

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.02.003>

УДК 549.552.33 (477)

В.В. Шаригін^{1,2}, С.Г. Кривдік³

¹ Федер. держ. бюджет. установа науки

Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН

630090, м. Новосибірськ, РФ, пр-т Акад. Коптюга, 3

² Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищ. проф. освіти

Новосибірський державний університет

630090, м. Новосибірськ, РФ, вул. Пирогова, 1

E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

³ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

E-mail: kryvdik@ukr.net

МІНЕРАЛИ РІДКІСНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ЮВІТАХ ПОКРОВО-КИРІЇВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

Досліджено акцесорні мінерали ювітів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна). Наведено результати мікрозондового дослідження мінералів рідкісних елементів (Sr, REE, Zr, Nb): бурбанкіту, стронціаніту, бастнезиту-(La), бастнезиту-(Ce), ілериту, цериту-(La), багатого на Sr (9–16 % SrO) фторапатиту, збагаченого на Nb (до 9,6 % Nb₂O₅) пірофаніту та інших мінералів, які концентрують Nb, REE (титаніт, гетценіт). Для деяких зерен Sr-фторапатиту і пірофаніту характерні структури розпаду твердих розчинів та/або мозаїчна зональність. Неоднорідність хімічного складу Sr-фторапатиту (мозаїчність або структури розпаду) чітко фіксується за вмістом SrO: 9–10 і 16 мас. %. У пірофаніті наявні екслюційні вrostки гематиту. Виявлено деякі відмінності між акцесорними мінералами ювітів та раніше дослідженими однойменними мінералами маліньїтів. У REE-вмісних мінералах ювітів (бурбанкіт, анкіліт, бастнезит, фторапатит, церит) лантан частіше переважає над церієм, а в однойменних мінералах маліньїтів — навпаки. Бурбанкіт ювітів та маліньїтів характеризується високим вмістом Sr і Na та низьким Ba. У бурбанкіті з ювітів значно менше REE. Виділяються два різновиди стронціаніту: з високим (11 мас. %) і низьким (до 2,7 мас. %) вмістом CaO. Перший утворює самостійні виділення (звичайно з включеннями бурбанкіту), а другий — дрібні включення в крупніших зернах бурбанкіту. Загалом мінералізація акцесорних мінералів у ювітах та маліньїтах Покрово-Киріївського масиву подібна до такої в апаїтових фельдшпатоїдних сієнітах великих лужних комплексів світу.

Ключові слова: Покрово-Киріївський масив, акцесорні мінерали рідкісних елементів, бурбанкіт, стронціаніт, бастнезит, церит-(La), Sr-фторапатит, ілерит, Nb-пірофаніт.

Вступ. Наведені в цій статті дані отримано в результаті продовження досліджень акцесорних мінералів у більш лейкократових нефелінових сієнітах (ювітах) Покрово-Киріївського масиву після подання до друку статті про мінерали рідкісних елементів у маліньїтах (меланократових нефелінових сієнітах) цього масиву [13]. Як вказано у статті [13], мінерали нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву вивчали й інші дослідники [2, 5, 6], але по суті

тільки у ювітах — більш розкристалізованих і крупнозернистих породах, із яких можна було виділити доволі чисті мономінеральні концентрати для хімічного аналізу. Частково деякі акцесорні мінерали (бурбанкіт) вивчали за допомогою мікрозондового аналізу [10]. Загалом же мінерали з ювітів на теперішній час залишаються слабко вивченими порівняно з мінералами маліньїтів цього масиву [13]. В останніх виявлено і досліджено рентгеноспектральним методом деякі мінерали рідкісних елементів: багатий на Sr (до 20 % SrO) фосфат (апатит або

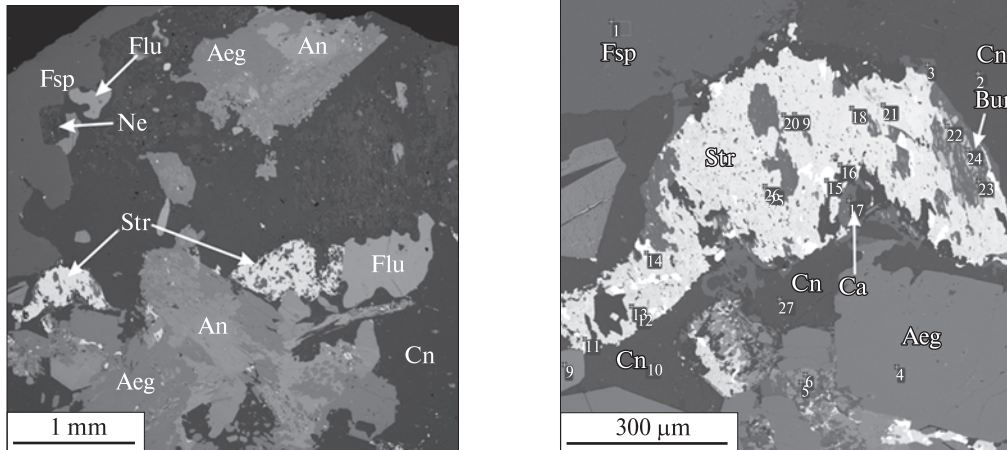


Рис. 1. Загальний вид ювіту зі світлими міаролоподібними виділеннями стронціаніту (Str). Інші мінерали породи: калішпат (Fsp), нефелін (Ne), канкриніт (Cn), егірин (Aeg), аніт (An), флюорит (Flu)

Fig. 1. General view of the juvite with light miarole-like segregations of strontianite (Str). Other minerals are K-feldspar (Fsp), nepheline (Ne), cancrinite (Cn), aegirine (Aeg), annite (An), fluorite (Flu). BSE image

Рис. 2. Збільшені фрагменти цієї ж породи (рис. 1), міаролоподібне виділення стронціаніту (Str) (12, 13, 18–20) з включеннями та вrostками бурбанкіту (Bur) (24, 25), кальциту (Ca) (17). Інші мінерали — егірин (Aeg) (4), калішпат (Fsp) (1), канкриніт (Cn) (2, 10, 27)

Fig. 2. Magnified area of the same sample (Fig. 1) with miarole-like segregation of strontianite (Str) (12, 13, 18–20) with inclusions of burbankite (Bur) (24, 25) and calcite (Ca) (17). Other minerals are aegirine (Aeg) (4), K-feldspar (Fsp) (1), cancrinite (Cn) (2, 10, 27). BSE image

флюоркафіт), бурбанкіт, стронціаніт, бритоліт, рідкісноземельні ніоботитанати, мінерал групи пірохлору, катапліт та деякі інші мінерали з підвищеним або високим вмістом рідкісних елементів, тоді як в нефелінових сієнітах (ювітах) було досліджено лише два акцесорні мінерали — Са-ринкіт (гетценіт) за допомогою хімічного аналізу [2, 5] та багатий на Sr бурбанкіт (мікрозондовий аналіз) [10]. За результатами авторських досліджень, викладених у цій статті, в ювітах виявлено акцесорні мінерали рідкісних металів майже такого ж типу, як і в маліньїтах. Вони багато в чому подібні до однотипних (однойменних) мінералів маліньїтів, але мають деякі особливості хімізму (у тому числі спектри рідкісноземельних елементів), парагенезисів, форм і розмірів виділень тощо. Можна лише зазначити, що в ювітах не було виявлено мінералів, в яких ніобій був би головним хімічним елементом. Нижче наведено опис аналогічно тому, який здійснено стосовно для мінералів маліньїтів, при цьому увагу акцентовано на відмінності та/або подібності порівнюваних однойменних мінералів із маліньїтів та ювітів.

Методи досліджень: мікрозондовий та петрографічний (вивчення шліфів під поляризаційним мікроскопом). Детально досліджено зра-

зок типового ювіту (зр. 325-44-54) на мікрозонді JXA-8100 (Jeol Ltd), а також на сканувальному електронному мікроскопі MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеному системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd) в Інституті геології і мінералогії (ІГМ) ім. В.С. Соболева Сибірського відділення РАН, аналітик В.В. Шаригін. Один зразок ювіту (№ 173) частково досліджено в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України з допомогою растрового електронного мікроскопа IED-23000 (Jeol, Японія), аналітик С.І. Курило.

Мета роботи — виявлення мінералів рідкісних елементів та визначення їхнього хімічного складу за допомогою мікрозондового дослідження.

