

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.01.071>
УДК 549.552.33(477)

О.В. Дубина, д-р геол. наук, доц., старш. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Навчально-науковий інститут "Інститут геології"
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: dubyna_a@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

С.Г. Кривдік, д-р геол.-мін. наук, проф.
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; <http://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

О.А. Вишневський, канд. геол.-мін. наук, пров. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: vyshnevskyy@i.ua; Researcher ID: I-9996-2018

РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ МІНЕРАЛИ В ЖИЛЬНИХ НЕФЕЛІНОВИХ СІЄНІТАХ ЧЕРНІГІВСЬКОГО КАРБОНАТИТОВОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я)

Досліджено мінерали рідкісних земель у частково змінених жильних нефелінових сієнітах із чернігівського карбонатитового комплексу, Приазов'я. Породоутворювальні мінерали в останніх представлені альбітом, зміненим нефеліном, біотитом та кальцитом. Серед акцесорних мінералів виявлено флуорапатит, аланіт-(Ce), монацит-(Ce), барит та стрональзит. Асоціація головних мінералів-концентраторів REE в таких нефелінових сієнітах виникла внаслідок процесу урівноваження системи мінерал-флюїд та часткової перекристалізації первинних породоутворювальних мінералів. Висока початкова концентрація CaO, CO₃²⁻, лугів та летких компонентів сприяла накопиченню REE у залишкових порціях фонолітового розплаву в процесі його диференціації. Міграція такого розплаву в хімічно контрастні вміщувальні породи та присутність у розчинах Al та Si зумовили кристалізацію аланіту-(Ce). На пізніх етапах постмагматичні флюїди сприяли вилуговуванню Ba, Sr та REE із породоутворювальних мінералів (переважно апатиту та кальциту) та їхнього подальшому переносу і акумуляції в монациті-(Ce), бариті та стрональзиті.

Ключові слова: аланіт-(Ce), монацит-(Ce), барит, стрональзит, нефелінові сієніти, чернігівський карбонатитовий комплекс, Приазов'я, Україна.

Вступ. Нефелінові сієніти (канадити) є доволі поширеними породами в чернігівському карбонатитовому масиві. Вони залягають в північній частині лінійно витягнутого карбонатитового масиву як дайко- або плитоподібне тіло (інтрузія) потужністю 60—150 м і

довжиною ~3,5 км, що тяжіє до західного флангу і залягає серед фенітів і лужних сієнітів цього масиву [1, 4, 5]. Серед нефелінових сієнітів переважають біотит-альбітові різновиди, які детально розглянуті у наведених публікаціях. Як другорядний фемічний міне-

Цитування: Дубина О.В., Кривдік С.Г., Вишневський О.А. Рідкісноземельні мінерали в жильних нефелінових сієнітах Чернігівського карбонатитового масиву (Приазов'я). *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 1. С. 71—79. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.01.071>

рал в цих породах згадувався амфібол типу гастингситу, а останнім часом у південній частині цієї інтрузії виявлено також амфібол-біотитові різновиди, які детально ще не досліджено. У раніше описаних нефелінових сієнітах відмічалися такі характерні мінералогічні та геохімічні особливості — підвищений і високий вміст Zr (мінерал циркон), підвищений вміст Sr і Ba, наявність первинно магматичного кальциту та акцесорних мінералів групи пірохлору.

Водночас, порівняно з іншими породами чернігівського карбонатитового комплексу (карбонатити, лужні піроксеніти, йолітмельтейгіти, лужні сієніти та твейтозити) нефелінові сієніти відзначаються пониженим вмістом рідкісних земель (*REE*) [2]. Хоча були відомі й різновиди із високим вмістом (до 1,15 % REE_2O_3) цих елементів, що згадувалися побіжно в попередніх роботах [4]. Проте мінеральні форми концентрування *REE* в таких нефелінових сієнітах до цього часу залишалися невідомими. Тому в цьому короткому повідомленні ми представляємо результати останніх досліджень жильних аналогів нефелінових сієнітів чернігівського комплексу.

Методи дослідження. Вміст петрогенних елементів у породах визначений традиційним хімічним аналізом в хімічній лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України. Петрографічні характеристики ґрунтуються на узагальненні досліджень 10 шліфів, електронно-мікроскопічні дослідження проводилися на двох полірованих зразках (гл. 152,8 і 126 м). Хімічний склад мінералів визначали за допомогою електронного мікроскопа *JSM-6700F*, обладнаного енергодисперсійним спектрометром *JED-2300 (JEOL)* в ІГМР НАН України. Аналізи виконували за прискорювальної напруги 20 кВ, струм зонда 1,0 нА, розмір зонда 2 мкм, час набору рентгеновського спектра в одній точці — 90 с. Як стандарти використано чисті метали, синтетичні сполуки та природні мінерали. Внесення поправок у результати вимірів і розрахунків концентрацій елементів здійснювали за допомогою методу *ZAF*-корекції.

