

УДК 549.47 : 553.062.3 (477)

Д.К. Возняк, В.М. Бельський, О.А. Вишневський, К.О. Ільченко, С.І. Курило

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34  
E-mail: dkvoznjak@ukr.net, belskiy\_vm@ukr.net

## ОКСИФЛЮОЦЕРИТ-(Ce) КАМЕРНИХ ПЕГМАТИТІВ ВОЛИНИ (УКРАЇНСЬКИЙ ШИТ)

Флюоцерит (тисоніт)  $(\text{Ce, La})\text{F}_3$  — мінерал, що рідко трапляється в природі. В Україні флюоцерит виявлено в декількох місцях Українського щита. У камерних пегматитах Волині він спостерігається лише у вигляді включень у кристалах топазу, кварцу й флюориту з камер вільного росту. У топазі флюоцерит утворює сингенетичні дендритоподібні включення, а в стільниковому кварці (параморфозі низькотемпературної ( $\alpha$ ) модифікації по високотемпературній ( $\beta$ )) він розташований поблизу контакту з низькотемпературним різновидом мінералу, а також у світло-димчастому  $\alpha$ -кварці у вигляді видовжених призматичних кристаликів. В обох випадках їхні розміри складають від 0,1—0,2 до ~1 мм. Показники заломлення оптично від'ємного флюоцериту: з топазу —  $n_o = 1,608 \pm 0,002$ ,  $n_e = 1,600 \pm 0,002$ ; з кварцу —  $n_o = 1,605 \pm 0,002$ ;  $n_e = 1,596 \pm 0,002$ . За допомогою електронно-зондового хвильового мікроаналізатора у флюоцериті виявлено REE, Th, Ca, Pb, F, а нестача елементів до 100 % обумовлена присутністю в структурі оксигену. Він безпосередньо виявлений за допомогою енергодисперсійного спектрометра JED-2300 до сканувального електронного мікроскопа. Методом інфрачервоної спектроскопії (ОН)<sup>-</sup> групи у мінералі не виявлені, проте визначені структурно зв'язані молекули води. Кристалохімічна формула мінералу:  $(\text{La}_{0,22}\text{Ce}_{0,54}\text{Nd}_{0,09}\text{Pr}_{0,04}\text{Th}_{0,06}\text{Ca}_{0,05})_{1,00}\text{O}_{0,49}\text{F}_{2,01}$ . У топазі виявлено два типи включень флюоцериту: один прозорий із кількома гілками дендрита; інший — непрозорий, з великою кількістю гілок. Ріст флюоцериту в камерних пегматитах Волині відбувався в кислих водних розчинах, густина яких була близькою до критичної (~0,3—0,4 г/см<sup>3</sup>), у діапазоні температури від дещо вищої за температуру  $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу кварцу (~600 °С) (у кварці) і до 415—370 °С (в топазі) та тиску від 80—100 (у кварці) до 30—40 МПа (в топазі). Оксифлюоцерит парагенетично асоціює з топазом, він міг формуватися також разом із флюоритом, уранінітом, альбітом, колумбітом, вольфрамоіксолітом, протолітійнітом (літєвим різновидом біотиту), кварцом. Вони майже всі утворюють сингенетичні включення в кристалах топазу. Монацит без ознак сингенетичного росту трапляється у вигляді присипок на колишніх гранях у периферійній зоні кристалів топазу. Включення вольфрамоіксоліту у топазі є першою знахідкою цього мінералу в Україні.

*Ключові слова:* флюоцерит, мінеральні включення, камерні пегматити, Волинський мегаблок, Український щит.

**Вступ.** У природі флюоцерит  $(\text{Ce, La})\text{F}_3$  — рідкісний мінерал [23]. Він трапляється в акцесорній кількості у пегматитах, гранітах і аплітах, у родовищах, генетично пов'язаних із лужними гранітами й сієнітами, у гідротермальних родовищах, скарнах [21, 24]. Місця знахідок флюоцериту на Землі наведені на веб-сторінці в Інтернеті (<http://www.mindat.org/min>).

В Україні флюоцерит виявлено у камерних пегматитах Волині [5, 6, 9, 10, 13, 16, 20, 28], метасоматитах Сущано-Пержанської зони північно-західної частини Українського щита (УЩ) [9, 10, 26], у грейзенах Жовторіченського рудного поля [22], згадується про його наявність у Приазов'ї [18]. У камерних пегматитах Волині флюоцерит трапляється лише як включення у кристалах топазу [5, 6], кварцу [13], флюориту [9, 10] із камер вільного росту. Розраховані за співвідношенням Th, U, Pb значення віку утворення флюоцериту в топазі [8] коливаються в широких межах.

Флюоцерит може бути продуктом розпаду твердого розчину, збагаченого REE (33,8—40,1 %) флюориту, де матрицею є флюорит, а флюоцерит — новоутвореною фазою розпаду (родовище Zr-Nb-Ta-REE Катугіно в Забайкаллі, РФ) [2, 3]. У Жовторіченському рудному районі флюоцерит також є продуктом розпаду збагаченого REE флюориту [22].

**Об'єкт і методи дослідження.** Вивчено включення флюоцериту в кристалах топазу з тіла № 230 і в уламку димчастого кварцу з тіла № 162 Володарськ-Волинського пегматитового поля. Топаз представлений великою кількістю спайних виколень і колекцією кристалів (на загал більше 100 індивідів), в ограненні яких брали участь такі прості форми (у порядку зменшення їхньої відносної площі): {110}, {120}, {011}, {021}, {111}, {112}, {001} {010}. Розміри кристалів і виколень у [100] від 13 до 40 мм, у [010] — від 15 до 55 мм, по висоті кристалів у [001] — від 5—10 до 45 мм. Головки кристалів часто згладжені. Периферійна зона кристалів переважно представлена різновидом топазу багатоголового росту, що наростає на частково розчинених кристалах, зазвичай приурочених до ребер між гранями призм {110}, {120}. Її потужність складає до 3 мм. Розчинення кристалів топазу з подальшим його ростом відбувалося під час взаємодії з висококонцентрованими сольовими водними розчинами, розчинами-розплавами, температура яких була високою й іноді досягала 550 °С. Такі розчини існували короткий час і проявилися на завершальній стадії формування пегматитів і [7, 19]. Показники заломлення монокристалічного топазу:  $n_m = 1,612 \pm 0,002$ ;  $n_p = 1,609 \pm 0,002$ ;  $2V = 62—64^\circ$ , кристалів багатоголового росту — більші. Розміри включень флюоцериту в топазі й кварці — від 0,1—0,2 до ~1 мм.

За допомогою електронного мікроскопа *JSM-6700F* з енергодисперсійним (ED) спектрометром *JED-2300* та рентгенівського мікроаналізатора *JCXA-733* зі спектрометрами з хвильовою (WD) дисперсією (*JEOL*, Японія) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України були отриманні РЕМ-зображення та визначено хімічний склад флюоцериту. Умови зйомки: *JSM-6700F* — прискорювальна напруга 20 кВ, струм зонда 0,6 нА, діаметр зонда 1—2 мкм; *JCXA-733* — прискорювальна напруга 15 кВ, струм зонда 20 нА, діаметр зонда 10 мкм (з метою запобігання сильного випалювання ділянки аналізу за локальності 1 мкм). Як еталонні зразки для аналізу використано:  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  на F, Ce, Pb, Ca, La, Ce, Nd, Pr, Y, Th, U. Внесення поправок у результати вимірювань і розрахунок концентрацій елементів виконано методом *ZAF*-корекції.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри топазу та включення флюоцериту в ньому одержані на Фур'є ІЧ-спектрометрі *Bruker IFS-66* з Фур'є ІЧ-мікроскопом (Центр геологічних досліджень, Потсдам, ФРН). Роздільна здатність приладу  $4 \text{ см}^{-1}$ , спектральний діапазон  $7000—650 \text{ см}^{-1}$ , попередній розділювач з КВг, МСТ/А-детектор з охолодженням рідким азотом. Для

накопичення сигналу використано 100 сканувань. Для ІЧ-досліджень було підготовано тонку поліровану пластинку топазу товщиною 0,10 мм, вирізану паралельно до грані (110), з виведеним на її поверхню включенням флюоцериту. Розмір прямокутної діафрагми, використаної для дослідження включення, —  $0,15 \times 0,15$  мм. На частоті, нижчій за  $1160 \text{ см}^{-1}$ , зразок практично непрозорий.