Деякі особливості форм виділення мінералів рідкісних елементів. Як і в маліньїтах, в ювітах проявлено дві основні форми виділення акцесорних мінералів: 1) їхні дрібні та мікроскопічні (рідше більших розмірів — до 100 μm) включення поодиноких зерен (кристаликів) у різних породоутворювальних мінералах (нефелін, калішпат, слюди, піроксени, гетценіт, титаніт); 2) міароло- або прожилковоподібні виділення, гнізда, частіше — агрегати акцесорних мінералів, рідше доволі крупні криста-

ли (>1 мм) чи їхні агрегати. На відміну від маліньїтів, де дрібні за розміром міаролоподібні агрегати (мікроміароли) виявлено тільки в гетценіті (принаймні ті, які проаналізовано), в ювітах міаролоподібні виділення часто значно більшого розміру (хоча є й дрібні) і не приурочені до якогось типу породотворювальних мінералів. Включення поодиноких кристаликів та зерен неправильної форми (I типу) представлені переважно Sr-апатитом, рідше Nb-вмісним пірофанітом, які, очевидно, є первинно магматичними (в маліньїтах їх називали ранньомагматичними) мінералами, тоді як такі мінерали, як стронціаніт і бурбанкіт та просторово пов'язані з ними церит-(La), анкіліт і бастнезит найчастіше утворюють міаролоподібні виділення. Нерідко з ними асоціюють флюорит і кальцит. Зауважимо, що останній не властивий мікроміаролам бурбанкіту та стронціаніту в маліньїтах (принаймні в них кальцит траплявся доволі рідко під час мікрозондового дослідження).

Хімізм мінералів рідкісних елементів. У описі ці мінерали переважно згруповано за провідними рідкісними елементами. Хоча деякі мінерали є концентраторами кількох рідкісних елементів, наприклад, анкіліт — Sr і REE.

Мінерали стронцію. Виявлено три власні або багаті на Sr мінерали: стронціаніт, бурбанкіт, Sr-фторапатит та недостатньо вивчений (через мікроскопічні розміри) анкіліт-(La).

Стронціаніт (SrCO₃) є головним мінералом Sr в ювітах. Виділяється як міаролоподібні утворення в зростанні з іншими мінералами (рис. 1, 2), так і мікроскопічні самостійні зерна або в зростанні з бурбанкітом. При цьому в міаролоподібних виділеннях стронціаніт містить дрібні включення бурбанкіту і, навпаки, в суттєво бурбанкітових виділеннях є дрібні включення стронціаніту. Виявлено такі особливості стронціаніту залежно від форм його виділень і структурних відношень з бурбанкітом: у міаролах, складених переважно стронціанітом, цей мінерал має високий вміст СаО

Таблиця 1. Результати мікрозондового аналізу стронціаніту, мас. %

Table 1. Microprobe analyses of strontianite, wt. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SrO	60,17	62,91	59,69	59,84	59,92	60,05	64,11	60,14	91,13	56,11	56,36	62,61	63,54	63,14	62,03	64,58	60,15	65,81
CaO	4,53	7,70	6,23	7,18	7,47	7,46	4,55	6,80	6,53	11,38	8,54	0,80	1,27	1,54	1,12	1,25	4,70	0,77
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,40
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,44	0,36	0,44	0,40	0,70	—
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,23	2,30	2,30	2,28	2,15	—	—
Ce ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,28	1,16	1,07	0,98	1,10	0,47	—
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—
Сума	64,70	70,61	65,91	67,02	67,39	67,51	68,66	66,94	67,66	67,49	64,90	68,14	68,72	68,40	66,85	63,87	66,02	67,98
CO ₂ *	29,13	32,74	30,23	31,07	31,37	31,33	30,80	30,84	31,11	32,74	30,62	28,25	29,52	29,39	28,73	29,79	30,52	28,95
<i>Мінали, мол. %</i>																		
SrCO ₃	88,0	82,0	84,0	82,0	81,0	81,0	88,0	83,0	83,0	73,0	78,0	97,7	96,4	95,6	96,8	96,6	87,3	97,8
CaCO ₃	12,0	18,0	16,0	18,0	19,0	19,0	12,0	17,0	17,0	27,0	22,0	2,3	3,6	4,4	3,2	3,4	12,7	2,2

Примітка. CO₂* мас. %, розраховано за вмістом кількості SrO, CaO; 1, 2 — стронціаніт із міаролоподібного виділення (розміром 0,5–1,0 мм) суттєво стронціанітового складу з флюоритом серед нефеліну, канкриніту і егірину основної маси ювіту; 3–10 — різні точки аналізування стронціаніту з другого міаролоподібного виділення; 3–6 — з центральної частини виділення, 7–10 — з його крайової частини (рис. 2); 11 — дрібне зерно в гетценіті; 12–16 — мікроскопічні вростки (включення) стронціаніту в овалоподібному виділенні суттєво бурбанкітового складу (рис. 3); 17 — інша ділянка породи, субмікроскопічне включення стронціаніту в зростанні з бурбанкітом в калішпаті; 18 — інша ділянка породи, дрібне зерно стронціаніту в нефеліні.

Note. CO₂* wt. %, calculated on contents of SrO, CaO; 1, 2 — strontianite from a miarole-like strontianite-fluorite segregation (0.5–1.0 mm in size) among nepheline, cancrinite and aegirine in the juvite; 3–10 — points of analysis of strontianite from another miarole-like segregation: 3–6 — central part, 7–10 — outer part (Fig. 2); 11 — small grain in gōtzenite; 12–16 — inclusions of strontianite in oval burbankite grain (Fig. 3); 17 — intergrowth of strontianite and burbankite in K-feldspar; 18 — small strontianite grain in the nepheline.

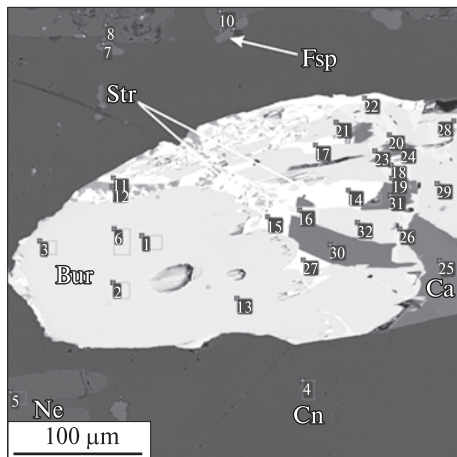


Рис. 3. Виділення (світле) бурбанкіту (Bur) (1–3, 6, 16, 18–21, 26, 28, 29, 32) з вrostками та включеннями стронціаніту (Str) (11, 14, 15, 17), кальциту (Ca) (12, 24, 25). Інші мінерали породи: нефелін (Ne) (5, 8, 10), канкриніт (Cn) (4), калішпат (Fsp) (7, 9)

Fig. 3. Burbankite (Bur) grain (bright) (1–3, 6, 16, 18–21, 26, 28, 29, 32) with inclusions of strontianite (Str) (11, 14, 15, 17) and calcite (Ca) (12, 24, 25). Other minerals are nepheline (Ne) (5, 8, 10), cancrinite (Cn) (4), K-feldspar (Fsp) (7, 9). BSE image

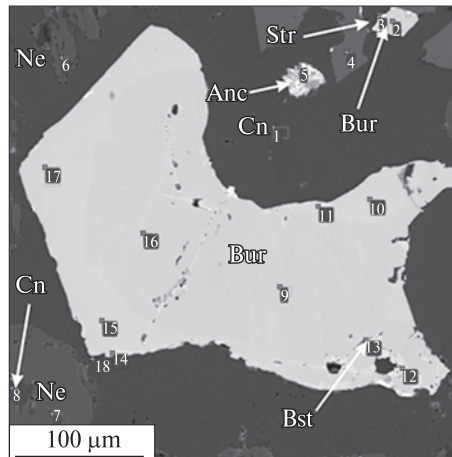


Рис. 4. Інше крупніше виділення бурбанкіту (Bur) неправильної форми (9–17) з включеннями бастнезиту (Bst) (13). У породі є ще одне мікроскопічне виділення бурбанкіту (2) в зростанні зі стронціанітом (Str) (3) та анкіліту (Anc) (5). Інші мінерали — нефелін (Ne) (6, 7), канкриніт (Cn) (1, 2, 8), калішпат (Fsp) (4)

Fig. 4. Another larger irregular burbankite grain (Bur) (9–17) with inclusions of bastnaesite (Bst) (13). In the rock, there is another smaller grain of burbankite (2) in association with strontianite (Str) (3) and ancylite (Anc) (5). Other minerals are nepheline (Ne) (6, 7), cancrinite (Cn) (1, 2, 8), K-feldspar (Fsp) (4). BSE image

(до 11 %, тобто його можна відносити до олекмінскіту), а стронціаніт із дрібних включень в бурбанкіті характеризується низьким вмістом Ca (табл. 1). Імовірно, більш високотемпературним мінералом є стронціаніт із високим вмістом Ca.

У стронціаніті низький вміст барію, який часто не фіксує мікросондовий аналіз. Барій було визначено лише в одному випадку 1,4 % BaO (табл. 1, ан. 18).

Окрім того, виявлено ще одну не зовсім зрозумілу особливість стронціаніту, який утворює включення в бурбанкіті (рис. 3): він має досить високий як для такого мінералу вміст REE (до 3,2 % La_2O_3 і 1,3 % Ce_2O_3). Це навіть трохи більше, ніж у бурбанкіті, який його вміщує. Можливо, Ce входить у такий стронціаніт за ізоморфною схемою $\text{NaCe} - 2 \text{Sr}$. Водночас у стронціаніті з суттєво стронціанітових міаролових утворень рідкісноземельні елементи не зафіксовано. Звичайно, можна припустити, що в стронціаніті з суттєво бурбанкітових виділень є дуже дрібні (мікроскопічні) включення якихось REE-мінералів (фторкарбонатів?), які не розрізнялися під час мікросондових досліджень.