Петрографічні та мінералогічні особливості. Жильні аналоги нефелінових сієнітів мають незначне поширення і трапляються

лише в одній з свердловин (740), яка розкрила їх західніше головного інтрузивного тіла нефелінових сієнітів. Жильні нефелінові сієніти спостерігалися у двох інтервалах на глибинах 124,8—127 і 209—212 м серед апогранітних фенітів. У першому інтервалі нефелінових сієнітів рідкісноземельні мінерали (аланіт, монацит) спостерігалися у шліфах частіше, що і обумовило їхнє дослідження. Це середньо- і нерівномірнотзернисті світлі породи, які складаються з тих же породоутворювальних мінералів, що й канадити головного тіла: з альбіту, нефеліну, заміщеного вторинними мінералами (мусковіт, цеоліти, альбіт), біотиту і кальциту. Характерними акцесорними мінералами цих порід є пірит, апатит, аланіт, монацит, зрідка циркон. Окрім того, виявлено барит і натрієвий алюмосилікат з високим вмістом SrO (12—14 %), який практично аналогічний за хімічним складом стрональзиту (*stronalsite*).

Від типових канадитів головного тіла досліджувані жильні породи відмінні, окрім наявності монациту-(Ce) та аланіту-(Ce), де-що великозернистішою структурою та значно вищим вмістом кальциту (15—25 %). Як згадувалося вище, первинний кальцит є характерним другорядним мінералом типових канадитів головного інтрузивного тіла. У кальциті канадитів, як і кальцитах типових карбонатитів комплексу, іноді фіксуються підвищені концентрації SrO (до 2,9 %) і REE_2O_3 (до 0,4 %). Як видно з наведених в табл. 1 хімічних аналізів цих жильних порід, вони характеризуються високим вмістом рідкісних земель (до 1,15 %). Біотит жильних порід, як і в типових канадитах, належить до Mg-Fe-різновидів, проте відмінний значно вищою глиноземистістю, хоча спостерігаються і перекриття за вмістом алюмінію (Al_2O_3 15,5—24 % і 14—16 % відповідно), а також вищим вмістом TiO_2 (2,2—3,7, частіше 2,5—3,0 і 1,1—1,7 % відповідно). Підвищений або й високий вміст Ti в біотитах жильних нефелінових сієнітів, порівняно з типовими різновидами останніх головного інтрузивного тіла, є не зовсім зрозумілим, якщо розглядати жильні породи як пізніші (і низькотемпературніші) утворення.

Мінерали рідкісних земель. Склад рідкісноземельних елементів у головних мінера-

лах-концентраторах (монациті-(Ce) та аланіті-(Ce)), як це властиво здебільшого для лужних порід, характеризується суттєвим збагаченням *LREE* (табл. 2, 3). Водночас у них досить відмінні співвідношення La і Nd. Проте Nd в обох мінералах завжди менше, ніж La, але в аланіті-(Ce) вміст Nd значно ниж-

чий, порівняно з La (La/Nd 3,3—12,6), ніж в монациті-(Ce) (La/Nd 2,0—3,7). В обох мінералах вкрай низький вміст (нижче межі чутливості) Th і U, що зумовлює виразну кристалічність (з чітким плеохроїзмом) аланіту-(Ce).

Монацит-(Ce) у досліджених зразках трапляється частіше, ніж аланіт. Часто він утво-

Таблиця 1. Хімічний та нормативний склад жильних нефелінових сієнітів Чернігівського масиву
Table 1. Chemical and normative composition of veined nepheline syenites of the Chernihivka massif

| Component | Sample | | | Component | Sample | | |
|---------------------------------|----------|----------|----------|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| | 1553/740 | 1554/740 | 1555/740 | | 1553/740 | 1554/740 | 1555/740 |
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | | No. 1 | No. 2 | No. 3 |
| Al ₂ O ₃ | 16.90 | 19.00 | 23.42 | Fe/(Fe + Mg) | 0.68 | 0.61 | 0.70 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.54 | 1.12 | 1.10 | Na ₂ O/K ₂ O | 2.01 | 1.40 | 2.03 |
| FeO | 3.66 | 3.66 | 2.80 | Na + K/Al | 0.61 | 0.50 | 0.48 |
| MnO | 0.37 | 0.39 | 0.18 | <i>Regulatory composition (CIPW)</i> | | | |
| MgO | 1.56 | 1.70 | 0.90 | An | 7.04 | 10.88 | 13.46 |
| CaO | 17.20 | 16.55 | 10.90 | Alb | 26.59 | 10.60 | 32.93 |
| BaO | — | 0.66 | — | Ort | 14.25 | 22.48 | 15.75 |
| REE ₂ O ₃ | 0.6 | 1.15 | 0.2 | Fo | 2.78 | 3.13 | 1.64 |
| Na ₂ O | 4.74 | 3.92 | 5.20 | Fa | 2.47 | 4.45 | 1.43 |
| K ₂ O | 2.36 | 2.80 | 2.56 | Nph | 7.79 | 13.19 | 6.97 |
| P ₂ O ₅ | 0.26 | 0.46 | 0.24 | Ap | 0.62 | 1.12 | 0.58 |
| CO ₂ | 12.14 | 10.88 | 6.26 | Pyr | 1.47 | 0.25 | 1.9 |
| S | 0.68 | 0.11 | 0.90 | Ilm | 0.91 | 1.00 | 1.13 |
| H ₂ O | — | 0.40 | 0.40 | Cal | 28.2 | 26.07 | 14.82 |
| LOI | 1.36 | 3.52 | 3.24 | Cor | 4.11 | 5.12 | 7.65 |
| Total | 99.64 | 99.76 | 99.91 | Mt | 3.76 | 1.71 | 1.66 |

Примітка. Ан. 1 — св. 740, гл. 125,8 м; ан. 2 — св. 740, гл. 126 м; ан. 3 — св. 740, гл. 126,3 м.