Поляризаційний мікроскоп *Polmi A (Karl Zeiss Jena)* і стереомікроскоп *SZM-45T2* серії *Zoom* використано для оптичного вивчення мінералів, а для фотографування у прохідному світлі — цифровий фотоапарат *Power Shot A630 (Canon)*, який закріпили на оптичних мікроскопах за допомогою адаптера.

Рентгенівську діагностику мікрокількості флюоцериту (табл. 1) виконано методом порошку (метод Дебая-Шерера) [10]. За міжплощинними відстанями мінералу розраховано параметри елементарної комірки (табл. 2). Виявлено незначну різницю у значеннях параметрів елементарної комірки мінералу, наведених у роботах дослідників, на які зроблені посилання, при цьому вони майже ідентичні для флюоцериту (Ce) з включень у топазі та з Банку даних *PCPDFWIN*, 2003 р. (флюоцерит (Ce)). Вона зумовлена різним хімічним складом мінералу й умовами кристалізації.

Для опису включень використано генетичну класифікацію флюїдних включень та інші терміни в розумінні Г.Г. Леммлейна [17] й В.А. Калюжного [11, 14].

**Результати досліджень.** *Включення флюоцериту в кварці.* У світло-димчастому  $\alpha$ -кварці включення флюоцериту утворюють двоголові, добре огранені й витягнуті вздовж [0001] призматичні кристали. Їхнє видовження  $\sim 3$ . За візуальними спостереженнями вони обмежені гранями двох призм (одна з них ледь помітна), а головки кристалів — гранями дипіраміди й пінакоїда;  $n_o = 1,605 \pm 0,002$ ;  $n_e = 1,596 \pm 0,002$ , оптично від'ємний. Навколо включень у кварці спостерігається ореол димчастого забарвлення (гало) з чітко проявленою безбарвною облямівкою безпосередньо на контакті, що вказує на радіоактивність мінералу.

Включення флюоцериту призматичного габітусу розміром від десятих частин до  $\sim 1$  мм виявив В.А. Калюжний [13] у стільниковому кварці (параморфозі низькотемпературної ( $\alpha$ ) модифікації мінералу по високотемпературній ( $\beta$ )) поблизу його межі зі світло-димчастим  $\alpha$ -кварцом;  $n_o = 1,605 \pm 0,002$ ;  $n_e = 1,596 \pm 0,002$ . Видовження кристалів флюоцериту зі стільникового кварцу складає  $\sim 7$ .

*Включення флюоцериту в топазі.* Сингенетичні включення флюоцериту (0,2—1,0 мм) трапляються в пірамідах росту граней призм {110} і {120} кристалів топазу. Мінерал оптично від'ємний, одноосний,  $n_o = 1,608 \pm 0,002$ ;  $n_e = 1,600 \pm 0,002$ , плеохроює у зеленкувато-жовтих барвах. Діагностика флюоцериту підтверджена також рентгенометричним аналізом (табл. 1). Основні лінії на дебаєграмі ( $I$ , в. о.)  $da/n$ , Å — (10) 3,19, (8) 2,05, (8) 2,00, (5) 3,65, (5) 3,55

близькі, але не ідентичні, порівняно з флюоцеритом-(Ce) № 83-1604 з Банку даних *PCPDFWIN*, 2003 р. Флюоцерит з топазу й кварцу дещо відрізняється від виявленого у флюориті й ітрофлюориті камерних пегматитів Волині й флюоцериту-(Ce) з Банку даних *PCPDFWIN*, 2003 р. (табл. 2).

Форма флюоцериту різноманітна: від дендритоподібних сингенетичних включень (рис. 1, *a, b, d*) до тонких пластинок (0001), іноді у формі правильних шестикутників, густо розбитих тріщинами спайності по призмі під кутом  $60^\circ$  (рис. 1, *c*). Ріст сингенетичних включень починався з таблитчастого (0001) мікрокристалика-зародка зі слабо розвиненими гранями призми (рис. 1, *a, b, d*). У подальшому на кристалику-зародку починають рости один або кілька гілок дендрита. Їхній ріст відбувався переважно внаслідок нормального наростання шарів грані призми, а основна поверхня таких включень сформована пінакоїдом (гранню гальмування) (рис. 1, *a—d*). Виявлено один дендрит флюоцериту, який у прохідному світлі непрозорий, а у відбитому має жовтувато-біле забарвлення. Для нього характерна велика кількість гілок (рис. 1, *e*).

Навколо включень флюоцериту в топазі спостерігається облямівка блакитного кольору шириною 20—25 мкм, що утворилася під впливом  $\alpha$ -частинок — високоенергетичного продукту розпаду радіоактивних елементів, серед яких домінує Th (табл. 3). Мінерал містить велику кількість субмікроскопічних непрозорих включень, імовірно, металевого свинцю. Значення віку флюоцериту, розрахованого за вмістом урану, торію, свинцю [8], коливається в широких межах, оскільки положення свинцю, кінцевого продукту розпаду радіоактивних елементів, у структурі мінералу нестійке. Включення флюоцериту в топазі оточені великими "сухими" тріщинами розриву, що виникли внаслідок релаксації динамічних напружень між включенням і топазом, які зазвичай не виходять на поверхню кристала.

Окрім того, внаслідок напружень, яких зазнають включення флюоцериту в топазі, підготувати якісно відполіровані поверхні для електронно-зондового аналізу мінералу майже неможливо: цілісність зразка постійно порушується (рис. 2, *b*) з утворенням численних спайних сколів.

*Хімічний склад оксифлюоцериту в топазі.* На рентгеноспектральному мікроаналізаторі було визначено хімічний склад мінералу (табл. 3), але без кисню. Останній був зафіксований за допомогою енергодисперсійного спектрометра на електронному мікроскопі (рис. 3). Як видно з табл. 3, окрім REE (Ce > La > Nd > Pr) у мінералі в помітних кількостях виявлені Th, Ca, O, у менших — U, Pb, Y, Eu. Наведені у табл. 3 кристалохімічні формули флюоцериту дещо відрізняються від розрахованих за результатами 43 аналізів, отриманих за допомогою енергодисперсійного спектрометра: середньоарифметичні значення формульних коефіцієнтів (ф. к.):  $(La_{0,22}Ce_{0,55}Nd_{0,07}Pr_{0,08}Th_{0,03}Ca_{0,05})_{1,00}O_{0,39}F_{2,22}$ ; діапазон значень ф. к. —  $(La_{0,20-0,24}Ce_{0,51-$

$_{0,60}\text{Nd}_{0,06-0,10}\text{Pr}_{0,05-0,09}\text{Th}_{0,00-0,09}\text{Ca}_{0,04-0,06}\text{O}_{0,00-1,2}\text{F}_{2,64-1,45}$ ). Такі коливання складу включень флюоцериту зумовлені його хімічною та, можливо, фазовою негомогенністю. Окрім того, у флюоцериті зафіксовано Si, Al, концентрація яких іноді досягає 0,1 %; у кількох аналізах виявлено Cs.