Бурбанкіт $(\text{Na}_2(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_4(\text{CO}_3)_5$, як зазначено вище, має такі ж або подібні форми виділення (рис. 3, 4), як і стронціаніт. Зазвичай ці мінерали зростаються або утворюють включення один в одному. Бурбанкіт із ювітів — другий після стронціаніту головний мінерал Sr (до 42 % SrO) Na-Sr-різновиду з доволі низьким вмістом REE (табл. 2), порівняно з бурбанкітом із маліньїтів [13]. Окрім того, на відміну від бурбанкіту з маліньїтів, у цьому мінералі з ювітів практично завжди лантану більше, ніж церію (табл. 2). Лише в одному аналізі бурбанкіту (табл. 2, ан. 30) з порівняно високим вмістом REE (7,4 %), Ce більше La. В одному з виділень бурбанкіту зафіксовано незначне збільшення вмісту REE у крайових частинах (табл. 2, рис. 3), хоча загалом, як вказано вище, бурбанкіт із ювітів має незначну концентрацію REE. У всіх його аналізах визначено низький вміст Ba (частіше < 1 %), за винятком збагаченого REE різновиду з 3,24 % BaO (табл. 2, ан. 30).

Досліджувані бурбанкіти з ювітів загалом подібні за хімічним складом до описаних раніше [10] (високий вміст Sr і низький Ba, $\text{La} > \text{Ce}$ у двох із трьох аналізів (табл. 2, ан.

31—33). Проте досліджувані бурбанкіти мають значно вищий вміст натрію (9,5—10,5 і 6,5—7,7 % Na₂O, відповідно, табл. 2). Причину такої суттєвої відмінності за вмістом натрію в досліджуваних нами бурбанкітах із ювітів (а також і з маліньїтів [13], та опублікованих раніше [10] однойменних мінералів із нефелінових сієнітів (ювітів Покрово-Киріївського масиву) наразі не з'ясовано. Можливо, в цих породах є бурбанкіт різного хімічного складу. З табл. 2 видно, що хімічний склад бурбанкітів є доволі мінливим. Зауважимо лише, що отримані нами результати щодо високого вмісту натрію цілком задовільно розраховуються на кристалохімічні формули за катіонним методом (на 6 катіонів) і навіть дещо краще, ніж опубліковані результати з низьким вмістом Na₂O [10] (табл. 2).

Анкіліт-(La) — (La,Ce)Sr(CO₃)₂(OH) · H₂O — мінерал Sr і REE, вивчений недостатньо через малий розмір, спостережений як включення в стронціаніті, на краю зерна бурбанкіту (як тоненька облямівка) або окремі дрібні включення в канкриніті. Скорочений хімічний склад анкіліту з канкриніту такий, %: 0,0 Na₂O; 5,64 CaO; 20,12 SrO; 0,0 BaO; 20,64 La₂O₃; 16,02 Ce₂O₃; 1,57 Nd₂O₃; *сума* — 63,99. Він є близьким до анкілітів з Гренландії та Хібін [3]. Інші результати аналізу гаданого анкіліту, який зростається (включення, облямівки) зі строн-

ціанітом та бурбанкітом, мають надто високий вміст SrO (34—50 %) з пониженим вмістом REE₂O₃ (10—35 %). Це, ймовірно, зумовлено захопленням пучком мікрозонда вмісних стронціаніту та бурбанкіту (мінералів із високим вмістом Sr). Мінерал потребує додаткових досліджень. Можна лише відмітити перевагу Ce над La, як це характерно більшості рідкісноземельних мінералів маліньїтів [13].

Sr-фтороапатит [11] (*фторкафіт?* [12]) (Ca₄Sr)₅(PO₄)₃F — характерний акцесорний мінерал ювітів, хоча його значно менше, ніж у більш меланократових нефелінових сієнітах — маліньїтах. Це видно з порівняння результатів хімічного аналізу цих порід. Так, у маліньїтах вміст P₂O₅ приблизно удвічі вищий, ніж у ювітах: 0,22—0,25 і 0,07—0,16 % відповідно. Фтороапатит переважно наявний у вигляді включень дрібних кристаликів або зерен невизначеної (частіше заокругленої) форми в різних породоутворювальних мінералах. Рідше трапляються ідіоморфні кристали розміром близько 1 мм (рис. 5).

Фтороапатит із ювітів щодо вмісту Sr виявився доволі цікавим мінералом. Як і в маліньїтах, в ювітах наявні апатити з різним і дискретним вмістом Sr. Частіше в апатиті ювітів вміст SrO становить 8—11, рідше до 16 %, а в апатиті з маліньїтів SrO — 16—20, рідше — 1—5 %.

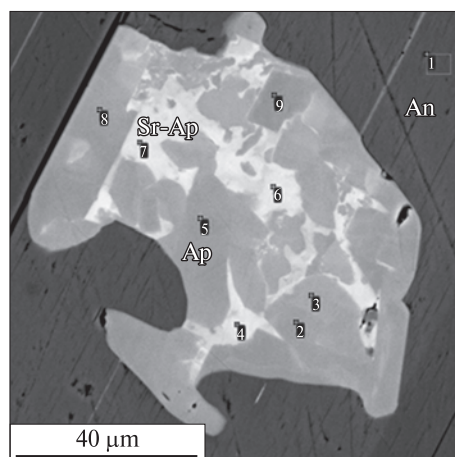
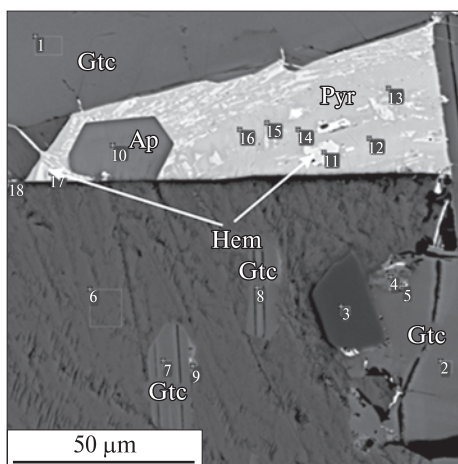


Рис. 5. Субідіоморфне зерно пірофаніту (Pyr) (13—16, 18) з екслюційними вrostками гематиту (Hem) (11, 17) в гетценіті (Gtc) (1, 2, 7, 8). У пірофаніті ідіоморфний кристалик фтороапатиту (Ap) (10)

Fig. 5. Euhedral pyrophanite grain (Pyr) (13—16, 18) with exsolution hematite (Hem) inclusions (11, 17) in the götzenite (Gtc) (1, 2, 7, 8). Idiomorphic fluorapatite (Ap) in pyrophanite (10). BSE image

Рис. 6. Мозаїчна зональність Sr-фтороапатиту (включення в аніті (An) (1): сірий фон — фтороапатит (Ap) з вмістом SrO 9—10 %, а світлі — Sr-фтороапатит (Sr-Ap) з вмістом SrO 16,4—16,5 %

Fig. 6. Mosaic zonation in Sr-fluorapatite (Sr-Ap), inclusion in annite (An) (1): gray is fluorapatite (Ap) with 9—10 wt. % SrO, and bright — Sr-fluorapatite (Sr-Ap) with 16.4—16.5 wt. % SrO. BSE image

Цікавим виявилось одне зерно фторапатиту з ювітів неправильної (дещо амебоподібної) форми розміром $110 \times 70 \mu\text{m}$ (рис. 6) з мозаїчною зональністю. Основна (матрична) площа зерна має вміст SrO 9–10 %, в якій є шнуро- або мірмекітоподібні виділення апатиту з 16,4–16,5 % SrO. Останні помітні як світлі виділення на сірому тлі більш низькостронцієвого апатиту (фото у відбитих електронах під час мікрозондових досліджень, рис. 6). Таким формам виділення високостронцієвого апатиту важко дати однозначну петрогенетичну інтерпретацію. Вони нагадують структури розпаду твердих розчинів або мірмекітові вrostки кварцу в плагіоклазі, природу яких остаточно не з'ясовано. Досліджуваний апатит із вказаними світлими виділеннями (рис. 6) дуже подібний на апатит з масиву Ілімаусак, де є багаті на рідкісноземельні елементи ексклюзійні включення [16]. Якщо інтерпретувати це як розпад твердих розчинів первинного апатиту,

то в останньому повинно бути 9–16 % SrO. Але апатиту з таким вмістом SrO в ювітах мало, або не виявлено під час мікрозондового дослідження. Можливо таким є апатит з 11,2 % SrO (табл. 3, ан. 6), позаяк у більшості проаналізованих поодиноких кристаликів цього мінералу вміст SrO не перевищує 8–10 %. Водночас ми можемо розглядати це виділення як агрегат різноорієнтованих зерен низькостронцієвого фторапатиту, який згодом обростав (доростав) зоною Sr-фторапатиту (фторкафіту).