Note. An. 1 — bore hole 740, 125.8 m; an. 2 — bore hole 740, depth 126 m; an. 3 — bore hole 740, 126.3 m.

Таблиця 2. Хімічний склад монациту-(Ce)

Table 2. Chemical composition of monazite-(Ce)

| Component | Sample 1553 | | | Sample 1554 | | | | | |
|--------------------------------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | No. | | | | | | | | |
| | 1 | 2* | 3* | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| La ₂ O ₃ | 26.93 | 23.06 | 23.67 | 25.53 | 23.68 | 23.38 | 23.18 | 20.33 | 24.62 |
| Ce ₂ O ₃ | 35.45 | 35.57 | 34.16 | 33.58 | 34.97 | 34.41 | 35.65 | 36.12 | 34.31 |
| Nd ₂ O ₃ | 6.73 | 8.88 | 9.32 | 7.78 | 6.47 | 7.85 | 9.15 | 8.53 | 7.54 |
| P ₂ O ₅ | 30.49 | 31.58 | 31.4 | 33.12 | 34.88 | 34.36 | 32.02 | 35.02 | 33.53 |
| SiO ₂ | — | 0.33 | 0.44 | — | — | — | — | — | — |
| Al ₂ O ₃ | 0.25 | 0.1 | 0.35 | — | — | — | — | — | — |
| CaO | 0.15 | 0.08 | 0.21 | — | — | — | — | — | — |

* У ан. 2* визначено 0,25 і 0,15 % FeO і MgO відповідно; в ан. 3* — 0,28 і 0,11 % Na₂O і K₂O відповідно та 0,06 % TiO₂.

* In an. 2* determined 0.25 and 0.15 % FeO and MgO, respectively; in an. 3* — 0.28 and 0.11 % Na₂O and K₂O, respectively and 0.06 % TiO₂.

рює ізометричні, з доволі чіткими гранями, кристалики або неправильної форми і розміром від 0,05 до 0,5 мм, що спостерігалися як включення в інших силікатах (зокрема в біотиті). Проте нерідко монацит-(Ce) утворює і реакційні облямівки на контакті між кальцитом і силікатами (біотит, мусковіт) (рис. 1, *a—c*), кальцитом і апатитом (рис. 1, *b, d*) або навколо останнього як переривчасту облямівку (рис. 1, *e*).

Аланіт-(Ce) виявлено лише в одному зразку (1553), де спостерігається в асоціації із монацитом-(Ce). Найчастіше його зерна мають неправильну форму або із слабо проявленими кристалографічними обрисами, що включені в біотиті (рис. 1, *b, f, g*). На відміну від монациту-(Ce), реакційних виділень аланіту-(Ce) в шліфах не виявлено.

Найхарактернішою особливістю аланіту-(Ce) можна вважати його плеохроїзм від майже безбарвного до переважно світло-коричневого або жовтувато-коричневого кольорів. Для нього не властиві бурувато-червонуваті відтінки плеохроїзму, які спостерігаються в аланіті з інших порід (карбонатитів, твейтозит-піроксенітів та рингітів) чернігівського карбонатитового комплексу. На нашу думку, враховуючи розрахунки формули мінералу, це зумовлено, входженням Fe тільки (або переважно) у двовалентній формі. В

аланітах із інших названих порід, Fe розраховується як у Fe³⁺ (переважно), так і в Fe²⁺ формах, чим, ймовірно, зумовило їхній плеохроїзм в червонувато-буруватих кольорах.

Аланіт-(Ce) характеризується незначним вмістом MgO (якщо зважати на порівняно магнієвий склад біотитів) та високим Al₂O₃, в кристалохімічній формулі Al ≥ 2. Такий високий вміст Al компенсується іонами Fe²⁺ в кристалічній структурі, що зумовлює вказаний вище характер плеохроїзму аланіту-(Ce). Як відомо, інтенсивний плеохроїзм властивий мінералам, які вміщують Fe²⁺ і Fe³⁺, часто разом з Ti (біотити, амфіболи, піроксени), тоді як фемічні мінерали з Fe²⁺ (ортопіроксени, піроксени салітового та амфіболи кумінгтонітового складу, сидерит тощо) характеризуються слабо вираженим плеохроїзмом або його відсутністю.

Водночас число катіонів REE і Ca в кристалохімічній формулі аланіту-(Ce) майже однакове (разом 1,9—2,01 r.f.u).