**ІЧ-спектроскопія.** ІЧ-спектроскопічне дослідження включення флюоцериту в топазі виконано з метою виявлення в його структурі дефектів типу  $(\text{OH})_n$  (ОН-груп, структурно зв'язаної  $\text{H}_2\text{O}$ ) або вакуольної води у мікровключеннях, оскільки частота власних смуг поглинання флюоцериту, так само як і інших галогенідів, лежить у дальній області ІЧ-спектра, тобто поза спектральним діапазоном використаної апаратури. З порівняння ІЧ-спектра вільної від включень зони топазу з спектром включення (рис. 4, криві 5 та 1 і 2 відповідно) видно, що останній містить лише дуже слабку вузьку смугу поглинання з частотою  $3646\text{ см}^{-1}$ , пов'язану з поглинанням ОН- груп в структурі топазу. Зафіксоване співвідношення інтенсивностей смуги  $\nu_{\text{OH}}$  у спектрах топазу і включення свідчить, що досліджений об'єм топазу в місці локалізації включення становить менше 5 %. Тобто практично всі смуги поглинання, зареєстровані в спектрі включення, належать саме власним дефектам у флюоцериті або іншим дрібнішим включенням у топазі. Зокрема, відносно інтенсивні смуги з частотами 2163 і 2267 та  $2670\text{ см}^{-1}$  (рис. 4, криві 1, 2) можуть бути віднесені до двофононних коливань зв'язків Si—O тетраедричних аніонів  $\text{SiO}_4$  у складі дрібних включень силікатного скла, кварцу (рис. 4, крива 3), та/або якогось із каркасних силікатів (наприклад, мікрокліну — див. рис. 4, крива 4), основні коливання яких мають вищу частоту, ніж відповідні смуги у спектрі топазу (рис. 4, крива 5), структура якого складена ізольованими тетраедрами  $\text{SiO}_4$ . Незначний вміст силіцію та алюмінію було виявлено в деяких включеннях флюоцериту під час визначення їхнього хімічного складу. Широка інтенсивна смуга поглинання з частотою близько  $3300\text{ см}^{-1}$  та слабша з частотою близько  $1620\text{ см}^{-1}$ , імовірно, належать валентним і деформаційним коливанням структурно зв'язаних молекул води відповідно [25].

Слабка смуга поглинання з частотою близько  $1445\text{ см}^{-1}$ , напевне, належить валентним коливанням  $\nu_3$  іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  у складі дуже незначної домішки бастнезиту, (рис. 4, крива б), частота основного коливання  $\nu_{\text{CO}_3}$  якого залежно від його складу може змінюватись у досить широких межах, або іншого карбонату [30]. Смуг поглинання коливань ОН-груп, окрім тих, що пов'язані з поглинанням дуже малого об'єму топазу, у спектрі включення не виявлено.

**Умови формування.** *PT*-параметри кристалізації флюоцериту в камерних пегматитах Волині відтворюються достатньо повно й достовірно. Його ріст відбувався в кислих водних розчинах, густина яких була близькою до критичної ( $\sim 0,3-0,4\text{ г/см}^3$ ), у діапазоні значень температури від дещо вищої за температуру  $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу кварцу ( $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) [11] і до  $415-370\text{ }^\circ\text{C}$  (в топазі) і тиску в межах від  $80-100$  (у кварці) до  $30-40\text{ МПа}$  (в топазі). Верхня

температурна межа визначається місцем знаходження призматичних кристаликів флюоцериту в стільниковому кварці, а нижня — умовами консервації первинних флюїдних включень незвичного походження у кристалах топазу, в яких виявлені сингенетичні включення оксифлюоцериту. Первинні флюїдні включення часто трапляються в досліджених кристалах топазу, вони переважно мають великий розмір ( $>0,1$ — $0,2$  мм і навіть  $>1$  мм) та своєрідне наповнення. Окрім водного розчину й бульбашки газу вони містять велику кількість твердих фаз, що відповідають не дочірнім, а супутнім (ксеногенним [11, 14]) мінералам. Температура консервації включень відповідає температурі гомогенізації газової фази й водного розчину. Такі специфічні включення утворилися зі скаламученого мінералоутворювального розчину у процесі осідання твердих фаз на грані кристалів топазу, що ріс. Подібні прояви у ході формування камерних пегматитів Волині обґрунтував В.А. Калюжний [14]. Він переконливо довів, що в топазі й кварці включення водного розчину, густина якого близька до критичної, в лабораторних умовах можуть як завгодно довго кипіти з інтенсивним перемішуванням розчину за незначного температурного градієнта термокамери.

На ріст флюоцериту в кислих водних розчинах вказують: а) сумісна кристалізація з топазом; б) рН водного розчину включень. У топазі за результатами мікроколориметричного аналізу рН водного розчину первинних рідинно-газових (рідини  $\sim 40$  %) включень дорівнює  $5,2$ — $5,3$  [19], а водного розчину стільникових включень —  $6,8$  [12]. Водний розчин вторинних рідинно-газових включень, синхронних із багатофазовими включеннями водного розчину (включення гетерогенного походження) зазначається рН, що дорівнює  $5,6 \pm 0,2$  [15].

Флюоцерит парагенетично асоціює передовсім з топазом, проте інші мінерали (флюорит, уранініт, альбіт, колумбіт, вольфрамоїксіоліт, протолітіоніт, кварц), які в кристалах топазу майже всі утворюють сингенетичні включення, також можуть формувати інші парагенетичні мінеральні асоціації. Монацит без ознак сингенетичного росту трапляється у вигляді присипок у периферійній зоні кристалів топазу. Форма включень монациту — тонкі таблитчасті шестикутники зеленкуватого, жовтуватого-зеленкуватого кольору. Іноді його утворення неправильні, заокруглені, що вказує на часткове його розчинення [8].

Коротко охарактеризуємо першу знахідку в Україні W-різновиду іксіоліту, відомого під назвою вольфрамоїксіоліту — мінералу, що на загал вкрай рідко трапляється у природі (<http://www.mindat.org/min>). Чорні тичкуваті (за видовженням іноді до  $50$ — $100$ ) включення вольфрамоїксіоліту довжиною до  $10$ — $15$  мм подібні до колумбіту й відрізняються від нього за хімічним складом. Хімічний склад (табл. 4) відповідає стехіометрії вольфрамоїксіоліту  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Nb}, \text{W})_2\text{O}_4$ .

**Обговорення.** Галогеніди — група мінералів, в яких аніони представлені простими або складними аніонами з  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . В останніх поряд із галогенами у структуру мінералів

входять  $O^{2-}$ ,  $(OH)^-$ , що ізоморфно заміщують їх. Вони отримали назви окси- й гідрооксигалогеніди, а так звані водні галогеніди містять кристалогідратну воду.

У фторидах поряд з REE трапляються Ca, Th, U, тому структура твердих розчинів  $CaF_2$ - $REE \cdot F_3$  стала об'єктом детальних досліджень мінералогів і кристалохіміків. Гетеровалентне заміщення  $Ca^{2+}$  на  $REE^{3+}$  повинно бути певним чином компенсоване. В.М. Гольдшмідт [27] припустив, що воно досягається додатковими аніонами  $F^{1-}$ . М.В. Белов [4] вказав на недопустимість такого припущення і вважає, що заміщення  $Ca^{2+}$  на  $Y^{3+}$  буде супроводжуватись відповідною заміною аніонів  $F^{1-}$  двовалентними  $O^{2-}$ . Згодом [21, 29], цю гіпотезу було підтверджено експериментально.

В.Б. Александров, Л.С. Гарашина [1] вважають, що надлишкова валентність катіонів у твердих розчинах  $CaF_2$ - $REE \cdot F_3$  (що не містять оксигену), як і передбачав В.М. Гольдшмідт, компенсується збільшенням числа аніонів  $F^{1-}$ , положення яких у структурі є специфічним. Вони припускають, що такі заміщення можуть реалізуватися лише у відносно пухких структурах з великими катіонами.

Дж.Г.Д. Стейн [31] також припускає наявність оксигену у флюоцериті. На основі вивчення мінералу з усіх його проявів він дійшов висновку про існування двох його типів: колорадського  $(Ce, La)_3F_3$  тисоніту і оустербійського оксифлуориду  $(Ce, La)_2O \cdot F_4$ . Іншої думки дотримуються норвезькі дослідники [32], які вважають, що наявність оксигену й торію в мінералі є наслідком проростання на нанорівні флюоцериту торіанітом.

Перш ніж безпосередньо перейти до обговорення отриманих результатів дослідження флюоцериту з камерних пегматитів Волині зазначимо, що Комісією з нових мінералів та назв мінералів ММА зареєстровано два мінеральні види флюоцериту — флюоцерит-(Ce) і флюоцерит-(La). Різновид мінералу, що містить оксиген, зазвичай позначається як оксифлюоцерит.