Апатит з усіх проаналізованих (табл. 3) зерен характеризується високим вмістом фтору (тобто відноситься до фторапатиту). Зважаючи на наявність рідкісноземельних мінералів у породі, весь фторапатит має доволі низький вміст REE (не більше 2 %). Серед них мікрозондовим аналізом виявлено лише La і Ce, вміст яких є приблизно однаковим, хоча складається враження, що частіше лантан переважає над церієм.

Таблиця 2. Результати мікрозондового аналізу бурбанкітів мас. %
Table 2. Microprobe analyses of burbankites, wt. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Na ₂ O	10,47	10,51	10,37	10,58	10,54	9,96	10,42	10,02	10,55	10,39	10,29	10,27	10,23	10,15	10,24	9,72
CaO	13,12	13,36	13,14	12,47	12,31	7,82	12,61	9,28	9,64	12,47	12,62	12,59	12,51	12,69	12,41	10,14
SrO	35,45	35,31	35,21	34,40	34,78	42,07	34,56	38,58	37,03	34,47	34,05	37,42	37,32	37,09	37,90	39,68
BaO	0,61	0,68	0,57	0,67	0,99	0,00	0,56	1,63	1,50	0,63	0,00	0,85	—	0,73	0,78	1,66
La ₂ O ₃	1,95	2,05	1,75	2,58	2,92	2,98	2,28	2,67	2,87	2,71	2,43	1,78	1,33	1,82	1,62	1,65
Ce ₂ O ₃	0,97	1,12	1,21	1,63	1,66	1,87	1,73	2,01	2,04	1,75	2,13	0,91	1,00	0,88	0,71	1,02
Pr ₂ O ₃	—	—	0,00	—	0,00	0,00	—	0,00	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂ *	34,28	34,54	34,10	33,95	34,06	32,82	31,81	33,00	33,33	33,81	33,51	34,43	33,99	34,25	34,36	33,15
Сума	96,87	97,59	96,33	96,28	97,27	97,52	93,96	97,19	97,60	95,91	95,19	98,26	96,37	97,72	98,03	97,03
<i>Кількість катіонів у формулі (розраховано)</i>																
Na	2,16	2,17	2,15	2,22	2,20	2,15	2,19	2,13	2,24	2,18	2,18	2,12	2,14	2,11	2,12	2,08
Ca	150	1,52	1,51	1,44	1,41	0,93	1,46	1,11	1,14	1,44	1,48	1,44	1,44	1,46	1,42	1,20
Sr	2,19	2,17	2,19	2,15	2,17	2,72	2,17	2,48	2,33	2,17	2,16	2,31	2,33	2,30	2,34	2,54
Ba	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	—	0,03	0,07	0,07	0,03	—	0,04	—	0,03	0,03	0,07
La	0,08	0,08	0,07	0,10	0,12	0,12	0,09	0,11	0,12	0,11	0,10	0,07	0,05	0,07	0,06	0,07
Ce	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08	0,07	0,09	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04
Pr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примітка. * — розраховано на 5 мол. CO₂ (згідно з формулою); ** — в ан. 32 і 33 вміст Sm₂O₃ становить 0,02 і подібної форми), включеного в нефеліні (рис. 2): 1–3 — центральна частина зерна; 4–10 — крайова частина зерна; 11 — інше міаролоподібне виділення суттєво бурбанкітового складу з вrostками (включеннями) стронціаніту 27–29 — інша ділянка породи, міаролоподібне виділення, яке складається переважно з стронціаніту, в якому вrost- 29 — бурбанкіт кальцитовий криптозернистий агрегат на краю крупного зерна стронціаніту; 30 — інша ділянка поро- (ан. 31) та прожилка в нефелінових сієнітах Покрово-Київського масиву (32 — збагачений на Sr, 33 — збіднений

Note. * — is calculated on the basis of 5 (CO₃)-group (according to the formula); ** — in analyzes 32 and 33, the content nepheline (Fig. 2): 1–3 — the central part of the grain; 4–10 — the marginal part of the grain; 11 — individual grain intergrowth and nepheline (Fig. 3): 12–23 — central part; 24, 26 — its rim parts; 27–29 — another assemblage (strontianite + burbanki-part of the breed, small inclusion in silicates (titanite, aegirine); 31–33 — grains from miarole-like assemblage (an. 31) and

Окрім того, у фторапатиті надто мало інших елементів-домішок, а також зафіксовано незначний вміст Na_2O , SiO_2 і FeO (табл. 3), роль яких у структурі апатиту не з'ясовано.

Мінерали рідкісноземельних елементів у ювітах менше поширені, ніж мінерали Sr. Окрім згаданого вище REE-Sr-мінералу анкіліту-(La), виявлено ще три власні мінерали Ce і La. Їхні різновиди попередньо названі бритоліт-(La) $((\text{La,Ce})_3\text{Ca}_2(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{F,OH}))$, бастнезит-(La) $((\text{La,Ce})\text{CO}_2\text{F})$ і бастнезит-(Ce) $(\text{Ce, La})\text{CO}_2\text{F}$. Ці мінерали мають мікроскопічні розміри як включення в стронціаніті (бритоліт) та/або бурбанкіті (бастнезит), чи як дрібні виділення (облямівки) по краях цих двох мінералів (рис. 1–4). При цьому в бастнезитах зафіксовано високий вміст SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , тобто компоненти вмісних мінералів або сусідніх силікатів. Цікаво, що поруч спостерігаються лантановий і церієвий різновиди бастнезиту. Попередньо ці мінерали діагностовано

за високим вмістом рідкісноземельних елементів, низьким вмістом кальцію (хоча мінерал контактує з багатим на CaO бурбанкітом) та наявністю фтору. Зауважимо, що в малінітах бастнезит і паризит трапляються значно частіше, ніж у ювітах, їхні зерна мають більший розмір.

Мінерал, попередньо названий фторбритолітом-(La), задовільніше розраховується (табл. 4) на формулу цериту типу $(\text{La,Ce,Ca})_9(\text{Mg,Fe,Al})\text{Si}_7(\text{O,OH,F})_{28}$. У літературі наведено й інші формули цериту — $(\text{Ce,Ca})_9(\text{Mg,Fe})\text{Si}_7(\text{O,OH,F})_{28}$; $(\text{La,Ce,Ca})_9(\text{Fe,Ca,Mg})(\text{SiO})_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_4(\text{OH})_3$ [15]; $\text{Ce}_3\text{Si}_2\text{O}_8\text{OH}$. Очевидно, цей силікат La і Ce заслуговує на докладніші дослідження, які стануть можливими у разі виявлення більших його зерен. Але у такому випадку може бути іншим його хімічний склад. Можливо, церит (бритоліт) є реакційним мінералом на контакті стронціаніту та/або бурбанкіту з розташованими поруч силікатами.

17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
9,91	9,62	9,66	9,56	9,92	9,68	10,16	9,65	10,30	9,81	9,83	10,04	10,14	10,62	6,50	7,73	7,33
12,51	10,03	10,73	9,15	12,42	10,02	12,24	9,74	12,58	9,16	13,11	12,59	13,60	8,56	13,06	14,37	6,62
37,05	39,77	39,20	41,63	36,93	40,05	37,43	41,38	38,16	41,76	35,89	35,03	35,30	32,88	39,70	39,90	30,87
0,71	2,14	1,59	1,31	0,64	1,69	0,87	0,74	0,77	1,02	—	—	—	3,24	1,58	0,93	4,51
1,78	1,47	1,57	1,41	1,74	1,21	1,82	1,75	2,01	1,86	1,72	2,04	1,69	3,44	1,75	0,81	10,00
0,66	0,84	0,71	0,60	0,90	0,78	0,84	0,98	1,01	0,86	1,14	1,71	1,38	4,04	1,99	0,71	7,74
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00	0,00	0,0	0	0,18	0,15	0,36
0,00	0,00	0,00	0,00	—	—	0,00	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	—	0,23	0,23	0,24
33,84	33,04	33,18	32,82	33,62	32,96	34,10	33,22	34,76	33,18	33,55	33,33	34,06	32,27	33,84	34,75	32,26
96,46	96,82	96,65	96,47	96,17	96,34	97,47	97,46	99,58	97,65	95,24	94,74	96,17	95,04	98,83	99,64**	100,09**
2,08	2,06	2,06	2,06	2,09	2,08	2,12	2,06	2,10	2,10	2,09	2,14	2,11	2,34	1,36	1,58	1,79
1,45	1,19	1,27	1,09	1,45	1,19	1,41	1,15	1,42	1,08	1,53	1,49	1,57	1,04	1,52	1,62	0,89
2,33	2,56	2,51	2,69	2,33	2,58	2,33	2,64	2,33	2,67	2,27	2,23	2,20	2,16	2,49	2,44	2,25
0,03	0,09	0,07	0,06	0,03	0,07	0,04	0,03	0,03	0,05	—	—	—	0,14	0,07	0,04	0,22
0,07	0,06	0,07	0,06	0,07	0,05	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,08	0,06	0,14	0,07	0,03	0,47
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05	0,07	0,05	0,14	0,08	0,03	0,35
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01	0,02
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01

