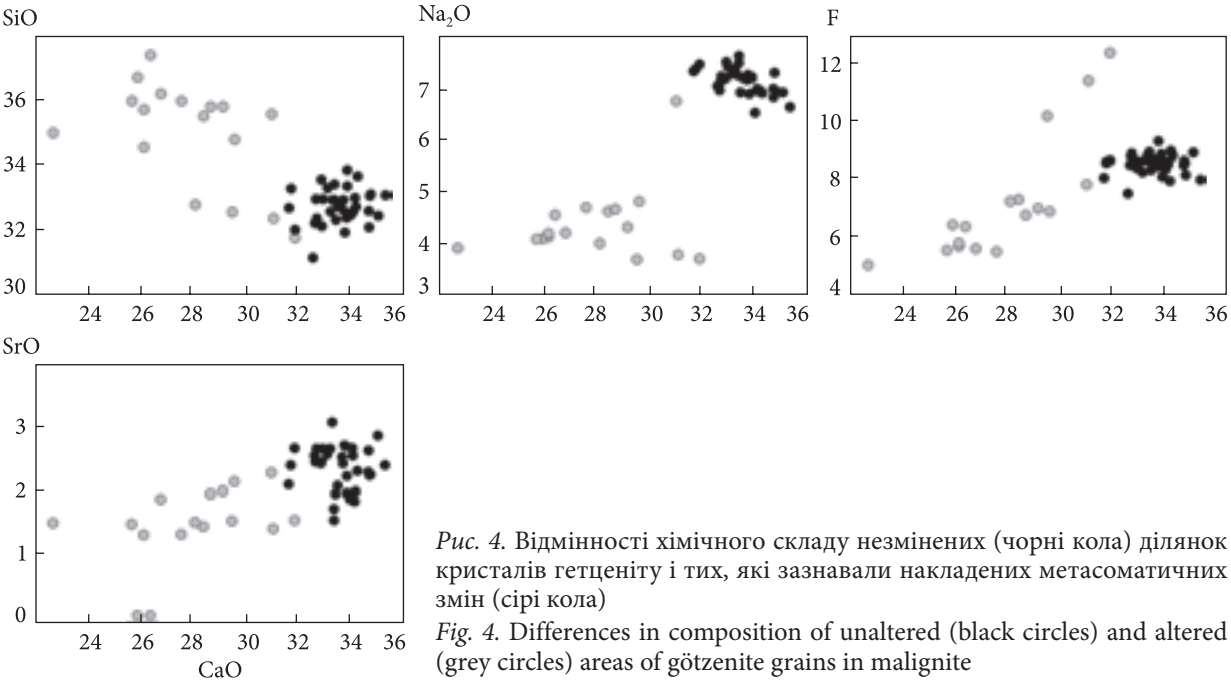

Рис. 4. Відмінності хімічного складу незмінених (чорні кола) ділянок кристалів гетценіту і тих, які зазнавали накладених метасоматичних змін (сірі кола)

Fig. 4. Differences in composition of unaltered (black circles) and altered (grey circles) areas of götzenite grains in malignite

ліньїтах: 1) рання, пойкілітові включення практично у всіх породоутворювальних мінералах (калішпаті, флогопіті, амфіболі, рідше піроксені) і гетценіті зокрема; 2) пізня, в "міаролоподібних" включеннях у гетценіті (Sharygin, Kryvdik, 2017). Можливо, існує ще одна генерація нефеліну, сингенетична з міароловою, яка утворює зазначені смуги та клиновидні включення в гетценіті.

"Пойкілітові" кристали гетценіту спостерігаються серед основної маси пойкілітового калішпату, дрібніших егірину і лужного амфіболу. Іноді вони контактують, або оточують ромбоподібні кристали содаліту із псевдоморфозами канкриніту і натроліту. Серед включень, окрім нефеліну, іноді спостерігається егірин, досить часто фіксуються дрібні неправильної форми або ізометричні вклю-

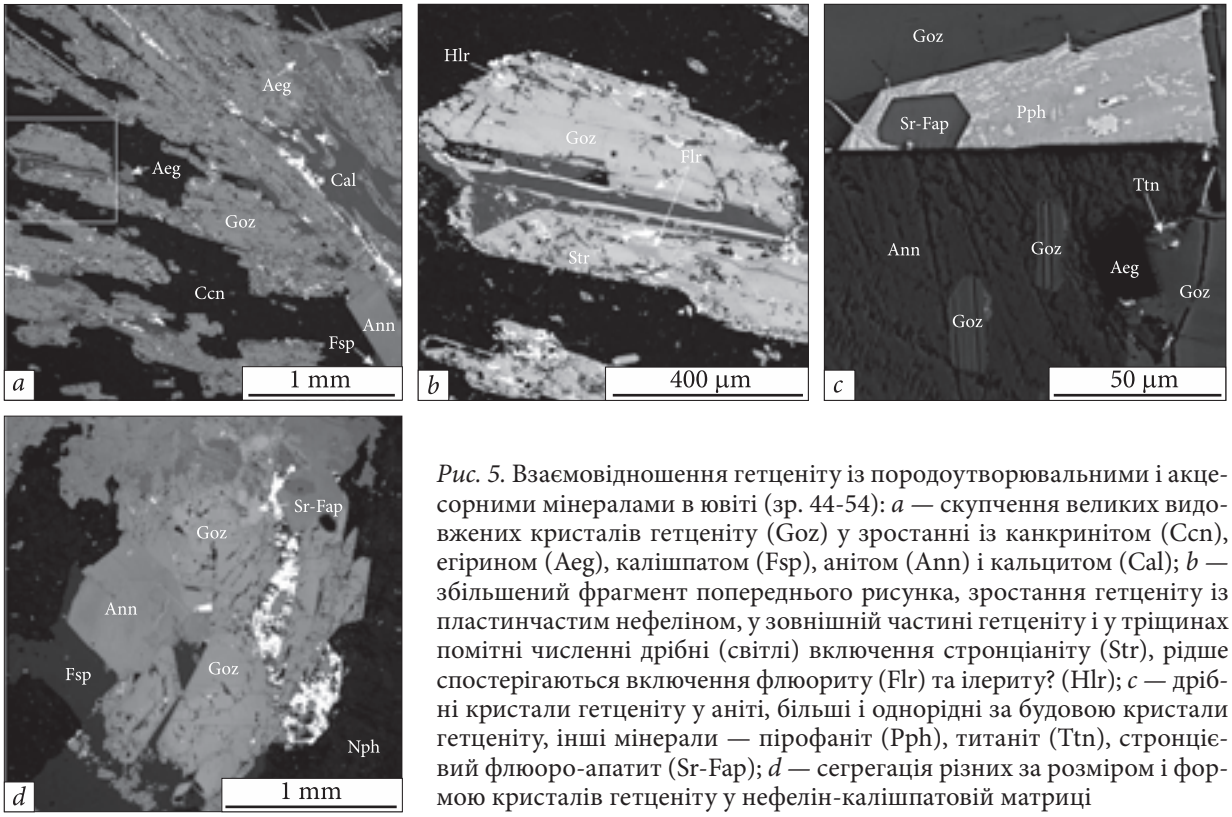

Рис. 5. Взаємовідношення гетценіту із породоутворювальними і акцесорними мінералами в ювіті (зр. 44-54): *a* — скупчення великих видовжених кристалів гетценіту (Goz) у зростанні із канкринітом (Ccn), егірином (Aeg), калішпатом (Fsp), анітом (Ann) і кальцитом (Cal); *b* — збільшений фрагмент попереднього рисунка, зростання гетценіту із пластинчастим нефеліном, у зовнішній частині гетценіту і у тріщинах помітні численні дрібні (світлі) включення стронціаніту (Str), рідше спостерігаються включення флюориту (Flr) та ілериту? (Hlr); *c* — дрібні кристали гетценіту у аніті, більші і однорідні за будовою кристали гетценіту, інші мінерали — пірофаніт (Pph), титаніт (Ttn), стронцієвий флюоро-апатит (Sr-Fap); *d* — сегрегація різних за розміром і формою кристалів гетценіту у нефелін-калішпатовій матриці