У хімічному складі флюоцериту з включень у топазі пегматитів Волині, окрім REE, Th, Ca, U, Pb, Cs, безпосередньо виявлено також оксиген (рис. 3). Оскільки в мінералі домінує церій, то він відповідає оксифлюоцериту-(Ce).

Наведені в табл. 3 кристалохімічні формули оксифлюоцериту розраховані за катіонним методом. Припущено, що сума катіонів становить 1,00, а нестача  $F^{1-}$  до трьох атомів у аніонній групі сполуки компенсується оксигеном. Середньоарифметична формула оксифлюоцериту зі включень у топазі  $(REE, Ca, Th)_{1,00}O_{0,49}F_{2,01}$  (табл. 3) ідентична до оустербійського оксифлуориду  $(REE)_1O_{0,5}F_2$  [31].

Хімічний склад мінералу характеризується лінійною залежністю між атомними кількостями F і REE (рис. 5, a), Ca і Th + U + Pb (рис. 5, c), F/REE і O/(Ca + Th + U + Pb) (рис. 5, d). Вона зумовлена тим, що хімічні елементи пов'язані між собою ізоморфними заміщеннями і

в катіонній, і в аніонній частинах мінералу. Так, зі зростанням вмісту REE збільшується кількість F у мінералі, відношення Ca і Th + U + Pb вказує на можливість гетеровалентного заміщення  $\text{Ca}^{+2} + (\text{Th}, \text{U})^{+4} \rightarrow 2\text{REE}^{+3}$ . Важливою для розуміння зв'язку між хімічними елементами в складі оксифлюоцериту є лінійна залежність між співвідношеннями F/REE і  $\text{O}/(\text{Ca} + \text{Th} + \text{U} + \text{Pb})$  (рис. 5, d). На такому графіку існування в досліджуваному оксифлюоцериті фаз флюоцериту  $\text{REE}\cdot\text{F}_3$  і торіаніту (незалежно від співвідношень між ними) відповідало б точці, а не чітко проявленій лінійній залежності. Графік залежності між атомними кількостями суми катіонів і кисню (рис. 5, b) не настільки очевидний і потребує пояснень. Збільшення в оксифлюоцериті вмісту Ca + Th (і зменшення REE) супроводжується зростанням атомної кількості кисню.

Наявної кількості F у складі оксифлюоцериту не вистачає для формування флюоцериту  $\text{REE}\cdot\text{F}_3$  (табл. 3). Тому для компенсації зарядів  $\text{REE}^{3+}$  треба залучати  $\text{O}^{2-}$ , тобто досліджуваний мінерал відповідає оксифлюоцериту  $(\text{REE}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{U})_1\text{O}_n\text{F}_{3-2n}$ . З іншого боку, існування нановростків торіаніту в оксифлюоцериті як продукту розпаду твердого розчину, ймовірно, не можна виключати.

**Висновки.** 1. Оксифлюоцерит-(Ce) сингенетичних включень у кристалах топазу з камерних пегматитів Волині — мінерал, у якому: а) окрім REE, Ca, Th, U безпосередньо визначено кисень; б) наявної кількості F недостатньо для утворення флюоцериту  $\text{REE}\cdot\text{F}_3$ ; в) ізоморфні заміщення елементів відбуваються в аніонній і катіонній частинах сполуки, а кристалохімічна формула мінералу така:  $(\text{La}_{0,22}\text{Ce}_{0,54}\text{Nd}_{0,09}\text{Pr}_{0,04}\text{Th}_{0,06}\text{Ca}_{0,05})_{1,00}\text{O}_{0,49}\text{F}_{2,01}$ .

2. Не підтверджено існування у структурі включення оксифлюоцериту власних ОН-груп. Натомість у його ІЧ-спектрі виявлено смуги поглинання, ймовірно, пов'язані з молекулами структурно зв'язаної (можливо, кристалогідратної) води, а також наявність дрібніших включень карбонатного складу, кварцу або каркасних силікатів.

3. Існування в оксифлюоцериті фаз флюоцериту і торіаніту ( $\text{REE}\cdot\text{F}_3$ ), яка, на думку [33], на нанорівні може проростати флюоцерит, не підтверджено.

4. Оксифлюоцерит з топазу камерних пегматитів Волині кристалізувався у кислих водних розчинах густиною 0,3—0,4 г/см<sup>3</sup> за температури 370—415 °С і тиску 30—40 МПа.

5. Основна мінеральна парагенетична асоціація оксифлюоцериту — топаз; проте можливі поєднання з альбітом, флюоритом, уранінітом, протолітійнітом, колумбітом, вольфрамоіксіолітом, кварцом, які переважно фіксуються у вигляді сингенетичних включень у топазі.

6. Вперше в Україні виявлено W-іксіоліт  $(\text{Fe}_{0,68}\text{Nb}_{0,71}\text{W}_{0,43}\text{Ti}_{0,17}\text{xMn}_{0,06})_{2,05}\text{O}_4$ .

Автори вдячні М.М. Тарану за зйомку ІЧ-спектрів, С.Г. Кривдіку, Г.О. Кульчицькій й О.Є. Гречановській — за поради та допомогу, що покращили зміст статті. Особлива подяка рецензентам роботи, конструктивні зауваження яких сприяли якісному викладу отриманих результатів дослідження оксифлюоцериту-(Ce) з камерних пегматитів Волині.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Александров В.Г., Гарашина Л.С. Новые данные о структуре распада твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$  // Докл. АН СССР. — 1969. — **189**, № 2. — С. 307—310.
2. Архангельская В.В. О структуре распада твердого раствора в природном редкоземельном флюорите // Докл. АН СССР. — 1970. — **195**, № 6. — С. 1411—1414.
3. Архангельская В.В. Уникальный минеральный вид — редкоземельный флюорит с необычно высоким содержанием редких земель и иттрия // Структура и разнообразие минерального мира : Материалы Междунар. минерал. сем. : Сыктывкар, Респ. Коми, Россия. — Сыктывкар : Геопринт, 2008. — С. 49—50.
4. Белов Н.В. VII. Очерки по структурной минералогии. 26. Пироксены, пироксеноиды и продукты их конденсации // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. — 1956. — № 10. — С. 17—32.
5. Возняк Д.К. Физико-химическая характеристика минералообразующих растворов периода формирования занорышей пегматитов Волини (по включениям в минералах) : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1971. — 27 с.
6. Возняк Д. Флюоцерит-(Ce) з камерних пегматитів Волині (Український щит) // Десяті наук. читання ім. акад. Євгена Лазаренка : Матеріали / Відп. ред. О. Маяковський (ЛНУ імені Івана Франка, 9—11 верес. 2016 р.). — Львів, 2016. — С. 19—21. — [Електрон. ресурс]. — Режим доступу : <http://geology.lnu.edu.ua/desyati-yuvilejni-naukovi-chytannya-imeni-akademika-evhena-lazarenka>
7. Возняк Д.К., Павлишин В.І. Фізико-хімічні умови формування та особливості локалізації заноришових пегматитів Волині (Український щит) // Мінерал. журн. — 2008. — **30**, № 1. — С. 5—20.
8. Возняк Д.К., Остапенко С.С., Павлишин В.І., Щириця Л.Д. Анатомія та орієнтовний вік радіоактивних мінералів-включень (на прикладі топазу із пегматитів Волині) // Мінерал. журн. — 1998. — **20**, № 5. — С. 20—33.
9. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Флюоцерит из метасоматических пород Украинского кристаллического щита // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. — 1974. — № 28, вып. 4. — С. 41—43.
10. Гуров Е.П., Гурова Е.П., Логинова Л.Г., Лавицкая Ю.А. Флюоцерит из пегматитов и метасоматитов северо-западной части Украинского щита // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1975. — Ч. 104, вып. 4. — С. 455—458.
11. Калюжний В.А. Методи вивчення багатofазових включень у мінералах. — К. : Вид-во АН УРСР, 1960. — 170 с.
12. Калюжний В.А. Исследование минералообразующих сред по включениям в минералах // Междунар. геол. конгр. Карпато-Балканская ассоциация : Материалы комиссии минералогии и геохимии № 1. — Львов : Изд-во Львов. гос. ун-та, 1961. — С. 159—173.
13. Калюжний В.А. Стадійність пегматитового процесу і питання генезису акцесорних мінералів (на прикладі пегматитів заноришевого типу Волині) // Геол. журн. — 1976. — **36**, вип. 1. — С. 69—78.
14. Калюжний В.А. Основы учения о минералообразующих флюидах. — Киев : Наук. думка, 1982. — 239 с.
15. Лазаренко Е.Е. Новые данные о включениях в топазах Волини // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1968. — № 22, вып. 1. — С. 80—82.
16. Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волини. — Львов : Вища шк., 1971. — 360 с.
17. Леммлейн Г.Г. Классификация жидких включений в минералах // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1959. — Ч. **88**, вып. 2. — С. 137—143.
18. Минералогия Приазовья / Отв. ред. Е.К. Лазаренко. — Киев : Наук. думка, 1981. — 432 с.
19. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів заноришевих пегматитів Волині / Відп. ред. В.А. Калюжний. — К. : Наук. думка, 1971. — 216 с.
20. Минералы Украины. Краткий справ. / Отв. ред. Н. П. Щербак. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
21. Семенов Е.И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана. — М. : ГЕОС, 2001. — 307 с.
22. Сьомка В.О., Мельниченко Б.Ф., Бондаренко С.М., Грінченко О.В., Сьомка Л.В. Мінеральний склад вольфрамітоносних грейзенів Жовторіченського рудного поля (Криворізько-Кременчуцька шовна зона) // Геохімія та рудоутворення. — 2011. — Вип. 30. — С. 69—75.
23. Флюоцерит // Минералы. Справ. — М. : Наука, 1968. — Т. II, вып. 1. — С. 60—63.
24. Чистякова М.Б., Казакова М.Е. Флюоцерит из Казахстана // Тр. Минерал. музея им. Ферсмана АН СССР. — 1969. — Вып. 19. — С. 236—238.
25. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. — М. : Наука, 1973. — 208 с.