вано на б); в ан. 31 і 32 формульні коефіцієнти, за [10]

0,08 % відповідно, а Gd_2O_3 — 0,04 і 0,08 % відповідно; 1–10 — різні точки зерна бурбанкіту неправильної (амебоїд) — окреме дрібне зерно бурбанкіту в зростанні з стронціанітом на тій же ділянці породи (включення в калішпа-серед канкриніту і нефеліну (рис. 3): 12–23 — центральна частина виділення; 24, 26 — крайові його частини; ки і включення бурбанкіту, кальциту, цериту (бритоліту-(La)); 27 — мікроскопічне включення в стронціаніті; 28, ди, дрібне включення бурбанкіту в силікатах (титаніт, егірін); 31–33 — бурбанкіт з мигдалеподібного виділення на Sr) [10].

of Sm_2O_3 is 0.02 and 0.08 % respectively, and Gd_2O_3 is 0.04 and 0.08 % respectively; 1–10 — different points of a grain in with strontianite (inclusion in K-feldspar); 12–26 — miarole-like assemblage (burbankite + strontianite) between cancrinite + calcite + cerite/britholite-(La)); 27 — inclusions in strontianite; 28, 29 — outer part of strontianite grain; 30 — another veins in nepheline syenite of the Pokrovo-Kyryivovo massif (32 — enriched in Sr, 33 — depleted in Sr) [10].

Виходячи з отриманих результатів мікрзондового дослідження, попередньо можна відносити цей REE-силікат до цериту-(La), подібного до такого з Хібін [15].

Власних мінералів ніобію в ювітах, на відміну від малінітів, не виявлено. Зафіксовано лише високий вміст Nb₂O₅ (9,6 %) в пірофаніті, включеному в гетценіті. При цьому у пірофаніті наявне включення ідіоморфного кристалика фторапатиту (рис. 5), аналіз якого наведено в табл. 3. В пірофаніті наявні мірмекіто-подібні включення мінералу заліза з незначним вмістом титану і мангану. Ймовірно, це ексо-

люційні вrostки гематиту (ізоструктурного з ільменітом і пірофанітом). У табл. 5 наведено хімічний склад (мікрзондовий аналіз) пірофаніту з двох зразків ювітів. Принагідно зауважимо, що в пірофаніті та ільменіті з малінітів також було виявлено підвищений вміст Nb (0,5–2,2 Nb₂O₅) [13], що трохи менше, ніж у досліджуваному пірофаніті ювітів (ільменіт в останніх не виявлено). Ніобій у суттєвій кількості ізоморфно входить в інші мінерали ювітів — гетценіт і титаніт.

Мінерали цирконію в ювітах, як і в малінітах, представлені двома мінералами —

Таблиця 3. Результати мікрзондового аналізу багатого Sr фторапатиту, мас. %

Table 3. Microprobe analyses of Sr-rich fluorapatite, wt. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	0,60	0,51	0,66	0,58	0,64	0,41	0,50	0,47	0,60	0,49	0,47	0,56	0,53	0,45
P ₂ O ₅	39,36	38,37	39,86	39,61	39,59	38,91	39,34	39,39	39,35	39,70	39,73	38,12	38,08	38,40
La ₂ O ₃	0,89	0,41	0,00	0,00	0,49		0,00	0,38	0,42	0,40	0,00	0,75	0,00	0,53
Ce ₂ O ₃	1,02	0,00	0,00	0,00	0,68	0,00	0,40	0,00	0,39	0,00	0,00	0,69	0,00	0,47
Nd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,46					0,00	0,26	0,24	0,36	0,62	0,48	0,41	0,32	0,53
CaO	47,05	45,89	48,56	47,77	46,72	46,74	48,00	47,54	47,57	47,05	48,19	41,41	42,12	41,76
SrO	8,02	10,03	9,69	9,98	9,97	11,21	9,18	9,95	9,53	9,86	8,86	16,36	16,49	16,37
Na ₂ O	0,40	0,00			0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	3,60	3,51	3,66	3,61	3,62	3,64	3,62	3,63	3,62	3,60	3,63	3,45	3,48	3,48
Sum	101,40	98,72	102,43	101,55	101,71	100,91	101,30	10,60	101,84	101,73	101,36	101,75	101,02	101,99
O-F ₂	1,52	1,48	1,54	1,52	1,52	1,53	1,52	1,53	1,52	1,52	1,53	1,45	1,47	1,47
Sum	99,88	97,24	100,89	100,03	100,19	99,38	99,78	100,07	100,32	100,21	99,83	100,30	99,55	100,52
<i>Формула, розрахована на 10 катіонів у позиції Ca</i>														
Si	0,053	0,046	0,057	0,051	0,057	0,036	0,044	0,041	0,053	0,043	0,041	0,051	0,048	0,041
P	2,925	2,944	2,925	2,941	2,976	2,909	2,913	2,921	2,915	2,956	2,939	2,946	2,931	2,951
La	0,029	0,014	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,012	0,014	0,013	0,000	0,025	0,000	0,018
Ce	0,033	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,013	0,000	0,012	0,000	0,000	0,023	0,000	0,016
Nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,018	0,026	0,046	0,035	0,031	0,024	0,040
Ca	1,428	4,459	4,513	4,492	4,449	4,426	4,503	4,465	4,464	4,438	4,516	4,054	4,106	4,065
Sr	0,408	0,527	0,487	0,508	0,513	0,574	0,466	0,505	0,484	0,503	0,449	0,886	0,869	0,862
Na	0,068	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
F	0,999	1,006	1,003	1,001	1,017	1,017	1,001	1,005	1,002	1,001	1,003	0,996	1,001	0,999

Примітка. SO₃ та Cl — не виявлено; 1 — ідіоморфний кристалик фторапатиту, включений у пірофаніті (рис. 5), пірофаніт в свою чергу є включеним у гетценіт; 2 — окреме дрібне включення фторапатиту в тому ж кристалі гетценіту; 3, 4 — інша ділянка ювіту, зерна фторапатиту, включені в титаніті; 5 — інша ділянка породи, включення видовженого кристалика фторапатиту в канкриніті; 6 — інша ділянка породи, видовжене зерно фторапатиту контактує з титанітом і нефеліном; 7–14 — мозаїчне зерно фторапатиту в аніті (рис. 6): світлі зони — збагачені на Sr (16 % SrO), темніша зона — з нижчим вмістом Sr (9–10 % SrO); 7–11 — точки аналізування (2, 3, 5, 8, 9) в темному фторапатиті, 12–14 — світлі зони (4, 6, 7), збагачені на Sr.

Note. SO₃ and Cl — not detected; 1 — is an idiomorphic crystal of fluorapatite, which is included in pyrophanite (Fig. 5), at the same time pyrophanite is included in the gōtzenite; 2 — individual inclusion of fluorapatite in the same crystal of gōtzenite; 3, 4 — grains of fluorapatite, included in titanite; 5 — another part of the rock, the inclusion of an elongated crystalline fluorapatite in cancrinite; 6 — elongated grain of fluorapatite contacts with titanite and nepheline; 7–14 — mosaic grain of fluorapatite in annite (Fig. 6): light zones — enriched on Sr (16 % SrO), darker zone — with a lower content of Sr (9–10 % SrO); 7–11 — the analysis points (2, 3, 5, 8, 9) in the dark fluorapatite, 12–14 — light zones (4, 6, 7) enriched on Sr.

цирконом ($ZrSiO_4$) та натросилікатом цирконію, який є подібним до ілериту ($Na_2 \times ZrSi_3O_8 \cdot 3H_2O$) або катаплейту ($(Na,Ca)_2 \times ZrSi_3O_8 \cdot 2H_2O$). У малінїтах натросилікат Zr було названо катаплейтом. Подібний мінерал ювітів спостережено у вигляді мікроскопічних включень у гетценіті. Від катаплейту малінїтів він відрізняється трохи вищим вмістом цирконію і нижчим кальцію. Є підстави віднести цей мінерал до ілериту (табл. 6). Зауважимо, що ілерит і безкальцієвий катаплейт мають однакове співвідношення вмісту Na, Zr і Si ($Na_2ZrSi_3O_8$), відрізняючись різною кількістю кристалізаційної води: $2H_2O$ — для катаплейту і $3H_2O$ — для ілериту. Ці цирконосилікати в малінїтах та ювітах характеризуються підвищеним вмістом Nb (1,4—1,7 % Nb_2O_5).

Циркон зафіксовано в ювітах (і в малінїтах) у вигляді дрібних кристаликів (діагностика за результатом сканування). Цирконій у значній кількості може ізоморфно входити в гетценіт і титаніт, які є характерними мінералами ювітів.