Флюоро-апатит є повсюдним мінералом досліджуваних порід і, як це відомо для інших порід комплексу, флюоро-апатит характеризується підвищеним вмістом REE (2,5—4,5 %), за суттєвого переважання LREE (MREE і HREE нижче межі чутливості) і Sr (0,9—1,4 %), також фіксується до 1,6 % SiO₂ і до 0,95 % Na₂O. Останні, можливо, входять

Таблиця 3. Хімічний склад аланіту-(Ce)

Table 3. Chemical composition of allanite-(Ce)

| Component | No. | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| SiO ₂ | 33.94 | 33.3 | 31.92 | 32.09 | 32.73 | 32.31 | 33.34 | 33.13 | 33.13 |
| Al ₂ O ₃ | 10.93 | 12.47 | 19.04 | 18.43 | 18.38 | 17.98 | 18.39 | 18.94 | 18.59 |
| FeO | 16.62 | 16.56 | 10.11 | 10.36 | 10.27 | 10.79 | 10.77 | 9.76 | 10.21 |
| MgO | 1.61 | 1.19 | 0.64 | 0.91 | 0.75 | 0.89 | 0.98 | 1.11 | 0.74 |
| CaO | 9.54 | 9.57 | 10.05 | 10.29 | 9.87 | 9.83 | 9.47 | 10.41 | 9.68 |
| La ₂ O ₃ | 13.73 | 12.01 | 11.18 | 10.84 | 10.8 | 10.39 | 9.92 | 10.29 | 11.23 |
| Ce ₂ O ₃ | 12.53 | 13.02 | 15.36 | 14.49 | 14.98 | 14.66 | 14.53 | 14.78 | 13.77 |
| Nd ₂ O ₃ | 1.09 | 1.88 | 1.71 | 2.6 | 2.22 | 3.15 | 2.6 | 1.58 | 2.64 |
| <i>Calculation of the formula for 8 cations</i> | | | | | | | | | |
| Si | 3.26 | 3.18 | 3.01 | 3.02 | 3.08 | 3.05 | 3.12 | 3.07 | 3.11 |
| Al | 1.24 | 1.40 | 2.11 | 2.04 | 2.04 | 2.00 | 2.03 | 2.07 | 2.06 |
| Fe | 1.33 | 1.32 | 0.80 | 0.81 | 0.81 | 0.85 | 0.84 | 0.76 | 0.80 |
| Mg | 0.23 | 0.17 | 0.09 | 0.13 | 0.11 | 0.13 | 0.14 | 0.15 | 0.10 |
| Ca | 0.98 | 0.98 | 1.01 | 1.04 | 1.00 | 0.99 | 0.95 | 1.04 | 0.97 |
| REE | 0.96 | 0.94 | 0.98 | 0.96 | 0.97 | 0.98 | 0.93 | 0.91 | 0.95 |