26. Bailey J.C. Formation of cryolite and other aluminofluorides: A petrologic review // Bull. Geol. Soc. Denmark, Copenhagen, June 10<sup>th</sup>. — 1980. — **29**. — P. 1—45.
27. Goldschmidt V.M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente / Norsk videnskaps-akademi i Oslo. Skrifter. I. Matematisk-naturvidenskabelig klasse. — Oslo, 1926. — P. 88—94.
28. Lyckberg P., Chornousenco V., Wilson W.E. Famous mineral localities: Volodarsk-Volynski, Zhitomir Oblast, Ukraine // Mineralogical Record. — 2009. — **40**, № 6. — P. 473—506.
29. Runciman W. Absorption and fluorescence spectra of ions in crystals // Proc. Roy. Soc. A. — 1956. — **237**, № 1. — P. 30—58.
30. RRUFF, The Infrared Spectra of Minerals / Chukanov, N.V., Chervonnyi, A.D. ; Ed. V.C. Farmer // Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. — Springer Intern. Publ. Switzerland, 2016.
31. Steyn J.G.D. Tysonite from Tides // Geol. Surv. Repts. S., Africa Bull. — 1961. — 31 p.
32. Sverdrup T., Sæbø P., Bryn K. Tysonite (fluocerite), a new mineral for Norway // Norsk Geologisk Tidsskrift. — 1965. — **45**. — P. 177—188.

Goldschmidt, V. M. (1926). Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, (I) Mat. Natur.

Надійшла 09.03.2017

## REFERENCES

1. Aleksandrov, V.G. and Harashyna, L.S. (1969), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 189, No. 2, pp. 307-310.
2. Arkhanhelskaya, V.V. (1970), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 195, No. 6, pp. 1411-1414.
3. Arkhanhelskaya, V.V. (2008), *Struktura i raznobraznye mineralnogo mira, Materialy Mezhdunar. mineral. sem., Syktyvkar*, Geoprynt, Komi Republic, Syktyvkar, RU, pp. 49-50.
4. Belov, N.V. (1956), *Mineral. sb. Lvov. geol. ob-va*, No. 10, Lvov, UA, pp. 17-32.
5. Voznyak, D.K. (1971), *Fiziko-himicheskaya harakteristika mineraloobrazuyushchih rastvorov perioda formirovaniya zanoryshey pegmatitov Volyni (po vklyucheniyam v mineralah)*, Avtoref. dis. kand. geol.-mineral. nauk, Kyiv, UA, 27 p.
6. Voznyak, D. (2016), *Materialy desyatykh nauk. chytan imeni akad. Ye. Lazarenka*, in Matkovskyy, O. (ed.), Lviv, 9-11 veres. 2016, Ivan Franko Lviv Nats. Univ., UA, pp. 19-21, available at: <http://geology.lnu.edu.ua/desyati-yuvilejni-naukovi-chytannya-imeni-akademika-evhena-lazarenka>
7. Voznyak, D.K. and Pavlyshyn, V.I. (2008), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 30, No. 1, Kyiv, UA, pp. 5-20.
8. Voznyak, D.K., Ostapenko, S.S., Pavlyshyn, V.I. and Shchyrytsya, L.D. (1998), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 20, No. 5, Kyiv, UA, pp. 20-33.
9. Gurov, E.P. and Gurova, E.P. (1974), *Mineral. sb. Lvov. geol. ob-va*, No. 28, Vyp. 4, Lviv, UA, pp. 41-43.
10. Gurov, E.P., Gurova, E.P., Loginova, L.G. and Lavitskaya, Yu.A. (1975), *Zap. Vsesoyuz. mineral. ob-va*, Pt 104, Vyp. 4, Leningrad, RU, pp. 455-458.
11. Kalyuzhnyy, V.A. (1960), *Metody vyvchennya bahatofazovykh vklyuchen u mineralakh*, Vyd-vo AN URSS, Kyiv, UA, 170 p.
12. Kalyuzhnyy, V.A. (1961), *Mezhdunar. geol. kongr. Karpato-Balkanskaya assotsiatsiya, Materialy Komissii mineralogii i geokhimii*, No. 1, Izd-vo Lvov. Gos. Univ., Lvov, UA, pp. 159-173.
13. Kalyuzhnyy, V.A. (1976), *Geol. Journ.*, Vol. 36, Vyp. 1, pp. 69-78.
14. Kalyuzhnyy, V.A. (1982), *Osnovy ucheniya o myneraloobrazuyushchikh flyuidah*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 239 p.
15. Lazarenko, E.E. (1968), *Mineral. sb. Lvov. Univ.*, No. 22, Vyp 1, pp. 80-82.
16. Lazarenko, E.K., Pavlyshyn, V.I., Latysh, V.T. and Sorokin, Yu.G. (1971), *Myneralogiya i genezys kamernykh pehmatitov Volyni*, Vyshcha shkola press, Lvov, UA, 360 p.
17. Lemmleyn, G.G. (1959), *Zap. Vsesoyuz. mineral. ob-va*, Pt. 88, Vyp. 2, Leningrad, RU, pp. 137-143.
18. Lazarenko, E.K. (ed.) (1981), *Mineralohiya Priezoviya*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 432 p.
19. Kalyuzhnyy, V.A. (ed.) (1971), *Mineraloutvoryuyuchi flyuyidy ta parahenezysy mineraliv zanoryshevykh pehmatyativ Volyni*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 216 p.
20. Shcherbak, N.P. (ed.) (1990), *Mineraly Ukrainy. Kratkyi sprav.*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
21. Semyonov, E.I. (2001), *Orudnenie i mineralizatsiya redkikh zemel, toriya i urana*, GEOS Press, Moscow, RU, 307 p.
22. Somka, V.O., Melnychenko, B.F., Bondarenko, S.M., Grinchenko, O.V. and Somka, L.V. (2011), *Geokhimiya ta rudoutvorennya*, Vyp. 30, Kyiv, UA, pp. 69-75.
23. (1968), *Flyuotserit, Mineraly. Spravochnik*, Vol. II. Vyp. 1, Nauka. Moscow, RU, pp. 60-63.
24. Chystyakova, M.B. and Kazakova, M.E. (1969), *Tr. Mineral. muzeya im. Fersmana AN SSSR*, Vyp. 19, RU, pp. 236-238.
25. Yukhnevych, G.V. (1973), *Infrakrasnaya spektroskopiya vody*, Nauka, Moscow, RU, 208 p.
26. Bailey, J.C. (1980), *Bull. Geol. Soc. Denmark, Copenhagen, June 10th*, Vol. 29, pp. 1-45.
27. Goldschmidt, V.M. (1926), *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Norsk videnskaps-akademi i Oslo. Skrifter. I. Matematisk-naturvidenskabelig klasse, Oslo, pp. 88-94.
28. Lyckberg, P., Chornousenco, V. and Wilson, W.E. (2009), *Mineral. Record*, Vol. 40, No. 6, pp. 473-506.
29. Runciman, W. (1956), *Proc. Roy. Soc. A.*, Vol. 237, No. 1, pp. 30-58.