Мінерали зі значною домішкою рідкісних елементів. Рідкісні елементи (Nb, Zr, REE, Sr, Ba) містяться у підвищеній кількості у характерних мінералах ювітів — титаніті та гетценіті. Останнього в ювітах трохи менше, ніж у малінїтах. Проте в гетценіті з ювітів загалом мало включень інших мінералів, а в гетценіті малінїтів багато дрібних пойкилітових включень нефеліну, рідше — піроксену, слюд. Це, ймовірно, було головною причиною того, що з нефелінових сієнітів (ювітів) можна було виділити концентрати Са-ринкиту (гетценіту) для визначення його хімічного складу (з допомогою хімічного аналізу методом "мокрої" хімії) [2, 5]. Окрім того, гетценіт у ювітах є одноріднішим і менш зміненим, ніж у малінїтах, де він часто ділянками змінений (гідратований), що проявилось у пониженій сумі головних оксидів, визначених за допомогою мікрозондового аналізу.

У гетценіті ($NaCa_5Ti(Si_2O_7)OF_3$) із ювітів (досліджено два кристали) визначено такий вміст рідкісних елементів, %: ZrO₂ — 1,0—5,5; Nb₂O₅ — 0,6—1,2; La — до 1,2; Ce — до 1,4; Sr — 1,0—2,8. Це стільки ж або трохи менше, ніж у гетценіті малінїтів. Схоже, що гетценіт є головним мінералом, в якому зосереджена більша частина Zr, а також значна — Nb, Sr і REE ювітів та малінїтів.

Таблиця 4. Результати мікрозондового аналізу рідкісноземельного силікату-(La) з ювіту Покрово-Киріївського масиву і порівняння з ним цериту-(La), мас. %

Table 4. Microprobe analyses of REE-silicate-(La) in juvite from Pokrovo-Kyryivovo massif of compared to cerite-(La), wt. %

Компонент	1	2	3	4
SiO ₂	22,44	22,44	22,14	22,38
Al ₂ O ₃	0,76	0,62	1,36	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	1,40
FeO	1,58	1,84	0,90	—
MgO	—	—	—	0,51
CaO	4,70	3,90	3,79	5,09
SrO	1,47	1,83	1,21	1,97
P ₂ O ₅	—	—	—	0,63
La ₂ O ₃	33,89	35,76	38,40	37,57
Ce ₂ O ₃	26,75	25,72	23,16	23,67
Pr ₂ O ₃	1,28	—	0,0	0,61
Nd ₂ O ₃	1,54	1,29	1,34	1,48
Sm ₂ O ₃	—	—	—	0,10
Gd ₂ O ₃	—	—	—	0,24
H ₂ O	—	—	2,0	3,20
F	1,02	2,00	1,82	—
Сума	95,19	95,40	94,12	98,85

Кількість катіонів (17), розрахованих на формулу $(La,Ce,Ca)_9(Ca,Fe,Mg,Al)(SiO_4)_3[SiO_3(OH)]_4(OH,F)_2$

La	3,86	4,22	4,60	4,23
Ce	3,04	3,02	2,75	2,65
REE _{total}	7,32	7,39	7,51	7,14
Ca	1,60	1,35	1,32	1,67
Sr	0,27	0,35	0,23	0,35
Fe	0,42	0,48	0,23	0,32
Mg	—	—	—	0,23
Al	0,29	0,23	0,53	—
Si	7,11	7,20	7,18	6,84
P	—	—	—	0,16
F	1,03	2,02	1,87	—

Примітка. 1—3 — церит-(La) із ювіту Покрово-Киріївського масиву, мікроскопічні зерна в асоціації з стронціанітом: 1 — на краю зерна стронціаніту біля його контакту з канкринітом та анітом; 2 — друге мікроскопічне зерно в іншій ділянці стронціанітового виділення, контакт стронціаніту з калішпатом; 3 — те ж, край зерна стронціаніту на контакті з кальцитом; 4 — церит-(La) з Хібін, Юкспор [15].

Note. 1—3 — cerite-(La) from the juvite of the Pokrovo-Kyryivovo massif, microscopic grains in association with strontianite: 1 — on the edge of the grain of strontianite at its contact with cancrinite and anite; 2 — on the contact of strontianite with K-feldspar; 3 — on the contact of strontianite with calcite; 4 — cerite-(La) from Khibina, Yukspor [15].

Цей мінерал потребує спеціального розгляду, який автори намагатимуться здійснити найближчим часом і підготували окрему статтю.

Як згадано вище, власних мінералів барію в ювітах не виявлено. Ва у незначних кількостях ізоморфно входить переважно в калішпат (до 0,45 % ВаО), меншою мірою — в слюду (до 0,45 % ВаО). Найчастіше Ва у цих мінералах мікрзондовий аналіз не фіксує. Схоже на те, що головним концентратором Ва у ювітах є бурбанкіт (табл. 2), хоча цього мінералу в породі доволі мало. Зрештою, в ювіті (аналіз *ICP-MS*) барію теж небагато (799 ppm), тоді як в маліньїті його значно більше (2910 ppm) [4]. Однак, за іншими даними, Ва у нефелінових сієнітах значно більше (2420 ppm), але менше, ніж у маліньїтах (3250 ppm) [1, с. 236].

Титаніт (сфен) (CaTiSiO_5) — звичайний акцесорний мінерал ювітів, в маліньїтах його кількість досягає перших відсотків. Титаніт є одним з найбільш ранніх мінералів, його ідіоморфні кристалики різного розміру (від 0,05 до 10–20 мм, іноді більше) включені практично у всі породоутворювальні мінерали ювітів та маліньїтів. Через обмежений обсяг не наводимо повністю характеристики цього мінера-

лу, зазначимо лише, що титаніт із ювітів є одним із головних концентраторів Nb (0,7–1,5, іноді 2,4 % Nb_2O_5), значною мірою Zr (0,7–1,6, іноді 3,9 % ZrO_2). Проте в титаніті з ювітів мікрзондовий аналіз не зафіксував Y і REE, тобто їх менше, ніж в однойменному мінералі з маліньїтів [13]. У двох аналізах титаніту визначено 0,9 % SrO.

Обговорення результатів та деякі петрогенетичні висновки. В ювітах виявлено такого ж типу (види, різновиди) акцесорні мінерали Sr, REE, Nb, Zr, як і в генетично споріднених із ними маліньїтах. Складається враження, що в ювітах цих мінералів загалом менше, принаймні рідкісноземельних, цирконієвих і особливо ніобієвих. Проте виділення стронціаніту та бурбанкіту в ювітах можуть бути значно більшого розміру і не так тісно пов'язані з гетценітом (мікрміароли), як у маліньїтах. Більший розмір деяких міаролоподібних виділень суттєво стронціанітового або бурбанкітового складу (рис. 1–4) зумовлено, очевидно, більш крупнозернистою структурою ювітів і, відповідно, повільнішою кристалізацією цих порід, хоча в ювітах наявні також і мікроскопічні виділення розглянутих вище мінералів рідкісних елементів.

Таблиця 5. Результати мікрзондового аналізу збагаченого Nb пірофаніту, мас. %

Table 5. Microprobe analyses of Nb-enriched pyrophanite, wt. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
TiO ₂	45,34	50,28	45,89	49,36	46,52	3,64	15,38	50,10	48,50	48,40	49,80
V ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0	0,29	0,0	0,0	0,0	0,45	0,38	0,50	0,55
MnO	38,89	42,33	38,22	40,73	38,60	1,18	3,90	29,40	29,10	31,90	28,80
FeO	3,07	3,40	3,64	5,33	4,88	84,43	71,08	16,00	16,50	10,40	16,20
ZnO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	9,33	2,60	9,61	2,60	7,72	—	0,80	0,32	1,91	7,26	1,42
Сума	96,63	100,07	97,36	98,51	97,72	89,24	91,60	96,18	96,39	98,51	96,71
<i>Кількість катіонів у формулі (розраховано на 2)</i>											
Ti	0,92	0,97	0,93	0,96	0,93	0,07	0,31	0,99	0,96	0,96	0,99
Mn	0,89	0,93	0,87	0,89	0,87	0,03	0,09	0,65	0,65	0,72	0,64
Fe	0,07	0,07	0,08	0,12	0,11	1,90	1,59	0,35	0,36	0,23	0,36
Nb	0,11	0,03	0,12	0,03	0,09	—	0,01	—	0,02	0,09	0,02

Примітка. 1–6 — точки аналізування зерна пірофаніту, зр. 44-64: субідіоморфне зерно пірофаніту з ексклюційними вrostками гематиту (7, 8), включення в гетценіті; в пірофаніті ідіоморфний кристалик Sr-фторапатиту (рис. 5); 6, 7 — ексклюційні вrostки гематиту; 8–11 — дрібні зерна пірофаніту з іншого зразка ювіту (№ 173). Ан. 1–7 — виконано В.В. Шаригінін (ІГМ СВ РАН, м. Новосибірськ); 8–11 — С.І. Курило (ІГМР НАН України, м. Київ).

Note. 1–6 — analysis points of pyrophanite, sample 44-64: a subidiomorphic grain of pyrophanite with hematite exsolution (7, 8), inclusion in götzenite; in pyrophanite is an idiomorphic crystal of fluorapatite (Fig. 5); 6, 7 — exsolutions of hematite; 8–11 — small pyrophanite grains from another sample of the juvite (No. 173). Analyzes 1–7 — analyzed by V.V. Sharygin (the IGM SB of the RAS, Novosibirsk); 8–11 — S.I. Kurylo (the IGM OF of the NAS of Ukraine, Kyiv).