Fig. 5. Relationship of götzenite with rock-forming and accessory minerals of juvite (sample 44-54): *a* — accumulation of coars elongated grains of götzenite (Goz) in association with cancrinite (Ccn), aegirine (Aeg), feldspar (Fsp), annite (Ann) and calcite (Cal); *b* — a magnified parth of the previous figure with the intergrowth of götzenite and plates of nepheline. The fine numerous (light) inclusions of strontianite (Str) are widespread in the outer part and in the cracks of the götzenite, less frequent is inclusions of fluorite (Flr) and hilairite? (Hlr); *c* — a fine zoned (or intergrowth with nepheline?) grains of götzenite in annite and coarse homogeneous grains of götzenite, other minerals — pyrophanite (Pph), titanite (Ttn), strontium fluorapatite (Sr-Fap); *d* — aggregate of götzenite grains of different sizes and shapes in nepheline-feldspar matrix

чення стронціаніту (або зростання стронціаніту і бурбанкіту ± мінерал групи пірохлору ± *REE*-карбонати), рідше — флюоркафіту [1], бастнезиту-(La) або -(Ce), титаномагнетиту. Також у деяких зернах гетценіту іноді фіксуються близькі до ізометричних міаролоподібні утворення (до 70 μм у діаметрі), виповнені різними мінералами (рис. 3). Особливістю гетценіту із маліньїтів, на відміну від його кристалів у ювітах, є наявність темних ділянок, частіше приурочених до центральних частин кристалів, утворення яких відбулось унаслідок накладених метасоматичних змін (рис. 2). Різні відтінки кристалів у відбитих електронах спричинені варіаціями вмісту головних елементів — Ca, Na, Si, F (рис. 4), менш проявлені вони для Sr, Ti і Zr.

Внутрішні частини таких кристалів мають понижений вміст Ca (22,6—32 % CaO), Na (3,7—6,7 % Na_2O), F (5—10 %) і Sr (0—2,2 % SrO), за підвищеного Si (31,7—37,4 % SiO_2), відносно їхніх зовнішніх ділянок. Менш помітно проявлено зменшення вмісту Nb (0,8—1,3 % Nb_2O_5), тоді як метасоматичні зміни центральних ділянок не позначаються на вмісті Zr (3,7—6,7 % ZrO_2) і *REE* (0—5,1 % REE_2O_3). Можливо, наслідком таких метасоматичних змін є часткова фіксація звільнених у цьому процесі елементів, у включеннях стронціаніту і вторинному натроліті. Ознаки лужного метасоматозу є поширеними та

[1] У роботі (Sharygin, Kryvdik, 2017) використано термін Sr-апатит. У цій роботі застосовуємо термін флюоркафіт, попри низький вміст REE_2O_3 і відсутність Na_2O, щоб підкреслити високий вміст Sr в мінералі (~1 pfu) та виділення його з-поміж інших мінералів групи апатиту (апатит, Sr-апатит), наявних у досліджуваних породах.

Таблиця 1. **Результати мікрозондового аналізу гетценіту з маліньїту (зр. 86-5/2)**
Table 1. **Representative microprobe analyses of götzenite from malignite (sample 86-5/2)**

Component	I					II							III				IV	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	mid	*cor*	*rim*	*rim*	*cor, alt*	*cor*	*cor*	*cor*	*cor*	*rim, alt*	*m*	*m, alt*	*cor*	*rim*	*mid*	*rim*	*mid*	*rim*
SiO_2	32.49	32.72	32.48	32.44	31.67	32.19	32.23	32.58	32.38	29.33	32.40	33.57	32.38	32.35	32.73	32.41	32.66	32.46
TiO_2	10.15	9.70	10.52	10.72	9.89	9.49	9.47	9.48	9.65	10.99	9.21	12.04	9.70	10.34	10.23	10.34	9.71	9.83
Al_2O_3	—	—	—	—	0.26	—	—	—	—	0.37	0.0	0.21	—	—	—	—	—	—
FeO	0.40	0.70	0.44	0.25	0.39	0.58	0.59	0.66	0.55	0.52	0.48	0.42	0.36	0.31	0.39	0.41	0.49	0.36
MnO	0.69	0.76	0.55	0.60	0.76	0.58	0.64	0.69	0.54	0.36	0.61	0.35	0.68	0.64	0.61	0.43	0.66	0.66
CaO	34.40	33.64	34.46	35.11	31.98	32.23	33.40	33.11	33.07	29.57	32.75	23.77	33.89	34.80	34.50	34.60	33.76	33.73
SrO	2.63	1.82	1.88	2.80	1.74	2.56	2.79	2.48	2.52	1.75	2.40	1.80	2.54	2.70	2.30	2.09	2.57	2.38
Na_2O	6.99	7.27	6.84	6.89	3.47	7.60	7.10	7.44	7.18	4.07	7.60	2.97	7.31	7.06	7.21	7.26	7.18	7.13
K_2O	—	—	—	—	0.18	—	—	—	—	0.13	—	0.18	—	—	—	—	—	—
Y_2O_3	0.03	—	—	0.09	—	0.24	0.08	0.23	0.38	0.29	0.31	0.33	—	0.03	0.06	0.08	—	—
La_2O_3	0.36	0.26	0.52	0.54	0.73	0.59	0.44	0.47	0.87	1.16	0.46	1.36	0.75	0.53	0.70	0.59	0.69	0.25
Ce_2O_3	0.56	0.49	0.61	0.81	0.84	1.16	0.68	0.80	1.45	2.16	0.94	2.67	1.00	0.76	0.94	0.90	0.99	0.40
Nd_2O_3	0.11	0.18	0.18	0.23	0.27	0.42	0.24	0.30	0.53	0.71	0.41	0.90	0.25	0.18	0.22	0.20	0.24	0.19
ZrO_2	4.66	5.63	3.94	2.96	4.17	6.22	5.69	5.66	4.09	3.63	6.04	3.80	4.88	3.40	3.37	5.06	5.59	4.77
Nb_2O_5	1.01	1.05	1.12	1.27	1.18	0.89	0.92	0.87	0.93	1.12	0.93	0.98	0.84	1.21	1.01	1.01	1.10	0.78
F	8.56	8.29	8.31	8.37	10.87	7.73	7.93	8.11	8.40	8.94	8.07	5.25	8.30	8.27	8.37	7.96	8.32	8.28
Σ	103.05	102.49	101.85	103.09	98.40	102.47	102.19	102.87	102.54	95.11	102.61	90.63	102.88	102.59	102.65	103.34	103.46	101.22
–0.42F	3.60	3.49	3.50	3.52	4.58	3.25	3.34	3.41	3.54	3.76	3.40	2.21	3.49	3.48	3.52	3.35	3.50	3.49
Σ	99.45	99.00	98.35	99.57	93.82	99.22	98.85	99.45	99.00	91.34	99.21	88.42	99.39	99.11	99.13	99.99	99.96	97.73
Structural formula based on 4.00 Si																		
Si	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Ti	0.94	0.89	0.97	0.99	0.94	0.89	0.88	0.88	0.90	1.13	0.86	1.08	0.90	0.96	0.94	0.96	0.89	0.91
Zr	0.28	0.34	0.24	0.18	0.26	0.38	0.34	0.34	0.25	0.24	0.36	0.22	0.29	0.21	0.20	0.30	0.33	0.29
Nb	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.06	0.06	0.04
Ca	4.54	4.41	4.55	4.64	4.33	4.29	4.44	4.36	4.38	4.32	4.33	3.03	4.49	4.61	4.52	4.58	4.43	4.45
REE + Y	0.05	0.04	0.06	0.08	0.09	0.11	0.07	0.09	0.15	0.22	0.10	0.24	0.09	0.07	0.09	0.08	0.09	0.04
Al	—	—	—	—	0.04	—	—	—	—	0.06	—	0.03	—	—	—	—	—	—
Fe	0.04	0.07	0.05	0.03	0.04	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04
Mn	0.07	0.08	0.06	0.06	0.08	0.06	0.07	0.07	0.06	0.04	0.06	0.04	0.07	0.07	0.06	0.04	0.07	0.07
Sr	0.19	0.13	0.13	0.20	0.13	0.18	0.20	0.18	0.18	0.14	0.17	0.12	0.18	0.19	0.16	0.15	0.18	0.17
Na	1.67	1.72	1.63	1.65	0.85	1.83	1.71	1.77	1.72	1.08	1.82	0.69	1.75	1.69	1.71	1.74	1.71	1.70
K	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	0.02	—	0.03	—	—	—	—	—	—
F	3.33	3.21	3.24	3.26	4.34	3.04	3.11	3.15	3.28	3.86	3.15	1.98	3.24	3.23	3.24	3.11	3.22	3.23
Cations	11.83	11.74	11.75	11.89	10.84	11.86	11.83	11.79	11.74	11.38	11.81	9.57	11.86	11.90	11.78	11.95	11.81	11.71