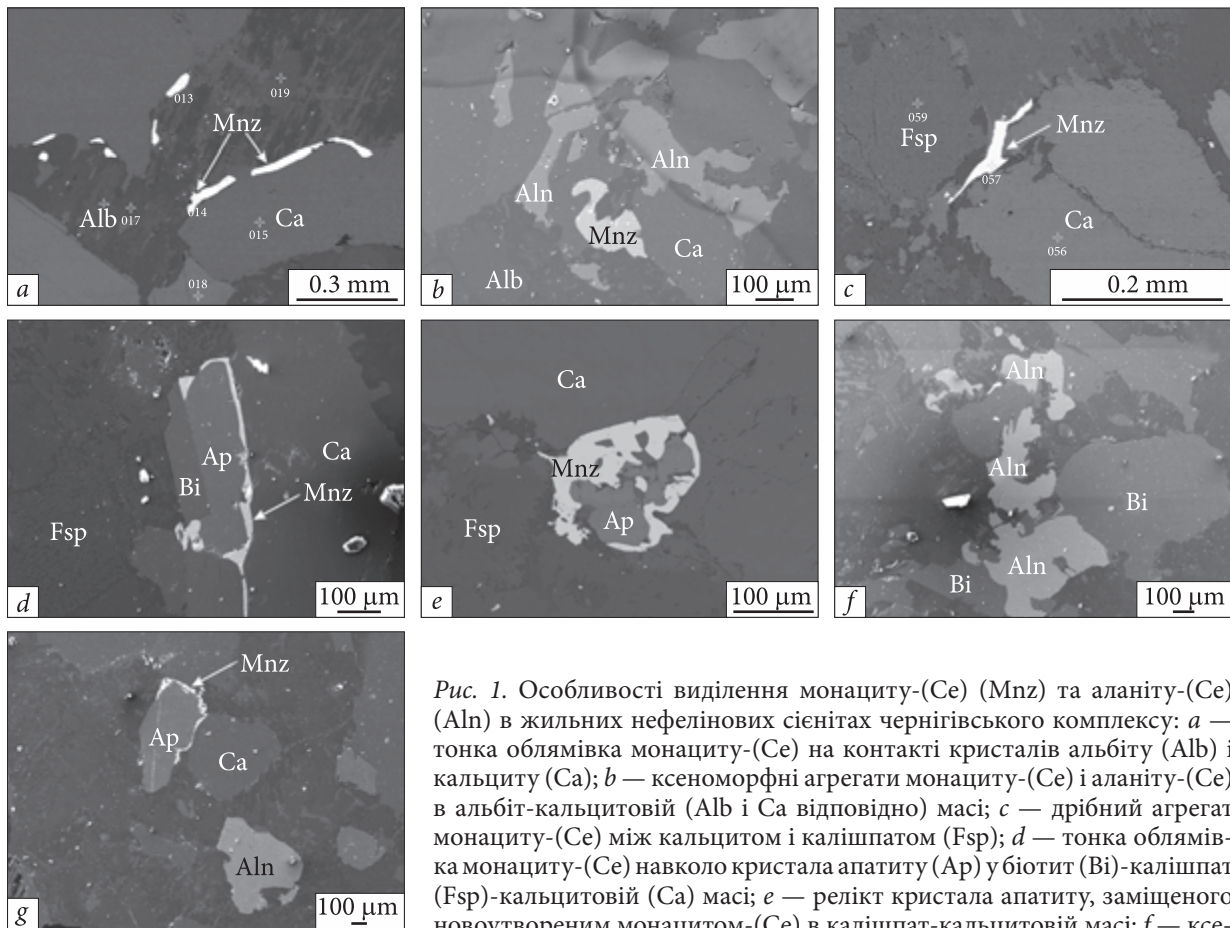


Рис. 1. Особливості виділення монациту-(Ce) (Mnz) та аланіту-(Ce) (Aln) в жильних нефелінових сієнітах чернігівського комплексу: *a* — тонка облямівка монациту-(Ce) на контакті кристалів альбіту (Alb) і кальциту (Ca); *b* — ксеноморфні агрегати монациту-(Ce) і аланіту-(Ce) в альбіт-кальцитовій (Alb і Ca відповідно) масі; *c* — дрібний агрегат монациту-(Ce) між кальцитом і калішпатом (Fsp); *d* — тонка облямівка монациту-(Ce) навколо кристала апатиту (Ap) у біотит (Bi)-калішпат (Fsp)-кальцитовій (Ca) масі; *e* — релікт кристала апатиту, заміщеного новоутвореним монацитом-(Ce) в калішпат-кальцитовій масі; *f* — ксеноморфні агрегати аланіту-(Ce) в біотит-польовошпатовій масі; *g* — облямівка монациту-(Ce) навколо кристала апатиту та ізометричний агрегат аланіту-(Ce) в кальцит-польовошпатовій масі

Fig. 1. Grains of monazite-(Ce) (Mnz) and allanite-(Ce) (Aln) in veined nepheline syenites of the Chernihivka complex: *a* — thin rim of monazite-(Ce) between albite (Alb) and calcite (Ca); *b* — xenomorphic grains of monazite-(Ce) and allanite-(Ce) in albite-calcite aggregate (Alb and Ca respectively); *c* — small grain of monazite-(Ce) between calcite and feldspar (Fsp); *d* — thin rim of monazite-(Ce) around the fluorapatite (Ap) in biotite-feldspar-calcite aggregate; *e* — partly dissolved fluorapatite (Ap) replaced by monazite-(Ce) in feldspar-calcite aggregate (Fsp and Ca respectively); *f* — irregular shaped allanite-(Ce) in the biotite-feldspar groundmass; *g* — rim of monazite-(Ce) around the fluorapatite and isometric grain of allanite-(Ce) in the calcite-feldspar mass

до складу апатиту за бритолітовою або бело-вітовою схемою ізоморфізму. Водночас в кальциті REE частіше не фіксуються, або їхній вміст не перевищує 0,2—0,5 %. Цікаво, що в апатиті співвідношення La і Nd близькі до 1,0 або останній дещо переважає, чим спектр REE апатиту відмінний від таких монациту і аланіту.

Новим мінералом в Чернігівському масиві (та, імовірно, в Україні) є натрієвий алюмосилікат з високим вмістом Sr, який ми попередньо діагностували як **стрональзит** ($\text{Na}_2\text{SrAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$), розрізнені дрібні зерна якого виявлено серед інших силікатів (рис. 2). У мінерали SrO, BaO, SiO₂ і Al₂O₃ майже стільки

ж, як і в еталонному стрональзиті, і дещо більше Na₂O (табл. 4) [7]. Ймовірно, це вторинний мінерал, який утворився під час постмагматичних змін і перетворень жильної породи.

Барит є нехарактерним мінералом як для карбонатитів чернігівського комплексу, так і для лужних силікатних порід цього комплексу. Знахідки його відомі лише в твейтозит-піроксенітах, генезис яких залишається нез'ясованим. За аналогією із карбонатитами інших карбонатитових комплексів, що піддалися вторинним змінам, ймовірно, що барит утворюється внаслідок вторинних процесів. Нами він фіксувався у трьох ділянках, в яких він утворює деякі дрібні зерна (розміром 0,05—

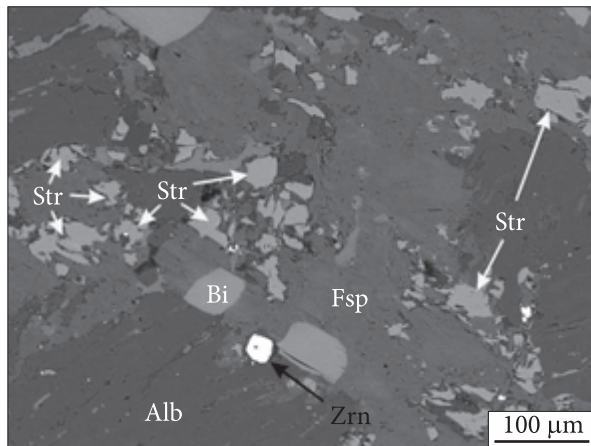


Рис. 2. Дрібні ксеноморфні агрегати стрональзиту (Str) і циркону (Zrn) в біотит (Bi)-польовошпатовому (Fsp + Alb) агрегаті