30. Chukanov, N.V. and Chervonnyi, A.D. (2016), *RRUFF, Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, Farmer, V.C. (ed.), Springer Intern. Publ. Switzerland.
31. Steyn, J.G.D. (1961), *Tysonite from Tides*, Geol. Surv. Repts. S, Africa, Bull., 31 p.
32. Sverdrup, T., Sæbø, P. and Bryn, K. (1965), *Norsk Geologisk Tidsskrift*, Vol. 45, pp. 177-188.

Received 09.03.2017

*Д.К. Возняк, В.Н. Бельский, А.А. Вишнеvский, Е.А. Ильченко, С.И. Курило*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеновко НАН Украины  
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: dkvoznyak@ukr.net, belskiy\_vm@ukr.net

#### ОКСИФЛЮОЦЕРИТ-(Ce) КАМЕРНЫХ ПЕГМАТИТОВ ВОЛЫНИ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Флюоцерит (тисонит)  $(Ce, La)F_3$  — редко встречающийся в природе минерал. В Украине флюоцерит обнаружен в нескольких местах Украинского щита. В камерных пегматитах Волыни он наблюдается лишь в виде включений в кристаллах топаза, кварца и флюорита из камер свободного роста. В топазе он образует сингенетические включения, а в сотовом кварце (параморфозе низкотемпературной ( $\alpha$ ) модификации по высокотемпературной ( $\beta$ )) встречается вблизи контакта с низкотемпературной разновидью минерала, а также в светло-дымчатом  $\alpha$ -кварце в виде удлиненных призматических кристаллов. В обоих случаях их размер составляет от 0,1—0,2 до ~1 мм. Показатели преломления оптически отрицательного флюоцерита: из топаза —  $n_o = 1,608 \pm 0,002$ ,  $n_e = 1,600 \pm 0,002$ ; из кварца —  $n_o = 1,605 \pm 0,002$ ;  $n_e = 1,596 \pm 0,002$ . С помощью электронно-зондового волнового микроанализатора JCSA-733 (JEOL, Япония) во флюоцерите установлены REE, Th, Ca, Pb, F, а нехватка элементов до 100 % обусловлена наличием в минерале кислорода. Он непосредственно установлен с помощью ЭД-спектрометра JED-2300 сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F. Методом инфракрасной спектроскопии (Фурье ИК-спектрометр Bruker IFS-66 с Фурье ИК-микроскопом)  $(OH)^-$  группы в минерале не установлены, но обнаружено поглощение структурно связанных молекул воды. Кристаллохимическая формула минерала:  $(La_{0,22}Ce_{0,54}Nd_{0,09}Pr_{0,04}Th_{0,06}Ca_{0,05})_{1,00}O_{0,49}F_{2,01}$ . Установлено два типа включений оксифлюоцерита в топазе: один прозрачный с несколькими ветками дендрита, другой — непрозрачный, с большим количеством веток. Рост флюоцерита из камерных пегматитов Волыни происходил в кислых водных растворах, плотность которых была близка к критической (~0,3—0,4 г/см<sup>3</sup>), в диапазоне температур от несколько выше температуры  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода кварца (~600 °C) (в кварце) и до 415—370 °C (в топазе) и давлении от 100—80 (в кварце) до 40—30 МПа (в топазе). Оксифлюоцерит парагенетически ассоциирует с топазом, он мог формироваться также с флюоритом, уранинитом, альбитом, колумбитом, вольфрамооксиолитом, протолитионитом, кварцем. Они почти все образуют сингенетические включения в кристаллах топаза. Монацит, без признаков сингенетического роста, встречается в виде присыпок на бывших гранях в периферийной зоне кристаллов топаза. Включения вольфрамооксиолита в топазе являются первой находкой этого минерала в Украине.

*Ключевые слова:* флюоцерит, минеральные включения, камерные пегматиты, Волынский мегаблок, Украинский щит.

*D.K. Voznyak, V.M. Belsky, O.A. Vyshnevskyy, K.O. Ilchenko, S.I. Kurylo*

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

#### OXYFLUOCERITE-(Ce) OF CHAMBER PEGMATITES OF VOLYN (THE UKRAINIAN SHIELD)

Fluocerite (tysonit)  $(Ce, La)F_3$  — a mineral that occurs rarely in nature. In Ukraine fluocerite occurs in several places of the Ukrainian Shield. In chamber pegmatites of Volyn fluocerite is observed only in the form of inclusions in crystals of topaz, quartz and fluorite from the chambers of free growth. It forms syngenetic dendritic inclusions in topaz and in cell quartz (paramorphism of low-temperature ( $\alpha$ ) in high-temperature modification ( $\beta$ )) fluocerite occurs near the contact with low-temperature variety of mineral, whilst in the form of elongated prismatic crystals in a light-smoky  $\alpha$ -quartz. In both cases, their sizes ranged from 0.1—0.2 to ~1 mm. Refractive indices of optically negative fluocerite: from topaz —  $n_o = 1.608 \pm 0.002$ ,  $n_e = 1.600 \pm 0.002$ ; from quartz —  $n_o = 1.605 \pm 0.002$ ;  $n_e = 1.596 \pm 0.002$ . REE, Th, Ca, Pb, Si, F were found in fluocerite using electron probe wave microanalyzer JCSA-733 (JEOL, Japan), and the lack of elements up to 100 % is determined by the presence of oxygen in the structure. It has been diagnosed using ED-spectrometer JED-2300 to a scanning electron microscope JSM-6700F. The infrared spectroscopy method (FTIR spectrometer Bruker IFS-66 with FTIR-microscope) has not found OH groups in the mineral, but it has found the presence of structurally related molecules

of water. The crystal-chemical formula of mineral:  $(\text{La}_{0.22}\text{Ce}_{0.54}\text{Nd}_{0.09}\text{Pr}_{0.04}\text{Th}_{0.06}\text{Ca}_{0.05})_{1.00}\text{O}_{0.49}\text{F}_{2.01}$ . There are 2 types of fluocerite inclusions in topaz: one — transparent with several branches of dendrites; other — non-transparent, with many branches. The oxyfluocerite growth in chamber pegmatites of Volyn occurred in acidic aqueous solutions, their density was close to the critical ( $\sim 0.3\text{—}0.4\text{ g/cm}^3$ ), in the temperature range slightly higher than the temperature of  $\beta \rightarrow \alpha$ -quartz transition ( $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) (in quartz) and down to  $415\text{—}370\text{ }^\circ\text{C}$  (in topaz) and pressure of  $80\text{—}100\text{ MPa}$  (in quartz) and  $30\text{—}40\text{ MPa}$  (in topaz). The oxyfluocerite paragenetic associations: topaz, fluorite, uraninite, albite, columbite, wolframixiolite, protolitionit, quartz, most of which form syngenetic inclusions in topaz crystals. Monazite, without signs of syngenetic growth occurs in the form of powders on old faces in the peripheral zone of topaz crystals. Inclusions of wolframixiolite in topaz are the first discovery of the mineral in Ukraine.

*Keywords:* fluocerite, mineral inclusions, chamber pegmatites, Volyn megablock, the Ukrainian Shield.