Виявлено деякі, інколи суттєві, відмінності хімізму та різна кількість однойменних мінералів у ювітах і маліньїтах, що їх ми спробували пояснити, виходячи з геохімічних особливостей цих порід. У маліньїтах значно більше рідкісних елементів, ніж у ювітах, ppm: REE — 1035 і 443, Y — 72 і 37, Sr — 3340 і 2444, Ba — 2910 і 799, Zr — 1269 і 844, Nb — 290 і 210 відповідно. Окрім того, співвідношення Ce і La — головних рідкісноземельних елементів — у ювітах і маліньїтах різні. Вміст Ce і La у ювітах становить 196,5 і 173,9 ppm, тобто майже однаковий, а в маліньїтах вміст Ce і La суттєво різниться — 473,3 і 256,7. Отже, в ювітах частка La в сумі РЗЕ значно більша, ніж у маліньїтах, хоча абсолютний вміст La і Ce в ювітах нижчий, ніж маліньїтах. Цими відмінностями концентрації REE та співвідношення La/Ce в ювітах та маліньїтах можна, на нашу думку, пояснити різну кількість (меншу в ювітах) акцесорних мінералів у порівнюваних породах, а також часту перевагу La над Ce у рідкісноземельних мінералах ювітів.

Авторам не зовсім зрозумілим є зменшення концентрації REE та збільшення частки La у сумі REE ювітів порівняно з маліньїтами. Можна лише навести аналогії за зміною концентрації рідкісних (несумісних) металів у більш ранніх і меланократових породах порівняно з пізнішими лейкократовими. Такими є більш ранні збагачені цирконієм і рідкісноземельними елементами сієніти та бідніші на ці елементи і пізніші кварцові сієніти Азовського та Яструбецького родовищ. Один із авторів (С.Г. Кривдік) пояснював це насиченістю Zr і REE сієнітового розплаву і масовою кумуляцією циркону, бритоліту та аланіту в Азовському та Яструбецькому родовищах. За такого процесу пізніший розплав складу кварцового сієніту або навіть лужного граніту (з егірином та рибекітом у Яструбецькому масиві) ставав значно біднішим на вказані рідкісні метали. Проте це петрологічна проблема, яка виходить за рамки цієї статті.

У попередніх публікаціях [9, 13] наголошено, що лужні породи (маліньїти та ювіти) Покрово-Киріївського масиву подібні до маліньїтів та нефелінових сієнітів (рисчоритів) Хібінського масиву. Цікаво зазначити, що рідкісноземельний силікат, в якому La переважає над Ce, названий попередньо фторбритолітом-La, є подібним до цериту-(La) $(La, Ce, Ca)_6(Fe, Ca, Mg)(SiO_4)_3[SiO_3(OH)]_4(OH)_3$ з Хібін [15], аналіз якого наведено в табл. 4.

Таблиця 6. Результати мікрозондового аналізу натрієвого цирконосилікату (ілериту), мас. %

Table 6. Microprobe analyses of Na-Zr-silicate (hilairite), wt. %

Компонент	1	2	3	4	5
SiO ₂	43,22	43,77	43,60	42,97	44,90
ZrO ₂	28,50	27,72	28,37	29,37	30,69
CaO	1,94	2,87	2,21	—	—
Na ₂ O	12,63	11,24	11,67	14,77	15,44
K ₂ O	0,18	0,31	0,30	—	—
FeO	0,66	0,00	0,32	—	—
Nb ₂ O ₅	1,60	1,70	1,54	—	—
H ₂ O	—	—	—	12,88	8,97
Сума	89,33	88,22	88,44	100,00	100,00
<i>Кількість катіонів у формулі (розраховано на 6)</i>					
Si	3,03	3,14	3,12	3,00	3,00
Zr	0,97	0,97	0,99	1,00	1,00
Ca	0,15	0,22	0,17	—	—
Na	1,71	1,56	1,62	2,00	2,00
K	0,02	0,03	0,03	—	—
Nb	0,05	0,06	0,04	—	—
Fe	0,04	0,00	0,02	—	—

П р и м і т к а. 1—3 — дрібне включення натрієвого цирконосилікату на краю зерна гетценіту; 4 — ідеальний склад ілериту Na₂ZrSi₃O₉ · 3H₂O; 5 — ідеальний склад катаплеїту/гейдоннеїту Na₂ZrSi₃O₉ · 2H₂O.

Н o t e. 1—3 — the small inclusion of sodium zircon silicate on the edge of götzenite; 4 — the ideal composition of hilairite Na₂ZrSi₃O₉ · 3H₂O; 5 — the ideal composition of the catapleite/gaidonnayite Na₂ZrSi₃O₉ · 2H₂O.

Отже, в Покрово-Киріївському масиві, аналогічно Хібінському, суттєво церєві мінерали можуть змінюватися на суттєво лантанові [11] в процесі еволюції перенасичених лугами (агпаїтових) магм і пов'язаних із ними флюїдів. Принагідно зауважимо, що в рідкісноземельних мінералах переважної більшості лужних порід України (у тому числі маліньїтах Покрово-Киріївського масиву) Ce переважає над La [8].

Проявляється ще одна не зовсім зрозуміла особливість мінералогії та петрології досліджуваних ювітів: в них доволі рідко (порівняно з маліньїтами) фіксувався під час мікрозондових досліджень кальцит в асоціації з стронціанітом, бурбанкітом та коротко розглянутими вище рідкісноземельними карбонатами. Це тим більше цікаво, позаяк в зоні зчленування Українського щита зі структурою складчастого Донбасу (де знаходиться Покрово-Киріївський масив) було виявлено ефузивні карбонатити [14]. Певною мірою це може бути одним з критеріїв для віднесення Пок-

рово-Кириївського масиву до габро-сієнітового, а не лужно-ультраосновного (карбонатитового) комплексу.

Є всі підстави вважати, що лужні породи Покрово-Кириївського масиву теж формувалися за агаїтовою схемою еволюції [7], що обумовило мінеральне багатство та розмаїття мінералів рідкісних елементів. Їх необхідно дослідити на сучасному рівні і належним чином оцінити. Авторі сподіваються, що ця стаття спонукатиме до таких досліджень.

Автори вдячні співробітникам відділу регіональної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудотворення імені М.П. Семененка НАН України (м. Київ), зокрема доктору геол. наук Г.О. Кульчицькій за надані зразки нефелінових сієнітів із Покрово-Кириївського масиву для мікрозондового дослідження, а також кандидату геол. наук С.І. Курило за мікрозондові аналізи пірофаніту з одного зразка ювіту. Авторі висловлюють подяку Н.С. Карманову, М.В. Хлестову і Є.Н. Нигматуліній (Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболева Сибірського відділення РАН, м. Новосибірськ) за допомогу під час проведення мікрозондового дослідження.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Базит-гипербазитовый* магматизм и минерализация Восточно-Европейской платформы / Под ред. В.И. Гоньшковой. — М. : Недра, 1973. — 296 с.
2. Вальтер А.А., Еременко Г.К., Стрёмовский А.М. О кальциевом ринкитизме из щелочных пород Украины // Докл. АН СССР. — 1963. — 150, № 3. — С. 639—641.
3. *Геохимия*, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2. Минералогия редких элементов / Ред. К.А. Власов. — М. : Наука, 1964. — 822 с.
4. Дубина А.В., Кривдик С.Г., Шарыгин В.В. Геохимия нефелиновых и щелочных сиенитов Украинского щита (по данным ICP MS) // Геохимия. — 2014. — 36, № 10. — С. 907—923.
5. Елисеев Н.А., Куншев В.Г., Виноградов Д.П. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. — М.-Л. : Наука, 1965. — 204 с.
6. Еременко Г.К., Вальтер А.А. Акцессорные минералы стронция из щелочных пород Покрово-Киреевского массива (Приазовье) // Природные и трудовые ресурсы Левобережной Украины и их использование : Тез. докл. Третьей Межвед. науч. конф. / Харьков. гос. ун-т. — Харьков, 1967. — С. 67—68.
7. Когарко Л.Н. Проблема генезиса агапитовых магм. — М. : Наука, 1977. — 294 с.
8. Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Шаригін В.В., Дубина О.В. Мінерали лужних порід України // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2012. — 9. — С. 7—34.
9. Кривдик С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневецький О.А., Канунікова Л.І. Мінералого-петрологічні особливості малінітів Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн. — 2016. — 38, № 2. — С. 52—71.
10. Литвин А.Л., Егорова Л.Н., Кульчицкая А.А., Мельников В.С., Шаркин О.П. Богатый стронцием бербанкит из нефелиновых сиенитов Приазовья // Мінерал. журн. — 1998. — 20, № 2. — С. 12—18.
11. Костылева-Лабуцкова Е.Е., Боруцкий Б.С., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива : В 2 т. — М. : Наука, 1978. — Т. 2. — 588 с.
12. Хомяков А.П., Куликова И.М., Расцветаева Р.К. Фторкафит $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ — новый минерал со структурным мотивом апатита // Зап. Рос. минерал. об-ва. — 1997. — Ч. 126, вып. 3. — С. 87—97.
13. Шаригін В.В., Кривдик С.Г. Мінерали рідкісних елементів у малінітах Покрово-Кириївського масиву (Україна) та їхній петрогенезис // Мінерал. журн. — 2017. — 39, № 1. — С. 19—35.
14. Шраменко И.Ф., Стадник В.А., Осадчий В.К. Геохимия карбонатитов Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1992. — 212 с.
15. Pakhomovsky Yu.A., Menshikov Yu.P., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V., Bums P.C. Cerite-(La), (La, Ce, Ca)₉(Fe, Ca, Mg)(SiO₄)₃[SiO₃(OH)]₄(OH)₃, a new mineral species from the Khibina alkaline massif: occurrence and structure // Canad. Miner. — 2002. — 40. — P. 1177—1184.
16. Rønsbo J.G. Apatite in the Ilímaussaq alkaline complex: Occurrence, zonation and compositional variation // Lithos. — 2008. — 106. — P. 71—82.