Fig. 2. Fain-grained grains of stronsalite (Str) and zircon (Zrn) in the biotite (Bi)-feldspar (Fsp + Alb) groundmass

0,1 мм) або агрегат, що заміщує інший мінерал (рис. 3). У двох зернах визначено, мас. %: BaO 59,63—63,8 і SO₃ 36,07—38,65, в одному зерні фіксується SrO 4,23. Можливо, барит не є однорідним за складом і містить й інші другорядні елементи, оскільки в отриманому аналізі молекулярна кількість SO₃ переважає над (BaO + SrO). Загалом барит є доволі рідкісним мінералом в породах чернігівського карбонатитового комплексу, незважаючи на те, що в породах завжди фіксується підвищений вміст Ba. Водночас Sr в породах (а в карбонатитах завжди) здебільшого переважає над Ba. Останній ізоморфно входить до складу слюд та калієвих польових шпатів.

Обговорення результатів. Польові та петрографічні спостереження в карбонатитових комплексах часто вказують, що рідкісно-металева мінералізація має накладене гідротермальне походження. Водночас нерідко нез'ясованим або спірним залишається питання нагромадження REE мінералів: безпосередньо із магматичного розплаву, постмагматичних розчинів або як результат урівноваження чи заміщення первинних мінералів.

Жильні нефелінові сієніти зі значним вмістом кальциту утворилися, ймовірно, унаслідок відділення і розкристалізації залишкової порції розплаву, генетично зв'язаного із фонолітовою магмою, з якої сформувалися переважаючі в комплексі біотитові канадити. Жильні породи, як і споріднені з ними канадити головного інтрузивного тіла, належать до міаскітової серії. Як зазначалося вище, нефелінові сієніти головного тіла чернігівського комплексу характеризуються підвищеним, а їхні жильні аналоги високим вмістом карбонатів. Причина такого підвищеного або й високого вмісту кальциту, як для такого типу порід, залишається невідомою. За даними визначення ізотопного складу δ¹⁸O із нефелінового сієніту цього комплексу, CO₂ має глибинне походження [3] і свідчить про тісний генетичний зв'язок як карбонатитів, так і лужних силікатних порід. Враховуючи ці дані, а також підвищений вміст в деяких зернах кальциту Sr та REE, на даному етапі видається обґрунтованішою точка зору про те, що кальцит є первинним мінералом в нефелінових сієнітах комплексу, кількість якого

Табл. 4. Хімічний склад стрональзиту

Table 4. Chemical composition of stronsalite

| Component | No. | | | | Component | No. | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|---|-----|---|---|----|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
| SiO ₂ | 37.84 | 38.4 | 39.09 | 38.87 | <i>Calculation of the formula for 8 cations</i> | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 33.84 | 34.57 | 32.7 | 32.3 | | | | | Si | 3.783 | 3.775 | 4.012 | 3.987 |
| CaO | 0.57 | — | 0.17 | 0.41 | | | | | Al | 3.988 | 3.998 | 3.956 | 3.905 |
| SrO | 13.55 | 11.46 | 15.71 | 17.1 | | | | | Ca | 0.061 | — | 0.019 | 0.045 |
| BaO | 2.41 | 2.44 | 2.29 | 0.8 | | | | | Ba | 0.094 | 0.094 | 0.092 | 0.032 |
| Na ₂ O | 11.8 | 13.04 | 9.98 | 10.12 | | | | | Sr | 0.786 | 0.652 | 0.935 | 1.018 |
| Total | 100 | 100 | 99.44 | 99.61 | | | | | Na | 2.288 | 2.481 | 1.986 | 2.013 |

Примітка. 1, 2 — стрональзит чернігівського комплексу; 3 — Рендай, Японія [7]; 4 — Гора Оса, Японія [7].
Note. 1, 2 — stronsalite of Chernihivka complex; 3 — Rendai, Japan [7]; 4 — Mt. Ohsa, Japan [7].