Таблиця 1. Міжплосинні відстані (Å) і інтенсивність ліній, розрахованих за дебаєграмами флюоцериту з включень у кристалах топазу (I), флюориту (II) камерних пегматитів Волині, метасоматитів Сущано-Пержанської зони (III) та флюоцериту-(Ce) з Банку даних PCPDFWIN, 2003 р. (IV)  
 Table 1. Interplanar distances (Å) and lines intensity calculated by Debye patterns of fluocerite inclusion of topaz crystals (I), fluorite (II) of chamber pegmatites of Volyn, methasomatites of Sushchano-Perga zone (III) and fluocerite-(Ce) of PCPDFWIN Bank data, 2003 (IV)

Номер з/п	I		II [10]		III [9]		IV	
	I	da/n	I	da/n	I	da/n	I	da/n
1	1	4,17	—	—	—	—	—	—
2	1	3,94	—	—	2	3,9	—	—
3	—	—	4	3,71	—	—	—	—
4	5	3,65	—	—	4	3,6	388	3,6494
5	5	3,55	6	3,59	7	3,5	275	3,5706
6	10	3,19	10	3,22	10	3,20	999	3,2073
7	—	—	1	2,92	1	2,81	—	—
8	1	2,54	2	2,57	2	2,55	96	2,5522
9	—	—	—	—	1	2,36	—	—
10	2	2,26	3	2,29	4	2,26	—	—
11	3	2,21	3	2,246	4	2,21	14	2,2261
12	8	2,05	6	2,077	7	2,05	369	2,0614
13	8	2,00	6	2,03	6	2,01	447	2,0105
14	1	1,89	2	1,943	3	1,899	—	—
15	5	1,78	5	1,803	6	1,790	274	1,7949
16	4	1,725	—	—	5	1,724	157	1,7341
17	—	—	—	—	—	—	36	1,6248
18	—	—	—	—	—	—	24	1,6036
19	—	—	—	—	1	1,501	—	—
20	1	1,451	2	1,448	2	1,452	—	—
21	3	1,437	—	—	1	1,437	104	1,4393
22	—	—	—	—	—	—	4	1,4236
23	1	1,36	—	—	2	1,367	87	1,3663
24	—	—	1	1,379	—	—	—	—
25	1	1,344	3	1,334	1	1,344	58	1,3512
26	3	1,322	—	—	6	1,322	113	1,327
27	—	—	—	—	1	1,297	15	1,2761
28	1	1,264	—	—	1	1,260	24	1,2657
29	1	1,243	—	—	—	—	1	1,2497
30	—	—	—	—	—	—	1	1,2381
31	—	—	—	—	—	—	1	1,2368
32	3	1,185	4ш	1,187	2	1,186	86	1,1801
33	3	1,175	—	—	4	1,179	2	1,1714
34	—	—	1	1,162	1	1,155	1	1,1687
35	3	1,126	4	1,138	5	1,128	50	1,1315
36	—	—	1	1,117	—	—	—	—
37	—	—	—	—	1	1,080	3	1,0981
38	3	1,045	3ш	1,052	2	1,049	—	—
39	3	1,026	5ш	1,033	5	1,029	—	—
40	—	—	8ш	0,994	—	—	—	—

Примітка. Умови зйомки: I — камера РКД (діаметр 57,3 мм), Cu-анод, без фільтра. Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України АН УРСР, м. Львів. Аналітики З.Й. Йориш і Л.Й. Скульська. II, III — камера РКД (діаметр 57,3 мм), Fe-випромінювання [10].

Note. Shooting conditions: I — LCD Camera (diameter 57.3 mm) Cu-anode without filter. Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the AS UkrSSR, Lviv. Analysts Z.Yo. Yorysh and L.Yo. Skulska. II, III — LCD Camera (diameter 57.3 mm), Fe-rays [10].

Таблиця 2. Показники заломлення й параметри елементарної комірки флюоцериту з камерних пегматитів Волині, з метасоматитів Сущано-Пержанської зони [9], з Банку даних PCPDFWIN, 2003 р.

Table 2. The refractive indices and parameters of the unit cell of fluocerite of chamber pegmatites of Volyn, of metasomatites of Sushcano-Perga zone [9], of PCPDFWIN Bank data, 2003

Константа	Оксифлюоцерит-(Ce)				Флюоцерит [9]	Флюоцерит-(Ce), № 83-1604 PCPDFWIN
	у топазі	у кварці [13]	у флюориті [10]	в ітрофлюориті [10]		
$n_o$	1,608 ± 0,002	1,605	1,616	1,618	1,618	1,613 ± 0,002
$n_e$	1,600 ± 0,002	1,596	1,609	1,612	1,609	1,609 ± 0,002
$n_o - n_e$	0,008	0,009	0,007	0,006	0,009	0,004
$a^*$ , Å	7,141(11)	—	7,135(18)	—	7,119(7)	7,141(1)
$c^*$ , Å	7,289(19)	—	7,343(29)	—	7,277(8)	7,301(1)
$V^*$ , Å <sup>3</sup>	321,820	—	323,74	—	319,409	322,441

Примітка.  $a^*$ ,  $c^*$ ,  $V^*$  — параметри елементарної комірки мінералу, розраховані нами.

Note.  $a^*$ ,  $c^*$ ,  $V^*$  — unit cell parameters of the mineral that were calculated by us.

Таблиця 3. Хімічний склад (в % від маси) і кристалохімічні формули включень оксифлюоцериту в кристали топазу камерних пегматитів Волині (мікроаналізатор JCXA-733)

Table 3. Chemical composition (in % of weight), and crystal-chemical formulas of oxyfluocerite inclusions in topaz crystal of chamber pegmatites of Volyn (microanalyzer JCXA-733)

Номер з/п	La	Ce	Nd	Pr	Eu	Y	Pb	Th	U	Ca	F	O*
2-1	13,4	31,6	5,59	2,37	B. d.	B. d.	B. d.	6,97	0,10	0,99	15,38	3,91
2-2	13,9	35,5	6,02	2,74	"	0,04	0,45	6,17	0,05	0,89	18,96	3,20
2-3	12,0	31,5	5,59	2,11	"	0,07	0,58	6,16	0,34	0,97	15,96	3,37
2-4	10,4	28,5	4,27	1,54	"	B. d.	0,01	4,16	0,1	0,59	9,13	4,59
2-5	12,7	32,0	5,02	1,95	"	0,19	0,34	6,00	0,09	0,78	18,81	2,11
2-6	15,2	36,4	6,27	1,8	0,54	B. d.	0,54	6,41	0,17	1,04	19,4	3,48
3-1	15,7	31,6	7,13	3,63	B. d.	0,04	0,55	6,41	0,30	1,03	20,04	2,87
3-2	14,5	36,1	6,30	2,68	"	0,01	0,58	6,05	0,10	0,66	17,63	3,87
3-3	14,0	33,1	5,91	2,84	"	0,16	0,41	5,59	0,23	0,96	17,41	3,50
3-4	14,6	33,8	6,38	2,65	"	0,05	0,44	5,78	0,08	0,82	17,42	3,65
4-1	14,9	37,2	6,49	2,29	"	0,03	0,49	6,94	0,10	0,91	20,87	2,96
4-2	15,2	36,99	6,81	2,53	"	0,13	0,52	7,04	0,20	1,09	17,22	4,61
	<i>Кристалохімічна формула</i>						F/ΣREE (ф. к.)			O/(Ca + Th) (ф. к.)		
2-1	(La <sub>0,22</sub> Ce <sub>0,53</sub> Nd <sub>0,09</sub> Pr <sub>0,04</sub> Th <sub>0,07</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,56</sub> F <sub>1,88</sub>						2,14			4,67		
2-2	(La <sub>0,22</sub> Ce <sub>0,54</sub> Nd <sub>0,09</sub> Pr <sub>0,04</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,43</sub> F <sub>2,14</sub>						2,40			3,90		
2-3	(La <sub>0,21</sub> Ce <sub>0,54</sub> Nd <sub>0,09</sub> Pr <sub>0,04</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,06</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,50</sub> F <sub>2,00</sub>						2,27			4,17		
2-4	(La <sub>0,21</sub> Ce <sub>0,58</sub> Nd <sub>0,08</sub> Pr <sub>0,03</sub> Th <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,04</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,82</sub> F <sub>1,36</sub>						1,49			9,11		
2-5	(La <sub>0,22</sub> Ce <sub>0,55</sub> Nd <sub>0,08</sub> Pr <sub>0,03</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,32</sub> F <sub>2,36</sub>						2,65			3,55		
2-6	(La <sub>0,23</sub> Ce <sub>0,54</sub> Nd <sub>0,09</sub> Pr <sub>0,03</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,45</sub> F <sub>2,10</sub>						2,36			4,09		
3-1	(La <sub>0,24</sub> Ce <sub>0,48</sub> Nd <sub>0,10</sub> Pr <sub>0,06</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,38</sub> F <sub>2,24</sub>						2,52			3,45		
3-2	(La <sub>0,22</sub> Ce <sub>0,55</sub> Nd <sub>0,09</sub> Pr <sub>0,04</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,03</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,51</sub> F <sub>1,97</sub>						2,16			5,67		
3-3	(La <sub>0,22</sub> Ce <sub>0,52</sub> Nd <sub>0,09</sub> Pr <sub>0,05</sub> Th <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,48</sub> F <sub>2,03</sub>						2,26			4,80		
3-4	(La <sub>0,23</sub> Ce <sub>0,53</sub> Nd <sub>0,10</sub> Pr <sub>0,04</sub> Th <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,50</sub> F <sub>2,00</sub>						2,22			5,00		
4-1	(La <sub>0,22</sub> Ce <sub>0,54</sub> Nd <sub>0,09</sub> Pr <sub>0,03</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,38</sub> F <sub>2,24</sub>						2,52			3,45		
4-2	(La <sub>0,22</sub> Ce <sub>0,52</sub> Nd <sub>0,10</sub> Pr <sub>0,04</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,58</sub> F <sub>1,84</sub>						2,07			5,27		
	Середнє значення / Mean value (La <sub>0,22</sub> Ce <sub>0,54</sub> Nd <sub>0,09</sub> Pr <sub>0,04</sub> Th <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>0,49</sub> F <sub>2,01</sub>											