Закінчення табл. 1
The end of Table 1

Component	V							VI							VII							
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
	cor	*cor*	*cor*	*cor*	*cor*	*mid*	*rim*	*cor*	*cor*	*cor*	*cor*	*rim*	*rim*	*rim*	—	—	—	—	*cor*	—	—	—
SiO_2	32.51	32.20	32.50	32.37	32.51	32.32	32.60	32.33	32.33	32.23	32.60	32.24	32.31	32.26	32.63	32.58	32.30	32.32	32.41	31.20	30.70	32.14
TiO_2	9.86	9.88	9.82	9.78	10.04	9.54	9.99	9.64	9.92	9.89	9.80	9.83	9.84	9.90	9.55	9.85	9.64	9.71	9.48	10.90	9.30	9.16
Al_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.42	2.37	1.50
FeO	0.52	0.44	0.48	0.42	0.48	0.52	0.46	0.53	0.38	0.44	0.39	0.33	0.46	0.28	0.42	0.38	0.63	0.35	0.55	0.86	0.56	0.48
MnO	0.78	0.75	0.77	0.99	0.87	0.70	0.76	0.81	0.78	0.84	0.80	0.61	0.77	0.57	0.40	0.83	0.75	0.23	0.56	0.82	0.60	0.60
CaO	34.06	33.41	33.48	33.64	33.43	33.46	33.44	33.34	35.19	34.11	33.65	34.86	34.05	34.88	32.50	34.74	32.63	32.21	32.55	32.10	32.90	34.20
SrO	2.04	2.60	2.67	2.09	2.02	2.50	2.59	2.74	2.78	2.51	2.45	2.07	2.57	2.47	2.48	2.04	2.27	2.48	2.43	1.30	1.45	3.80
Na_2O	6.68	6.99	7.18	7.16	7.26	6.79	7.57	7.20	7.58	7.43	7.10	7.07	6.93	7.13	7.46	7.06	7.54	7.32	6.89	6.47	6.10	6.36
K_2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.42	0.37	0.24
Y_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	0.09	0.04	—	—	0.08	0.51	0.0	0.03	0.80	0.42	—	—	—
La_2O_3	0.72	0.54	0.39	0.54	0.30	0.64	0.46	0.67	0.71	0.64	0.55	0.71	0.76	0.74	0.98	0.59	0.70	1.43	0.98	—	—	—
Ce_2O_3	0.90	0.82	0.79	0.73	0.50	0.87	0.66	0.92	0.75	0.82	0.83	1.19	1.19	1.12	1.79	0.57	1.09	2.58	1.81	—	—	—
Nd_2O_3	0.26	0.24	0.23	0.21	0.18	0.23	0.17	0.25	0.24	0.18	0.15	0.42	0.26	0.41	0.72	0.25	0.26	1.16	0.80	—	—	—
ZrO_2	4.03	6.40	6.19	5.09	5.08	4.46	5.10	2.29	3.10	3.66	4.10	2.95	4.32	2.64	4.21	4.15	5.65	2.67	4.21	1.00	2.22	2.90
Nb_2O_5	0.98	0.97	0.90	0.94	0.93	0.91	1.05	1.18	0.96	1.01	1.30	1.47	1.09	1.77	0.58	0.90	0.63	0.68	0.62	0.62	0.85	0.90
F	8.23	8.16	8.02	8.01	8.27	8.24	8.40	8.38	8.19	8.33	8.45	8.60	8.50	8.62	8.60	8.45	8.75	8.71	8.18	6.58	7.10	6.30
Σ	101.57	103.39	103.42	101.88	101.87	101.17	103.25	103.32	102.91	102.19	102.20	102.36	103.05	102.88	102.84	102.40	102.87	102.64	101.89	101.10	101.69	102.38
–0.42F	3.46	3.44	3.38	3.37	3.48	3.47	3.54	3.53	3.45	3.51	3.56	3.62	3.58	3.63	3.62	3.56	3.68	3.67	3.44	2.76	2.98	2.65
Σ	98.10	99.96	100.04	98.50	98.99	97.70	99.71	99.79	99.46	98.68	98.694	98.74	99.47	99.25	99.22	98.54	99.18	98.97	98.45	98.34*	98.71**	99.73***
Structural formula based on 4.00 Si																						
Si	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Ti	0.91	0.92	0.91	0.91	0.93	0.89	0.92	0.90	0.92	0.92	0.90	0.92	0.92	0.92	0.88	0.91	0.90	0.90	0.88	1.05	0.91	0.86
Zr	0.24	0.39	0.37	0.31	0.30	0.27	0.31	0.14	0.19	0.22	0.25	0.18	0.26	0.16	0.25	0.25	0.34	0.16	0.25	0.06	0.14	0.18
Nb	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.07	0.05	0.06	0.07	0.08	0.06	0.10	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05
Ca	4.49	4.45	4.42	4.45	4.41	4.44	4.40	4.42	4.67	4.54	4.42	4.63	4.52	4.63	4.27	4.57	4.33	4.27	4.30	4.41	4.59	4.56
REE + Y	0.08	0.07	0.06	0.07	0.04	0.08	0.06	0.09	0.08	0.08	0.07	0.11	0.10	0.11	0.19	0.06	0.09	0.29	0.19	—	—	—
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.37	0.36	0.22
Fe	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.05	0.03	0.04	0.04	0.07	0.04	0.06	0.09	0.06	0.05
Mn	0.08	0.08	0.08	0.10	0.09	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.06	0.08	0.06	0.04	0.09	0.08	0.02	0.06	0.09	0.07	0.06
Sr	0.15	0.19	0.19	0.15	0.14	0.18	0.18	0.20	0.20	0.18	0.17	0.15	0.18	0.18	0.18	0.15	0.16	0.18	0.17	0.10	0.11	0.27
Na	1.59	1.68	1.71	1.72	1.73	1.63	1.80	1.73	1.82	1.79	1.69	1.70	1.66	1.71	1.77	1.68	1.81	1.76	1.65	1.61	1.54	1.53
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	0.06	0.04
F	3.20	3.21	3.12	3.13	3.22	3.23	3.26	3.28	3.20	3.27	3.28	3.37	3.33	3.38	3.33	3.28	3.43	3.41	3.19	2.67	2.93	2.48
Cations	11.66	11.88	11.84	11.80	11.75	11.66	11.85	11.67	12.04	11.92	11.70	11.87	11.83	11.90	11.66	11.79	11.82	11.66	11.60	11.88	11.90	11.83

Примітка. I—VII — окремі кристали гетценіту. * В суму входить, %: 0,40 P_2O_5; 1,15 CO_2; 0,11 SO_3; 1,45 H_2O^+; 1,00 H_2O^-; залізо подається як Fe_2O_3. ** В суму входить, %: 0,10 MgO; 4,96 H_2O^+; 0,39 H_2O^-; 0,005 ThO_2; залізо подається як Fe_2O_3. *** В суму входить, %: 0,80 H_2O^+; 0,16 MgO; 0,30 Fe_2O_3; 0,12 ThO_2; 1—37 — авторські дані; 38, 39 — ринкіт із нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву (Valter, Eremenko, 1963); 40 — те саме (Eliseev et al., 1965).