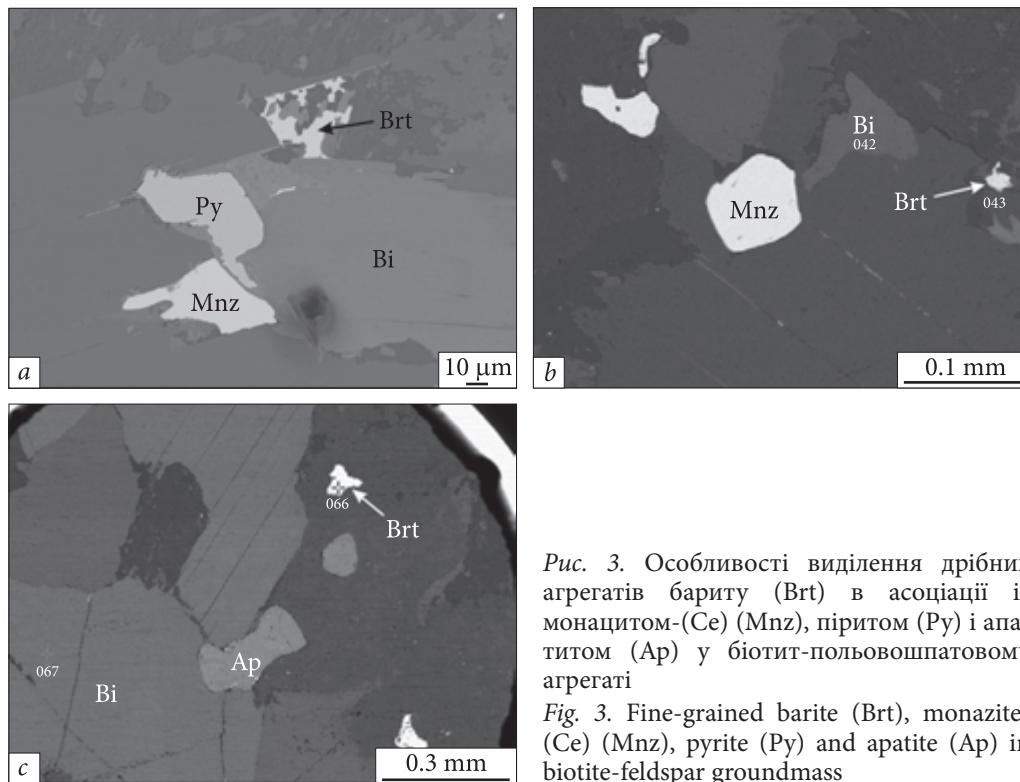


Рис. 3. Особливості виділення дрібних агрегатів бариту (Brt) в асоціації із монацитом-(Ce) (Mnz), піритом (Py) і апатитом (Ap) у біотит-польовошпатовому агрегаті

Fig. 3. Fine-grained barite (Brt), monazite-(Ce) (Mnz), pyrite (Py) and apatite (Ap) in biotite-feldspar groundmass

прогресивно збільшувалася у залишкових розплавах фонолітового складу по мірі просування процесу диференціації.

Відносна стабільність між асоціацією монацит, аланіт і флюоро-apatит, як і вплив *PT*-параметрів на їхні співвідношення, краще досліджені для порід гранітоїдного складу та метапелітів, тоді як для карбонатитових і лужно-силікатних систем така асоціація є менш типовою. На наш погляд, виявлена у жильних нефелінових сієнітах асоціація мінералів *REE*-концентраторів чітко пов'язана з *PT*-умовами, хімічним складом порід та складом флюїду. Значний вміст CaO, лугів та інших легких компонентів у початковому фонолітовому розплаві обумовлювали нагромадження *REE*, особливо *LREE*, у пізніших диференціатах. Така їхня поведінка узгоджується із численними експериментальними даними, за якими загальний коефіцієнт розподілу (мінерал/розплав) для *REE* характеризуються низькими значеннями, і підтверджує згадану вище точку зору про їхній залишковий характер. Що ж до пониженої або низької концентрації Zr (трапляються поодинокі дрібні кристалики циркону) і, ймовірно, Nb та Ta, порівняно з канадітами

головного тіла, то це можна пояснити переважною кристалізацією їхніх головних мінеральних фаз (циркон, пірохлор) на ранніх етапах кристалізації основного об'єму нефелінових сієнітів.

За кристалізації залишкового розплаву, флюоро-apatит, як найстабільніша в широкому *PT*-діапазоні мінеральна фаза, концентрував на початкових етапах як *REE*, так і Sr із розплаву. Кристалізація апатиту за високих температур і, ймовірно, високого тиску (порівняно з іншими акцесорними мінералами системи) підтверджується постійною наявністю підвищеного вмісту SiO₂, Na₂O, *REE* [8]. За подальшої еволюції системи розплав-флюїд, міаскітовий характер розплаву і флюїдів жильних порід та підвищення активності Ca та Al (унаслідок міграції розплаву через вміщувальні феніти) сприяли кристалізації аланіту-(Ce), який змінив флюоро-apatит, і концентрував переважну кількість *LREE*. Саме висока температура кристалізації та підвищений вміст CaO, порівняно із Na₂O, обумовили появу аланіту-(Ce) як головної *REE*-фази. Відомо, що підвищений вміст CaO і наявність вільного Al та Si розширюють поле стабільності ала-

ніту-(Ce), на відміну від монациту-(Ce) і флюоро-бритоліту, за вищих температур [6]. На постмагматичному етапі флюїди внаслідок пониження температури та активності Ca, збагачувалися леткими компонентами (CO₂, F, H₂S та H₂O), що і зумовило інтенсивне постмагматичне перетворення із заміщенням нефеліну мусковітом, цеолітами і альбітом, а також спричинило часткове вилугування та міграцію Ba, Sr, REE із утворенням вторинного монациту-(Ce), бариту, стрональзиту. Імовірно, таким вилугуванням або перекристалізацією кальциту на пізніх стадіях, у присутності флюїдної фази, пояснюється часта відсутність (нижче межі визначення) Sr і REE у більшості проаналізованих кальцитів із досліджуваних сієнітів.

Імовірно, через незначний об'єм ці жильні породи можуть являти собою тільки мінералогічне, а не практичне значення.

Висновки. Головні мінерали-концентратори REE у змінених жильних нефелінових сієнітах чернігівського комплексу утворилися в результаті урівноваження системи мінерал-флюїд або перекристалізації первинних мінералів.

Висока початкова концентрація CaO, CO₃²⁻, лугів та летких компонентів сприяли накопиченню REE у залишкових порціях фонолітового розплаву в процесі його диференціації. Міграція такого розплаву у контрастні за хімічним складом вміщувальні породи та доступ у систему Al та Si обумовили кристалізацію аланіту-(Ce).