Примітка. O\* — розраховані значення; B. d. — нижче рівня достовірного визначення.

Note. O\* — calculated values; B. d. — below the reliable determination.

**Таблиця 4. Хімічний склад і кристалохімічні формули вольфрамоїксіоліту з включення у кристалі топазу камерних пегматитів Волині (ЕД-спектрометр до електронного мікроскопа)**

**Table 4. Chemical composition and crystal-chemical formula of the wolframixiolite of inclusion of topaz crystal of chamber pegmatites of Volyn (ED spectrometer to an electron microscope)**

Номер з/п	Компонент					Кристалохімічна формула
	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	
1	3,49	1,56	19,52	35,83	39,60	(Fe <sub>0,69</sub> Nb <sub>0,69</sub> W <sub>0,44</sub> Ti <sub>0,22</sub> Mn <sub>0,06</sub> ) <sub>2,10</sub> O <sub>4</sub>
2	3,30	1,94	19,46	38,37	36,93	(Fe <sub>0,64</sub> Nb <sub>0,79</sub> W <sub>0,38</sub> Ti <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,06</sub> ) <sub>1,97</sub> O <sub>4</sub>
3	2,42	1,88	19,11	32,81	43,78	(Fe <sub>0,69</sub> Nb <sub>0,64</sub> W <sub>0,49</sub> Ti <sub>0,16</sub> Mn <sub>0,07</sub> ) <sub>2,05</sub> O <sub>4</sub>
4	2,77	1,17	19,21	36,66	40,19	(Fe <sub>0,68</sub> Nb <sub>0,71</sub> W <sub>0,44</sub> Ti <sub>0,18</sub> Mn <sub>0,04</sub> ) <sub>2,05</sub> O <sub>4</sub>
5	3,33	1,78	19,33	38,25	37,30	(Fe <sub>0,68</sub> Nb <sub>0,73</sub> W <sub>0,41</sub> Ti <sub>0,21</sub> Mn <sub>0,06</sub> ) <sub>2,09</sub> O <sub>4</sub>

Підписи до рисунків у статті

ВОЗНЯК Д.К., БЕЛЬСЬКИЙ В.М., ВИШНЕВСЬКИЙ О.А., ІЛЬЧЕНКО К.О., КУРИЛО С.І.  
Оксифлюоцерит-(Ce) камерних пегматитів Волині (Український щит)

*Рис. 1.* Вигляд сингенетичних включень флюоцериту в кристалах топазу з камерних пегматитів Волині; навколо включень (*a*, *b*, *d*) чітко помітні "сухі" тріщини (темні ділянки). Сmb — колумбіт (?) (*d*). Прохідне світло оптичного мікроскопа. Стрілки вказують напрям росту кристалів. Білі штрихові лінії (*a*, *b*, *e*) фіксують площини, перпендикулярні до площин рисунків, які були підготовлені для визначення хімічного складу включень флюоцериту (рис. 2)

*Fig. 1.* View of syngenetic inclusions of fluocerite in crystals of topaz from chamber pegmatites of Volyn. Around inclusions (*a*, *b*, *d*) "dry" split (dark areas) are clearly marked. Cmb — columbite (?) (*d*). Transmitted light, optical microscope. The arrows indicate the direction of crystal growth. White dashed lines (*a*, *b*, *e*) fix the plane perpendicular to the planes of figures that were prepared to determine the chemical composition of the inclusions of fluocerite (Fig. 2)

*Рис. 2.* Включення флюоцериту (*a—c*) і вольфрамоіксиоліту (*d*), хімічний склад яких визначено електронно-зондовим методом: *a* — відповідає включенню *a* на рис. 1; *b* — включенню *b* на рис. 1; *c* — включенню *e* на рис. 1. Flc — флюоцерит, Trpz — топаз, Wlf — вольфрамоіксиоліт

*Fig. 2.* The inclusions of oxyfluocerite (*a—c*) and wolframixiolite (*d*), the chemical composition of which was determined by electron-probe method: *a* — meets the inclusion *a* of Fig. 1; *b* — the inclusion *b* of Fig. 1; *c* — the inclusion *e* of Fig. 1. Flc — fluocerite, Trpz — topaz, Wlf — wolframixiolite

*Рис. 3.* Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання включення оксифлюоцериту (Ce) з кристала топазу. ЕД-спектрометр до сканувального електронного мікроскопа, ан. 019

*Fig. 3.* The range of the characteristic X-rays of the oxyfluocerite (Ce) inclusion of topaz crystal. ED-spectrometer to a scanning electron microscope, sample 019

*Рис. 4.* ІЧ-спектри в діапазоні 1250—3800 см<sup>-1</sup> вільної від включень ділянки кристала топазу (5), включення оксифлюоцериту в ньому (1 — згладжена крива, 2 — оригінальний спектр), кварцу (3), мікрокліну (4) та бастнезиту-Ce (6 [30]). Інтенсивність смуг у спектрах кварцу, мікрокліну та бастнезиту-Ce (криві 3, 4, 6) математично нормовані для забезпечення можливості їхнього порівняння зі спектром включення. \* — паразитні смуги

*Fig. 4.* IR spectra in the range of 1250—3800 cm<sup>-1</sup> of the section of topaz crystal (5) free from inclusions and oxyfluocerite inclusion in it (1 — smoothed spectra and 2 — original), quartz (3), microcline (4) and bastnaesite-Ce (6 [30]). Bands intensity in spectral curves of quartz, microcline and bastnaesite-Ce (3, 4, 6) were mathematically normalized for proper comparison with the inclusion spectrum. \* — parasitic strips

*Рис. 5.* Залежність між атомними кількостями  $\Sigma$ REE і F (*a*);  $\Sigma$  катіонів і O (*b*); Ca і (Th + U + Pb) (*c*); F/REE і O/(Ca + Th + U + Pb) (*d*)

*Fig. 5.* The linear relationship between the atomic quantities of  $\Sigma$ REE and F (*a*);  $\Sigma$  cations and O (*b*); Ca and (Th + U + Pb) (*c*); F/REE and O/(Ca + Th + U + Pb) (*d*)