Note. I—VII — separate grains of götzenite * Including (wt. %): 0.40 P_2O_5; 1.15 CO_2; 0.11 SO_3; 1.45 H_2O^+; 1.00 H_2O^-; total Fe as Fe_2O_3. ** Including (wt. %): 0.10 MgO; 4.96 H_2O^+; 0.39 H_2O^-; 0.005 ThO_2; total Fe as Fe_2O_3. *** Including (wt. %): 0.80 H_2O^+; 0.16 MgO; 0.30 Fe_2O_3; 0.12 ThO_2; 1—37 — author's data; 38, 39 — rinkite from nepheline syenite of the Pokrovo-Kyriyivo massif (Valter, Eremenko, 1963); 40 — the same (Eliseev et al., 1965).

Таблиця 2. **Результати мікрозондового аналізу гетценіту з ювіту (зр. Рк-44-54)**
Table 2. **Representative microprobe analyses of götzenite from juvite (sample Pk-44-54)**

Component	I*													II								III	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
	cor	*cor*	*cor*	*cor*	*cor*	*cor*	*mid*	*mid*	*mid*	*mid*	*mid*	*rim*	*rim*	*cor*	*cor*	*cor*	*mid*	*rim*	*rim*	*rim*	*rim*	*cor*	*cor*
SiO_2	31.32	31.38	31.92	32.15	31.32	32.05	32.54	31.21	30.38	31.73	31.64	31.43	30.59	32.35	31.15	30.57	31.86	30.79	31.13	31.45	31.38	31.08	31.00
TiO_2	9.37	9.51	9.81	9.72	9.67	9.87	9.37	9.44	9.06	9.49	12.41	9.09	9.11	9.69	9.04	9.52	9.24	9.59	9.37	9.87	9.76	9.56	9.17
FeO	0.66	0.46	0.91	0.60	0.44	0.90	0.51	0.28	0.69	0.60	0.57	0.63	0.49	0.48	0.41	0.42	0.66	0.37	0.55	0.37	0.41	0.40	0.27
MnO	0.59	0.40	1.06	0.80	1.11	1.19	0.67	0.37	0.56	0.90	0.72	0.58	0.30	0.58	0.85	0.77	0.70	0.71	0.84	0.83	1.27	0.80	0.52
CaO	34.64	34.46	34.04	33.89	34.87	34.69	35.25	34.84	33.23	34.95	33.16	34.85	34.25	36.02	33.82	35.01	34.53	35.97	34.95	35.58	35.09	34.66	35.04
SrO	3.02	2.29	0.76	3.26	1.42	0.84	2.89	2.38	2.70	2.01	1.28	2.35	2.52	2.86	2.80	2.80	2.97	2.80	2.81	2.34	1.15	2.12	2.76
Na_2O	6.34	5.99	6.79	6.67	6.73	6.82	6.44	6.12	5.88	6.38	6.0	6.31	6.09	6.04	6.94	6.08	6.42	6.31	6.24	6.35	6.27	6.09	5.74
Y_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	1.1	—	—	—	—	1.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
La_2O_3	0.62	—	0.61	—	—	—	0.74	1.23	—	—	—	—	0.95	0.53	—	0.56	—	—	—	—	0.79	—	—
Ce_2O_3	—	0.66	0.87	—	—	—	0.47	1.41	—	—	—	—	1.14	—	1.05	0.46	—	—	—	—	0.84	—	—
Nd_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.57	—	—	—	—	—	—	—	±—	—	—
ZrO_2	3.96	2.51	3.55	3.96	3.26	3.39	3.46	1.08	3.78	3.47	2.44	3.53	1.72	2.23	5.50	2.57	3.53	3.09	3.44	2.17	2.58	2.55	1.59
Nb_2O_5	1.02	0.73	1.26	—	0.82	1.22	1.0	0.90	1.13	—	0.9	0.87	0.74	1.06	0.54	1.17	1.04	1.17	0.63	0.77	—	0.54	0.80
F	7.41	8.09	7.51	7.69	8.05	7.54	7.73	7.79	7.28	7.84	7.25	8.35	8.09	7.91	8.23	7.59	7.45	8.20	7.64	7.55	7.59	8.08	7.92
Σ	98.95	96.49	99.09	98.76	97.68	98.50	101.07	98.16	94.68	97.38	96.38	97.99	97.62	99.74	97.54	94.73	98.39	96.21	97.21	97.28	97.13	95.89	94.81
–0,42F	3.11	3.40	3.15	3.23	3.38	3.17	3.25	3.27	3.06	3.29	3.04	3.51	3.40	3.32	3.41	3.19	3.13	3.44	3.21	3.17	3.19	3.39	3.33
Σ	95.84	93.09	95.94	95.53	94.30	95.33	97.82	84.89	91.62	94.09	93.34	94.48	94.22	96.42	94.13	91.54	95.26	95.77	94.00	94.12	93.94	92.50	91.48
Structural formula based on 4.00 Si																							
Si	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Ti	0.90	0.91	0.92	0.91	0.93	0.93	0.87	0.91	0.90	0.90	1.18	0.87	0.90	0.90	0.87	0.94	0.87	0.94	0.91	0.94	0.94	0.93	0.89
Zr	0.25	0.16	0.22	0.24	0.20	0.21	0.21	0.07	0.24	0.21	0.15	0.22	0.11	0.13	0.34	0.16	0.22	0.20	0.22	0.13	0.16	0.16	0.10
Nb	0.06	0.04	0.07	—	0.05	0.07	0.06	0.05	0.07	—	0.05	0.05	0.04	0.06	0.03	0.07	0.06	0.07	0.04	0.04	—	0.03	0.05
Ca	4.74	4.71	4.57	4.52	4.77	4.64	4.64	4.78	4.69	4.72	4.49	4.75	4.80	4.77	4.65	4.91	4.65	5.01	4.81	4.85	4.79	4.78	4.84
REE + Y	0.03	0.03	0.07	—	—	—	0.05	0.20	—	—	—	—	0.20	0.02	0.05	0.05	—	—	—	—	0.08	—	—
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	0.07	0.05	0.10	0.06	0.05	0.09	0.05	0.03	0.08	0.06	0.06	0.07	0.05	0.05	0.04	0.05	0.07	0.04	0.06	0.04	0.04	0.04	0.03
Mn	0.06	0.04	0.11	0.08	0.12	0.13	0.07	0.04	0.06	0.10	0.08	0.06	0.03	0.06	0.09	0.09	0.07	0.08	0.09	0.09	0.14	0.09	0.06
Sr	0.22	0.17	0.06	0.24	0.11	0.06	0.21	0.18	0.21	0.15	0.09	0.17	0.19	0.21	0.21	0.21	0.22	0.21	0.21	0.17	0.09	0.16	0.21
Na	1.57	1.48	1.65	1.61	1.67	1.65	1.53	1.52	1.50	1.56	1.47	1.56	1.54	1.45	1.73	1.54	1.56	1.59	1.55	1.57	1.55	1.52	1.44
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	2.99	3.26	2.98	3.03	3.25	2.98	3.01	3.16	3.03	3.13	2.90	3.36	3.35	3.09	3.34	3.14	2.96	3.37	3.10	3.04	3.06	3.29	3.23
Cations	11.90	11.59	11.76	11.66	11.89	11.77	11.69	11.78	11.74	11.70	11.58	11.75	11.87	11.65	12.02	12.01	11.72	12.13	11.88	11.84	11.78	11.70	11.61

* I—III — окремі зерна гетценіту.
* I—III — separate grains of götzenite.

проявлені не лише у впливі на гетценіт, а й у заміщенні ранньої генерації нефеліну содалітом, натролітом і канкринітом. Подібні тенденції, зі зниженням вмісту Na, Ca і F, із наростанням вторинних перетворень (гідратація) відмічено у хімічному складі ринкіту у Хібінському масиві (Konopleva, 2014).

Гетценіт в ювітах трапляється рідше, або розподілений нерівномірніше, оскільки в деяких ділянках породи він відсутній. Найчастіше утворює досить великі (перші міліметри) кристали, але без чітко виражених граней (або взагалі без них) (рис. 5), в яких іноді, як і в маліньїті, спостерігаються клиновидні або паралельновидовжені пластинки нефеліну (рис. 5, *b*). Інколи трапляються агрегати гетценіту, складені дрібнішими стовпчастими або видовженопризматичними кристалами.