Постмагматичні флюїди сприяли вилугуванню Ba, Sr і REE із породоутворювальних мінералів (переважно апатиту та кальциту) нефелінових сієнітів та їх подальшому концентруванню у монациті-(Ce), бариті та стрональзиті.

ЛІТЕРАТУРА

1. Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья. Киев: Наук. думка, 1981. 228 с.
2. Дубина А.В., Кривдик С.Г., Шарыгин В.В. Геохимия нефелиновых и щелочных сиенитов Украинского щита (по данным ICP-MS). *Геохимия*. 2014. **10**. С. 907—23.
3. Загнитко В.Н., Луговая И.П. Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1989. 316 с.
4. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1990. 408 с.
5. Новополтавское (Черниговское) карбонатитовое апатит-редкометальное месторождение Украинского щита. Под ред. А.Н. Пономаренко. Харьков: Панов А.Н., 2019. 198 с.
6. Budzyń B., Harlov D.E., Kozub-Budzyń G.A., Majka J. Experimental constraints on the relative stabilities of the two systems monazite-(Ce) — allanite-(Ce) — fluorapatite and xenotime-(Y) — (Y, HREE)-rich epidote — (Y, HREE)-rich fluorapatite, in high Ca and Na-Ca environments under P-T conditions of 200—1000 MPa and 450—750 °C. *Mineral. Petrol.* 2017. **111**. P. 183—217. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0464-0>
7. Hori H., Nakai I., Nagashima K., Matsubara S., Kato A. Stronalsite, SrNa₂Al₄Si₄O₁₆, a new mineral from Rendai, Kochi City. *Mineral. J. (Japan)*. 1987. **13**, Iss. 6. P. 368—375. <https://doi.org/10.2465/minerj.13.368>
8. Krenn E., Harlov D.E., Finger F., Wunder B. LREE-redistribution among fluorapatite, monazite, and allanite at high pressures and temperatures. *Amer. Mineral.* 2012. **97**. P. 1881—1890. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4005>

Надійшла 04.09.2021

REFERENCES

1. Glevasskyi, E.B. and Kryvdik, S.G. (1981), *Precambrian carbonatite complex of Azov region*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 228 p. [in Russian].
2. Dubyna, A.V., Kryvdik, S.G. and Sharygin, V.V. (2014), *Geochemistry*, Vol. 52, No. 10, pp. 842-856 [in Russian]. <https://doi.org/10.1134/S0016702914080023>
3. Zagnitko, V.N. and Lugovaya, I.P. (1989), *Isotope geochemistry of carbonate and ferruginous-siliceous rocks of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 316 p. [in Russian].
4. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrology of alkaline rocks of Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p. [in Russian].
5. Ponomarenko, A.N. (ed.) (2019), *Novopoltavskoe (Chernigovskoe) carbonatite apatite-rare metal deposit of the Ukrainian shield*, Panov, A.N. publ., Kharkov, UA, 198 p. [in Russian].
6. Budzyń, B., Harlov, D.E., Kozub-Budzyń, G.A. and Majka, J. (2017). *Mineral. Petrol.*, Vol. 111, pp. 183-217. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0464-0>

7. Hori, H., Nakai, I., Nagashima, K., Matsubara, S. and Kato, A. (1987), *Mineral. J. (Japan)*, Vol. 13, Iss. 6, pp. 368-375. <https://doi.org/10.2465/minerj.13.368>
8. Krenn, E., Harlov, D.E., Finger, F. and Wunder, B. (2012), *Amer. Mineral.*, Vol. 97, pp. 1881-1890. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4005>

Received 04.09.2021

O.V. Dubyna, DrSc (Geology), Ass. prof.

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology

90, Vasylykivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022

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

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

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

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

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

O.A. Vyshnevskiy, PhD (Geology and Mineralogy),

Senior Research Fellow, Leading Researcher

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

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

E-mail: vyshnevskyy@i.ua; Researcher ID: I-9996-2018

RARE EARTH MINERALS IN VEINED NEPHELINE SYENITES OF THE CHERNIHIVKA CARBONATITE MASSIF OF THE AZOV REGION

We studied partially altered veined nepheline syenites at the Chernihivka carbonatite massif of the Azov region, Ukraine. The major minerals of the syenite are albite, altered nepheline, biotite and calcite. Fluorapatite, allanite-(Ce), monazite-(Ce), barite and stronalsite occur as minor accessory phases. The primary minerals, containing REE in the veined rocks, reflect re-equilibration in a mineral/fluid systems and recrystallization of primary rock-forming minerals. The high initial concentration of CaO, CO_3^{2-} , alkalis and volatile components caused a concentration of REEs in the late differentiated portions of the phonolite melt. The intrusion of the melt into wall-rocks of different composition, together with the excess of Al and Si in solution, caused allanite-(Ce) crystallization. Subsequent postmagmatic fluids contributed to Ba, Sr and REE leaching from major rock-forming apatite and calcite and led to the crystallization of secondary monazite-(Ce), barite and stronalsite.

Keywords: allanite-(Ce), monazite-(Ce), barite, stronalsite, nepheline syenites, Chernihivka carbonatite massif, Azov region, Ukraine.