Надійшла 18.10.2017

REFERENCES

1. Gonshakova, V.I. (ed.) (1973), *Mafic-ultramafic magmatism and metallogeny of the East European Platform (platformal stage of evolution)*, Nedra, Moscow, RU, 296 p.
2. Valter, A.A., Eremenko, G.K. and Stremovsky, A.M. (1963), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 150, No 3, Moscow, RU, pp. 639-641.
3. Vlasov, K.A. (ed.) (1964), *Geokhimiya, mineralogiya i geneticheskiye tipy mestorozhdeniy redkikh elementov*, Vol. 2, *Mineralogiya redkikh elementov*, Nauka, Moscow, RU, 822 p.
4. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G. and Sharygin, V.V. (2014), *Geochemistry*, Vol. 36, No 10, Moscow, RU, pp. 907-923.

5. Eliseev, N.A., Kunshev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965), *Proterozoic intrusive complex of Eastern Azov region*, Nauka, Moscow-Leningrad, RU, 204 p.
6. Eremenko, G.K. and Valter, A.A. (1967), *Tez. dokl. Tretey Mezhd. nauch. konf., Kharkovskiy Gos. Univ.*, Kharkov, UA, pp. 67-68.
7. Kogarko, L.N. (1977), *Problema henezisa agpaitovykh magm*, Nauka, Moscow, RU, 294 p.
8. Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Sharygin, V.V. and Dubyna, O.V. (2012), *Zap. Ukr. Mineral. tov.*, Vol. 9, Kyiv, UA, pp. 7-34.
9. Kryvdik, S.G., Gatsenko, V.O., Lunev, E.S., Vyshnevskiy, O.A. and Kanunikova, L.I. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 2, Kyiv, UA, pp. 52-71.
10. Litvin, A.L., Egorova, L.N., Kulchytska, H.O., Melnikov, V.S. and Sharkin, O.P. (1998), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 20, No. 2, Kyiv, UA, pp. 12-18.
11. Kostyleva-Labuntsova, E.E., Borutsky, B.S., Sokolova, M.N., Shlyukova, Z.V., Dorfman, M.D., Dudkin, O.B. and Kozyreva, L.V. (1978), *Mineralogy of Khibiny massif*, in 2 t., Vol. 2, Nauka, Moscow, RU, 588 p.
12. Khomyakov, A.P., Kulikova, I.M. and Rastsvetaeva, R.K. (1997), *Zap. Ros. Mineral. ob-va*, Ch. 126, Vyp. 3, St. Petersburg, RU, pp. 87-97.
13. Sharygin, V.V. and Kryvdik, S.G. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 1, Kyiv, UA, pp. 19-35.
14. Shramenko, I.F., Stadnik, V.A. and Osadchiy, V.K. (1992), *Geokhimiya karbonatitov Ukrainського shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 212 p.
15. Pakhomovsky, Yu.A., Menshikov, Yu.P., Ivanyuk, G.Yu., Krivovichev, S.V. and Bums, P.C. (2002), *Canad. Miner.*, Vol. 40, pp. 1177-1184.
16. Rønsbo, J.G. (2008), *Lithos*, Vol. 106, pp. 71-82.

Received 18.10.2017

В.В. Шарыгин^{1,2}, С.Г. Кривдик³

¹ Федер. гос. бюджет. учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
630090, г. Новосибирск, РФ, пр-т Акад. Коптюга, 3

² Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования
Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, РФ, ул. Пирогова, 1
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

³ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net

МИНЕРАЛЫ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЮВИТАХ ПОКРОВО-КИРЕЕВСКОГО МАССИВА (ПРИАЗОВЬЕ, УКРАИНА)

Исследованы акцессорные минералы ювитов Покрово-Киреевского массива (Приазовье, Украина). Приведены результаты микронзондового анализа минералов редких элементов (Sr, REE, Zr, Nb): бурбанкита, стронцианита, бастнезита-(La), бастнезита-(Ce), илерита, церита-(La), богатого Sr (9–16 % SrO) фторапатита, обогащенного Nb (до 9,6 % Nb₂O₅) пиррофанита и других минералов, концентрирующих Nb, REE (титанит, гетценит). Для некоторых зерен Sr-фторапатита и пиррофанита характерны структуры распада твердых растворов и/или мозаичная зональность. Неоднородность химического состава в Sr-фторапатите (мозаичность или структуры распада) четко фиксируется по содержанию SrO: 9–10 и 16 мас. %. В пиррофаните присутствуют экссолюционные вставки гематита. Выявлены некоторые отличия между акцессорными минералами ювитов и ранее исследованными одноименными минералами малиньитов. В REE-содержащих минералах ювитов (бурбанкит, анкилит, бастнезит, фторапатит, церит) La чаще преобладает над Ce, а в одноименных минералах малиньитов — наоборот. Бурбанкит ювитов и малиньитов характеризуется высоким содержанием Sr и Na и низким Ba. В бурбанките ювитов концентрации REE более низкие. Выделяются две разновидности стронцианита: с высоким (до 11 мас. %) и низким (до 2,7 мас. %) содержанием CaO. Первый образует самостоятельные выделения (обычно с включениями бурбанкита), а второй — мелкие включения в крупных зернах бурбанкита. В целом, акцессорная минерализация в ювитах и малиньитах Покрово-Киреевского массива подобна таковой в агпайтовых фельдшпатоидных сиенитах крупных щелочных комплексов мира.

Ключевые слова: Покрово-Киреевский массив, акцессорные минералы редких элементов, бурбанкит, стронцианит, бастнезит, церит-La, Sr-фторапатит, илерит, Nb-пиррофанит.

V.V. Sharygin^{1,2}, *S.G. Kryvdik*³

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the RAS
3, Acad. Koptyuga Ave., Novosibirsk, Russia, 630090

² Novosibirsk State University
1, Pirogova Str., Novosibirsk, Russia, 630090
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

³ M.P. Semenenko Institute Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: kryvdik@ukr.net

MINERALS OF RARE ELEMENTS IN JUVITES OF THE POKROVO-KYRIYIVO MASSIF (AZOV SEA AREA, UKRAINE)

Accessory minerals have been studied in detail in juvites of the Pokrovo-Kyriyivo Massif (Azov Sea area, Ukraine). The chemical composition was outlined for trace element (Sr, REE, Zr, Nb) minerals such as burbankite, strontianite, bastnaesite-(La), bastnaesite-(Ce), hilairite, cerite-(La), Sr-rich fluorapatite (9–16 wt. % SrO), Nb-rich pyrophanite (up to 9.6 wt. % Nb₂O₅) and other phases with high Nb and REE content (titanite, götzenite). Exsolution in the solid state and/or mosaic zonality occasionally occur in Sr-fluorapatite and pyrophanite. Chemical inhomogeneity (mosaicism or exsolution) is clearly fixed in Sr-rich fluorapatite by the SrO content: 9–10 and near 16 wt. %. Pyrophanite contains exsolution hematite. Some differences in composition of same accessory minerals are revealed for juvites and related malignites of the Pokrovo-Kyriyivo Massif. In REE-containing minerals from juvites (burbankite, ancylite, bastnaesite, fluorapatite, cerite) La more often predominates over Ce, whereas the same minerals from malignites show a reverse pattern. Burbankite from juvites and malignites has high content of Sr and Na, and low Ba, but burbankite in juvites is less enriched in REE. There are two varieties of strontianite in the CaO concentration: up to 11 wt. % and up to 2.7 wt. %. The first variety forms large individual crystals, commonly with inclusions of burbankite, and the second type occurs as small inclusions in large burbankite grains. In general, the accessory mineralization in juvites and malignites of the Pokrovo-Kyriyivo Massif is quite similar to that in the agpaitic feldspathoid syenites of the large alkaline complexes around the world.

Keywords: Pokrovo-Kyriyivo Massif, accessory minerals of rare elements, burbankite, strontianite, bastnaesite, cerite-(La), Sr-fluorapatite, hilairite, Nb-pyrophanite.