Як і в маліньїтах, гетценіт ювітів містить включення інших мінералів (силікати, магнетит, апатит), але їх набагато менше, ніж у гетценіті маліньїтів. Схоже на те, що в гетценіті відсутні (або не виявлені) ділянки із накладеними вторинними змінами. Порівняно із маліньїтом, гетценіт ювітів має дещо понижений вміст практично усіх головних і домішкових елементів, що компенсується підвищеними вмістом Ti і Ca. До того ж зберігається підвищений вміст Sr за пониженого *REE* і Y.

Особливості хімізму. Слід зауважити, що раніше наведені (Valter, Eremenko, Stremovskyi, 1963, 1965; Eliseev, Kushev, Vinogradov, 1965) результати хімічного аналізу кальцієвого ринкіту ймовірно відображають хімічний склад мінералу саме в ювіті, позаяк виділити чистий концентрат цього мінералу із маліньїтів практично неможливо через згадані вище численні дрібні пойкілітові включення різних мінералів. За оптичними властивостями (в шліфах) гетценіт ювітів такий самий, як і з маліньїтів.

За вмістом і співвідношенням головних і домішкових елементів гетценіти як маліньїтів, так і ювітів проявляють мінімальні варіації, але в цілому є подібними, якщо не брати до розгляду метасоматично змінені ділянки кристалів. За співвідношенням Ca, Ti і Na вони наближаються до таких у ідеальній формулі гетценіту. Порівняно із гетценітами інших масивів г. Шареру (ДР Конго), Ловозеро (РФ), Вернера Б'єрге (Сх. Гренландія), Ілімауссак (Пд. Гренландія), Ларвік (Норвегія) (*Mt. Shaheru*, *Lovozero*, *Werner Bjerge*, *Ilímaussaq*, *Larvik*), особливістю гетценіту нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву є підвищений вміст Sr (до 3,26 % SrO у ювітах, середнє 2,2 %, і до 3,1 % SrO у маліньїтах, середнє 2,37 %), Zr (до 5,5 і 6,4 % ZrO_2 у ювітах і маліньїтах відповідно) і Mn (до 1,27 і 1 % MnO у ювітах і маліньїтах відповідно), але за низького *REE* (до 3,7 % REE_2O_3, середнє 0,72 %, і до 5,7 % REE_2O_3, середнє 2 %, у ювітах і маліньїтах відповідно) (табл. 1, 2). Концентрація Y в результатах аналізів гетценіту, отриманих за допомогою скануального мікроскопа, практично не фіксується, лише у двох аналізах із ювіту виявлено 1,1 % Y_2O_3, що узгоджується також із підвищеним вмістом у них REE_2O_3. У проаналізованих гетценітах із маліньїту, отриманих на сканувальному мікроскопі, Y взагалі не фіксується, хоча повторний мікрозондовий аналіз свідчить про невелику його домішку, що лише зрідка перевищує 0,3 % Y_2O_3. Імовірно, що через недовизначення Y та *REE* виникає незначний дефіцит (0,16—0,48 *pfu*) катіонів у позиції *M*(1). Вміст Ti практично постійний і в кристалохімічних формулах зазвичай його трохи менше 1 *pfu* або близький до одиниці (збільшується в змінених ділянках мінералу). Очевидно, незначний дефіцит Ti компенсується відповідними кількостями Nb і Fe в позиції *M*(5). Фактично весь Zr (0,06—0,37 *pfu*) входить до позиції *M*(1) і лише незначна його частка (до 0,07 *pfu*) іноді компенсує дефіцит Ti, Nb і Fe в позиції *M*(5).

За результатами усіх отриманих аналізів, вміст F залишається високим як у ювітах (середнє 7,6 %), так і маліньїтах (середнє 8,4 %), що відповідає вмісту в більшості опублікованих аналізів.

У різних авторів, як згадано вище, ідеалізовані формули гетценіту можуть містити від 3,0 до 4,0 *pfu* F. Практично у всіх аналізах гетценіту, за винятком аналізів із метасоматично змінених ділянок Покрово-Киріївського масиву, вміст F > 3,0 *pfu*. Певної залежності між вмістом F та Nb + *REE*, за нашими даними, виявити не вдалось. Водночас простежуються обернені залежності між вмістом Ca (±Ti) та Na, Zr, Nb і *REE* (рис. 6), які

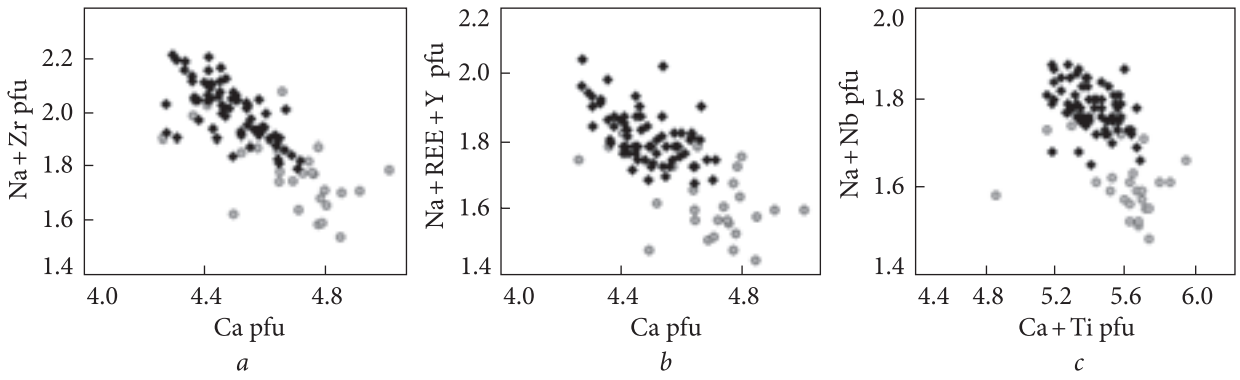

Рис. 6. Різні схеми ізоморфних заміщень у гетценіті із ювіту (сірі кола) і маліньїту (чорні ромби) Покрово-Киріївського масиву

Fig. 6. Different schemes of isomorphic substitutions in the götzenite of juvite (gray circles) and malignite (black diamonds) of the Pokrovo-Kyriyivo massif

реалізуються у різних мінералах із груп розенбушиту та ринкіту (Selivanova, Lyalina, Savchenko, 2018), і свідчать про збагачення гетценіту високозарядними елементами унаслідок компенсації різниці зарядів за механізмом заміщення $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ (Cámara et al., 2011).

Щодо обґрунтованості використання терміна "гетценіт". Оскільки рентгеноструктурні дослідження для гетценіту із нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву ми не виконували, маємо обґрунтувати застосування терміна "*гетценіт*". Його використовують лише із урахуванням даних щодо вмісту головних елементів цього мінералу у отриманих аналізах. Як згадано на початку, існує певна неоднозначність у поглядах на ідеалізовану формулу мінералу. До того ж, гетценіт є ізоструктурним із ще одним триклинним мінералом групи ринкіту — гайнітом-(Y) (*hainite-(Y)*) $Na_2Ca_4(Y, REE)Ti(Si_2O_7)_2OF_3$) (за даними https://www.mindat.org/min-1798.html). У роботах (Atencio et al., 1999; Rastsvetaeva et al., 1995) запропоновано інший варіант ідеалізованої формули гайніту-(Y) — $Na_2Ca_5Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2F_2$, яка, в такому її варіанті, практично ідентична, за винятком кількості F, формулі гетценіту — $Na_2Ca_5Ti(Si_2O_7)_2F_4$, запропонованій (Christiansen, Johnsen, 2003; Giester, Pertlik, Ulrych, 2005). Розширеніший варіант формули гайніту-(Y) — $Na_2Ca_4[(Ti, Zr, Mn, Fe, Nb, Ta)_{1,50}\square_{0,50}](Si_2O_7)_2F_4$, наведено в роботі (Giester, Pertlik, Ulrych, 2005), де запропоновано вже 4 *pfu* F, тобто така ж кількість, як і у формулі гетценіту, і практично тотожна формулі гайніту, запропонованій у роботі (Christiansen, Johnsen, 2003) — $(Na_2Ca_5(Ti, Zr, Mn, \square)(Si_2O_7)_2(F, OH)_4)$.

В аналізах гетценіту з різних масивів концентрації *REE* (переважно *LREE*) можуть суттєво розрізнятись, але вони завжди значно переважають над Y (мається на увазі не перевага Y над сумарним вмістом *REE*, а над індивідуальними *REE*). Так, у гетценіті з мелілітолітів вулкану *Pian di Celle* зафіксовано 0,23—5,43 % La_2O_3 + Ce_2O_3 і 0,02—0,77 % Y_2O_3 (Sharygin, Stoppa, Kolesov, 1996). В агпаїтових нефелінових сієнітах Ловозерського масиву вміст REE_2O_3 досягає 1,84 % (вміст Y не наведено), а в апатит-нефелінових рудах Хібінського масиву — до 8,2 % REE_2O_3 (2,58—3,76 % Ce_2O_3) і 0,6—0,84 % Y_2O_3 (Konopleva et al., 2014).

Водночас в аналізах гайніту-(Y) спостерігається підвищений вміст Y: 6,60 % REE_2O_3 (3,14 % Ce_2O_3) і 3,17 % Y_2O_3 із масиву Ілімауссак (Rønsbo et al., 2014); 5,52 % REE_2O_3 (1,67 % Ce_2O_3) і 4,35 % Y_2O_3 із комплексу Ларвік (Christiansen, Johnsen, Makovicky, 2003).

Ураховуючи зазначене і зважаючи на достатньо низький вміст *REE* (часто <0,1 *pfu*) та украй низький Y в отриманих аналізах мінералу із Покрово-Киріївського масиву, ми розглядаємо цей титаносилікат як гетценіт.

Обговорення результатів. У нефелінових сієнітах Покрово-Киріївського масиву гетценіт є представником ліквідусної мінеральної асоціації, в якій головні породоутворювальні мінерали (польовий шпат, лужний пі-

роксен і амфібол, біотит, фельдшпатоїди) і флюорит кристалізувались із диференційованого, пересиченого лугами і збагаченого леткими компонентами розплаву, що узгоджується і з геохімічними характеристиками маліньїтів і ювітів масиву. Також описані вище відмінності у формі і будові кристалів гетценіту в маліньїтах і ювітах можна пояснити різною температурою та швидкістю кристалізації вихідних розплавів. У маліньїтах, як більш ранніх і меланократових різновидах, гетценіт кристалізувався за умов вищої температури і, ймовірно, швидше, ніж у ювітах. За таких умов кристалізації дрібні кристали нефеліну ранньої генерації в подальшому були захоплені породоутворювальними мінералами (калішпат, флогопіт, амфібол), зокрема гетценітом.

Водночас ювіти є рівномірно- та середньо- або крупнозернистими породами (розкристалізованішими), які кристалізувались за умов нижчих значень температури і повільніше, ніж маліньїти, можливо за пониженого вмісту лугів і летких компонентів. Схоже на те, що ювіти кристалізувались переважно як інтрузивні породи дещо глибше, порівняно із маліньїтами, позаяк типових фонолітів (ефузивних аналогів) у Покрово-Киріївському масиві немає або ж подібні породи трапляються досить рідко, порівняно із поширенішими фонолітоїдами (за хімізмом подібні до маліньїтів).

Згідно з даними (Andersen et al., 2013; Schilling et al., 2009), зі зниженням температури розплаву і збільшенням активності Na та летких компонентів (F, CO_2 і H_2O) область кристалізації ринкіту-(Ce) розширюється (оскільки для гетценіту такі дані відсутні, передбачаємо, що їх можна екстраполювати на усі мінерали групи ринкіту). Враховуючи асоціацію породоутворювальних мінералів, а також мінерали, які спостерігаються як зростання або включення в гетценіті (флюорит, ілерит, кальцит, натроліт, стронціаніт, флюоркафіт, катаплеїт), ортомагматичні флюїди початкового розплаву(ів) були насичені як лугами, так і леткими компонентами (особливо F). Такі умови кристалізації узгоджуються з даними щодо стабільності гетценіту у нефеліновій системі (Andersen et al., 2012), згідно з якими для появи гетценіту потрібні висока активність F і помірна кремнезему, тоді як висока лужність має другорядне значення (вважається, що висока агпаїтність швидше спричинить дестабілізацію гетценіту). Тому гетценіт у нефелінових сієнітах Покрово-Киріївського масиву відображає помірно агпаїтові умови кристалізації, тоді як інші члени групи ринкіту (з вищим вмістом Zr і *REE*) з'являються унаслідок збільшення агпаїтності та/або концентрації F.

У разі кристалізаційної диференціації розплаву, наростання лужності і насичення флюїдної фази леткими компонентами впливає не лише на кристалізацію гетценіту, а й на мобільність *REE* та *HFSE* (Salvi et al., 2000), які за таких умов існували як F-, CO_2-, Cl- або H_2O-розчинні комплекси і концентрувались переважно у флюїдній фазі. Підтвердженням цього є фіксація дрібних зерен флюоро-бритоліту-(Ce), стронціаніту і бурбанкіту у тріщинах спайності, а в міаролоподібних утвореннях — ешиніту-(Ce), мінералу групи пірохлору, бастнезиту, бурбанкіту тощо, які є результатом кристалізації таких флюїдів на кінцевому етапі. Перерозподіл *REE* та *HFSE* у флюїдну фазу і рання кристалізація гетценіту можуть пояснити їхній низький вміст у мінералі, як це спостерігається і в гетценітах із вулканічних (мелілітоліти, нефелініти) лужних порід. Тому, можливо, ретельніші дослідження більшої кількості зразків нефелінових сієнітів масиву в подальшому дадуть змогу виявити й інші мінерали групи ринкіту (розенбушиту?) із вищим вмістом Zr, Nb і *REE*.

Зважаючи на те, що гетценіт є розповсюдженим мінералом як в меланократових, так і лейкократових нефелінових сієнітах Покрово-Киріївського масиву, вірогідно, він є одним із головних концентраторів Ca, Ti, Na і F, а також Sr та рідкісних металів (Nb, *REE*), попри понижений вміст останніх у мінералі. Позаяк власне цирконієві мінерали (ілерит, катаплеїт, релікти циркону) спостерігаються досить рідко як дрібні кристали у міаролоподібних утвореннях (Sharygin, Kryvdik, 2017, 2018), гетценіт також є і головним концентратором Zr.

Розрахунки формули мінералу, за отриманими результатами аналізів, зазвичай вказують, що в позиції *M*(5) практично завжди іс-

нує невеликий дефіцит Ti, який компенсується Nb та незначною кількістю Fe і Zr (кожен до 0,07 *pfu*). Більша частина Zr, як *REE* і Sr, входить у позицію *M*(1), в якій завжди відмічається дефіцит за вмістом Ca (0,95—1,6 *pfu*) після заповнення Ca і Na позицій *M*(2), *M*(3) і *M*(4).

Причини збагаченості рідкісними елементами (*REE*, Nb, Zr) гетценіту маліньїтів, порівняно з гетценітом ювітів, найімовірніше, пов'язані з умовами і послідовністю кристалізації порід, зазначеними вище, і узгоджуються із нижчими концентраціями цих елементів у ювітах (Dubyna, Kryvdik, Sharygin, 2014). Якщо припустити кристалізацію різних типів нефелінових сієнітів масиву з єдиної порції розплаву, то рання кристалізація гетценіту могла зумовити часткову деплетацію на рідкісні елементи залишкового (ювітового) розплаву, що і віддзеркалюється у складі гетценіту. Хоча це питання потребує подальшого вивчення, оскільки ні ізотопно-геохімічні дослідження цих двох типів порід (які б могли довести походження із єдиної порції розплаву), ні дослідження газово-рідинних включень у мінералах (для з'ясування умов кристалізації) у нефелінових сієнітах масиву не проводились.

Специфічною особливістю гетценіту нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву виявилась підвищена концентрація Sr, цим він відрізняється від гетценіту з інших масивів лужних порід (Andersen, Elburg, Erambert, 2012; Christiansen, Johnsen, Makovicky, 2003; Konopleva et al., 2014; Sharygin, Stoppa, Kolesov, 1996). У більшості аналізів мінералу, наведених у згаданих публікаціях, вміст SrO не перевищує 1 %, а часто взагалі не вказаний, що може свідчити про надзвичайно низький його вміст. Так, у гетценіті із нефелінітів вулкана Ньїрагонго (*Nyiragongo*) ДР Конго вміст SrO не вказується, хоча вмісні породи збагачені (на тому ж рівні, що і нефелінові сієніти Покрово-Киріївського масиву) цим елементом (Andersen, Elburg, Erambert, 2012). У нефелінових сієнітах Хібінського і Ловозерського масивів з помірною концентрацією Sr гетценіт має так само помірний вміст SrO (0,58 і 0,87 % відповідно). Водночас в аналізах гетценіту із Покрово-Киріївського масиву вміст SrO перевищує 2 %, рідко досягає 3 %. Подібний, або навіть вищий вміст SrO (табл. 1), наводили в аналізах гетценіту попередні дослідники (Valter, Eremenko, 1963; Eliseev et al., 1965). Серед усіх відомих масивів лужних порід Східного Приазов'я нефелінові сієніти Покрово-Киріївського є найзбагаченішими на Sr (Dubyna, Kryvdik, Sharygin, 2014), тому високий вміст Sr в гетценіті, як і значне різноманіття інших акцесорних Sr-мінералів, відображає геохімічну специфіку цих порід, але з'ясування причин його накопичення у гетценіті потребує подальших досліджень.

Нині важко визначити, чи слугував Sr, частково вивільнений під час метасоматичних перетворень гетценіту, джерелом для кристалізації пізніх стронцієвих або Sr-вмісних мінералів нефелінових сієнітів. Зважаючи на середній вміст Sr у гетценіті (~2 % SrO), постмагматичні заміщення останнього навряд чи могли забезпечити достатню концентрацію для кристалізації згаданих вище Sr-карбонатів та Sr-апатиту (до 16,5 % SrO). За нашими спостереженнями, Sr-мінералізація є пізнішою відносно гетценіту і, ймовірніше, пов'язана із заключним етапом еволюції магматичної системи і циркуляцією постмагматичних F-CO_2-флюїдів. За первинного збагачення магматичного розплаву Sr і Ba рання кристалізація безкальцієвих силікатних мінералів деплетувала залишковий розплав Ba, але збагачувала на Sr. Тому рання кристалізація гетценіту, по суті єдиного Ca мінералу, сприяла підвищеній акумуляції Sr у його структуру. В міру наростання диференціації силікатного розплаву в залишкових флюїдах зростала роль CO_2, як це відбувається під час кристалізації великих агпаїтових інтрузій, таких як Ілімауссак та Хібіни. Тому кристалізація збагаченої на Sr і CO_2 (а також рідкісні метали) флюїдної фази на постмагматичному етапі призвела до масового осадження Sr-карбонатів, як і підвищений вміст Sr у пізніх акцесорних мінералах. На ендогенне походження карбонатних мінералів (як Sr, так і *REE*) у нефелінових сієнітах масиву може вказувати і постійна фіксація в них підвищеного вмісту Sr, Zr, Nb, що можна вважати геохімічною ознакою їхнього магматичного походження (Horning-Kjarsgaard, 1998; Yang, Le Bas, 2004).

Зважаючи на досить часту просторову асоціацію лужних силікатних порід із карбонатитами, не можна цілком виключати і можливість того, що Sr-збагачені CO_2-флюїди були привнесені за рахунок відділення флюїдної фази від карбонатитового розплаву. Так, у зоні зчленування Українського щита зі складчастим Донбасом описано "ефузивні карбонатити" (Stadnik, Osadchiy, 1978), проте їхня належність до магматичних порід залишається сумнівною (Dubyna, 2018) і не підтверджується ізотопними дослідженнями C і O у карбонатних жилах (Shramenko, Stadnik, Osadchiy, 1992). Водночас опубліковані дані ізотопних досліджень стосуються жил у змінених вулканічних основних (базальти) породах, тоді як для нефелінових сієнітів такі дані відсутні.

Висновки. Гетценіт із нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву кристалізувався як ранній ліквідусний мінерал в асоціації із лужними фемічними мінералами, фельдшпатоїдами і флюоритом. Помірна агпаїтова специфіка вихідного розплаву, з якої кристалізувались нефелінові сієніти, і збагаченість леткими компонентами, особливо F, були ключовими факторами стабілізації складних Na-Ca-Zr силікатних мінералів на ранньому етапі і сприяли переходу від міаскітового до агпаїтового режиму кристалізації. Рання кристалізація гетценіту із силікатного розплаву не сприяла накопиченню в ньому рідкісних і рідкісноземельних елементів, які перерозподілялись у флюїдну фазу. Оскільки гетценіт був раннім кальцієвим мінералом, це сприяло інтенсивному входженню у його структуру Sr, за відсутності на початковому етапі інших мінералів-концентраторів у розплаві. Інтенсифікація диференціації лужного розплаву підвищувала роль у флюїдній фазі CO_2, сприяючи утриманню в ній Sr та інших рідкісних металів. Кристалізація таких флюїдів на постмагматичному етапі зумовила появу багатої асоціації стронцієвих карбонатів, Sr-вмісного кальциту і Sr-апатиту (± флюоркафіту), а також бастнезиту-(Ce). Оскільки нефелінові сієніти Покрово-Киріївського масиву мають підвищений або високий вміст гетценіту, попри знижений вміст у ньому Nb і *LREE*, він є головним їх концентратором, як Zr і Sr, і може суттєво впливати на загальний баланс цих елементів у породах.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

Andersen, T., Elburg, M. and Erambert, M. (2012), *Lithos*, Vol. 152, pp. 105-121. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.04.018

Andersen, T., Erambert, M., Larsen, A.O. and Selbekk, R.S. (2013), *Mineralogia*, Vol. 44, No. 3-4, pp. 61-98. https://doi.org/10.2478/mipo-2013-0007

Atencio, D., Coutinho, J.M.V., Ulbricht, M.N.C., Vlach, S.R.F., Rastsvetaeva, R.K. and Pushcharovsky, D.Y. (1999), *Canad. Mineral.,* Vol. 37(1), pp. 91-98.

Buturlinov, N.V., Gonshakova, V.I., Zaritskyi, A.I. et al. (1973), *Basite-ultrabasite magmatism and mineralogy of the South part of the East European platform,* Nedra, Moscow, pp. 171-263 [in Russian].

[Бутурлинов Н.В., Гоньшакова В.И., Зарицкий А.И. и др. (1973), *Базит-ультрабазитовый магматизм и минерагения юга Восточно-Европейской платформы*. Москва: Недра. С. 171—263.]

Cámara, F., Sokolova, E. and Hawthorne, F.C. (2011), *Mineral. Mag.*, Vol. 75, No. 6, pp. 2755-2774. https://doi.org/10.1180/minmag.2011.075.6.2755

Christiansen, C.C., Johnsen, O. and Makovicky, E. (2003), *Canad. Mineral.*, Vol. 41, pp. 1203-1224. https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.5.1203

Dostal, J. (2016), *Revs in Econ. Geol.*, Vol. 18, pp. 33-54. https://doi.org/10.5382/Rev.18.02

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.]

Dubyna, A.V., Kryvdik, S.G. and Sharygin, V.V. (2014), *Geochem. Int*., Vol. 52, No. 10, pp. 842-856. https://doi.org/10.1134/S0016702914080023

Eliseev, N.A., Kushev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965), *Proterozoic intrusive complex of Eastern Azov*, Nauka, Moscow-Leningrad, 204 p. [in Russian].

[Елисеев, Н.А., Кушев, В.Г., Виноградов, Д.П. (1965), *Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья*. Москва-Ленинград: Наука. 204 с.]

Giester, G., Pertlik, F. and Ulrych, J. (2005), *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Geselschaft*, Vol. 151, p. 45.

Konopleva, N.G., Ivanyuk, G.Yu., Pakhomovsky, Ya.A., Yakovenchuk, V.N., Mikhailova, Yu.A. and Selevanova, E.A.

(2014), *Zap. Ros. mineral. ob-va*, Vol. 143, No. 5, pp. 97-113 [in Russian].

[Коноплева, Н.Г., Иванюк, Г.Ю., Пахомовский, Я.А., Яковенчук, В.Н., Михайлова, Ю.А., Селеванова, Е.А. (2014), *Зап. Рос. минерал. об-ва.* **143**, № 5. С. 97—113.]

Horning-Kjarsgaard, I. (1998), *J. Petrol.*, Vol. 39, Iss. 11-12, pp. 2105-2121. https://doi.org/10.1093/petroj/39.11-12.2105

Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Gatsenko, V.O. and Lunev, E.S. (2016a), *Coll. sci. papers UkrDGRI*, No. 2, Kyiv, pp. 82-98 [in Ukrainian].

[Кривдік, С.Г., Шаригін, В.В., Гаценко, В.О., Луньов, Є.С. (2016а), *Зб. наук. пр. УкрДГРІ*. № 2. С. 82—98.]

Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Gatsenko, V.O. and Lunev, E.S. (2016b), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 38, No. 3, Kyiv, pp. 24-38 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.024

[Кривдік, С.Г., Шаригін, В.В., Гаценко, В.О., Луньов, Є.С. (2016), *Мінерал. журн*. **38**, № 3. С. 24—38.]

Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Gatsenko, V.O., Lunev, E.S. and Kushnir, S.V. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 39, No. 2, Kyiv, pp. 29-45 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.029

[Кривдік, С.Г., Шаригін, В.В., Гаценко, В.О., Луньов, Є.С., Кушнір, С.В. (2017), *Мінерал. журн*. **39**, № 2. С. 29—45.]

Marks, M.A.W. and Markl, G. (2017), *Earth-Scien. Revws*, Vol. 173, pp. 229-258. http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.002

Ponomarenko, A.N. (ed.) (2015), *Phanerozoic magmatism of the Eastern Azov region of the Ukrainian Shield and related minerals (petrology, geochemistry and ore potential)*, Comprint, Kyiv, 318 p. [in Russian].

[*Фанерозойский магматизм Восточного Приазовья Украинского щита и связанные с ним полезные ископаемые (петрология, геохимия и рудоносность)*. Под ред. А.Н. Пономаренко. Киев: Компринт. 318 с.]

Rastsvetaeva, R.K., Pushcharovskii, D.Y. and Atenzio, D. (1995), *Crystallogr. Reps*, Vol. 40, pp. 574-578.

Rønsbo, J.G., Sørensen, H., Roda-Robles, E., Fontan, F. and Monchoux, P. (2014), *Bull. Geol. Soc. Denmark*, Vol. 62, pp. 1-15.

Sahama, T.G. and Hytönen, K. (1957), *Mineral. Mag.*, Vol. 31, pp. 503-510.

Salvi, S., Fontan, F., Monchoux, P., Williams-Jones, A.E. and Moine, B. (2000), *Econ. Geol.*, Vol. 95, pp. 559-576. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.3.559

Schilling, J., Marks, M., Wenzel, T. and Markl, G., (2009), *Canad. Mineral.,* Vol. 47, No. 2, pp. 351-365. https://doi.org/10.3749/canmin.47.2.351

Selivanova, E.A., Lyalina, L.M. and Savchenko, Y.E. (2018), *Minerals*, Vol. 8, pp. 458-470. https://doi.org/10.3390/min8100458

Sharygin, V.V. and Kryvdik, S.G. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 39, No. 1, pp. 19-35 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.01.019

[Шаригін, В.В., Кривдік, С.Г. (2017), *Мінерал. журн*. **39**, № 1. С. 19—35.]

Sharygin, V.V. and Kryvdik, S.G. (2018), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 40, No. 2, Kyiv, pp. 3-16 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.02.003

[Шаригін, В.В., Кривдік, С.Г. (2018), *Мінерал. журн*. **40**, № 2. С. 3—16.]

Sharygin, V.V., Stoppa, F. and Kolesov, B.A. (1996), *Europ. J. Mineral.*, No. 8, pp. 1199-1212.

Shramenko, I.F., Stadnik, V.A. and Osadchiy, V.K. (1992), *Geochemistry of Carbonatites from the Ukrainian Shield,* Nauk. dumka, Kyiv, 212 p. [in Russian].

[Шраменко, И.Ф., Стадник, В.А., Осадчий, В.К. (1992), *Геохимия карбонатитов Украинского щита*. Киев: Наук. думка. 212 с.]

Stadnik, V.O. and Osadchiy, V.K. (1978), *Dopov. AS UkrRSR, Ser. B*, No. 11, Kyiv, pp. 983-988 [in Ukrainian].

[Стадник, В.О., Осадчий, В.К. (1978), *Допов. АН УРСР. Сер. Б*. № 11. С. 983—988.]

Tsarovskyi, I.D. (1964), in: *Geology and geochronology of the Precambrian*, Nauka, Moscow-Leningrad, pp. 272-276 [in Russian].

[Царовский, И.Д. (1964), В кн.: *Геология и геохронология докембрия.* Москва-Ленинград: Наука. С. 272—276.]

Valter, A.A., Eremenko, G.K. and Stremovskyi, A.M. (1963), *Dokl. AS USSR*, Vol. 150, No. 3, pp. 639-641 [in Russian].

[Вальтер, А.А., Еременко, Г.К., Стремовский, А.М. (1963), *Докл. АН СССР*. **150**, № 3. С. 639—641.]

Yang, X.M. and Le Bas, M.J. (2004), *Lithos*, Vol. 72(1), pp. 97-116. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2003.09.002

Received 18.01.2024

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
[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

GÖTZENITE IN THE NEPHELINE SYENITES OF THE POKROVO-KYRIYIVO MASSIF (AZOV AREA, UKRAINE)

The nepheline syenites of the Pokrovo-Kyriyivo massif in the junction zone of the Dnieper-Donets Rift and the Priazovian block of the Ukrainian Shield contain numerous of rare-metal minerals, among them götzenite is the most common. The nepheline syenites are divided into malignites (melanocratic, early) and juvites (leucocratic, late) based on their mineralogical characteristics. In both varieties, the götzenite is presented as euhedral or subhedral grains with a poikilitic texture (numerous rounded inclusions of nepheline). Among rock-forming minerals are observed feldspar, annite, aegirine (± alkaline amphibole), titanite, strontianite ± sodalite ± cancrinite ± Sr-apatite ± ± calcite ± natrolite. Usually götzenite in malignites has a "patchy" zonation due to the presence of metasomatically altered areas in the central parts, which have a lower content of Ca, Na, Sr and F, and a higher Si, relative to the outer parts. In comparation to juvite, the götzenite of malignite is more enriched in Zr, Nb and *REE*, with a low Y content in both types of rocks. A notable feature of the götzenite is high Sr content (up to 3 wt. % SrO), but low Nb (often up to 1.3 wt. % Nb_2O_5) and *REE* (often up to 2.4, rarely up to 5.6 wt. % REE_2O_3). The occurrence of götzenite in nepheline syenites of the Pokrovo-Kyriyivo massif is related with the early stage of the alkaline silicate melt differentiation with increasing activity of Na and volatile components, especially F. During götzenite crystallization the majority of *REE* and HFSE remained in the fluid as soluble complexes and precipitate own minerals at the postmagmatic stage. This is confirmed by presence of fine inclusions of fluorobritholite-(Ce), strontianite and burbankite in cleavage fractures, in miarole-like inclusions — aeschynite-(Ce), pyrochlore group mineral, bastnaesite, burbankite, etc. The Sr enrichment of götzenite can be explained by early crystallization from an Sr-enriched alkaline silicate melt and the absence of another Ca-rich rock-forming minerals or by external introduction of CO_2-F fluids enriched in Sr and *REE* separated from a carbonatite melt.

Keywords: nepheline syenites, götzenite, Ukrainian Shield.