

УДК 549.6 : 553.061(477)

В.М. Бельський, Г.О. Кульчицька, Д.К. Возняк, О.Є. Гречановська

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: belskyi_vm@ukr.net

ХІМІЧНИЙ СКЛАД АЛАНІТУ ЯК ІНДИКАТОР ФЛЮЇДНОГО РЕЖИМУ ФОРМУВАННЯ АНАДОЛЬСЬКОЇ "ДАЙКИ" (ПРИАЗОВСЬКИЙ МЕГАБЛОК УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)

У роботі проаналізовано склад головних і другорядних компонентів в аланіті (ортиті) — рідкісноземельному силікаті із групи епідоту, який є головним рудним і породоутворювальним мінералом у потужній рудоносній жилі, розвіданій у Східному Приазов'ї та відомій як Анадольська аланітова "дайка". Аланіт з неї, так само як деякі інші знахідки аланіту в Приазов'ї, характеризується нестабільним вмістом головних елементів у межах одного рудопрояву, що відрізняє їх від рудопроявів Японської острівної дуги та ін. Особливо нестабільним є співвідношення Fe^{2+}/Fe^{3+} як наслідок мінливої фугітивності кисню. Широкими варіаціями вмісту H_2O , CO_2 , H_2 , CO , N_2 відзначається склад летких продуктів піролізу анадольського аланіту. Виділені дві генерації мінералу — рання і пізня — відрізняються за вмістом легких домішок. Від ранньої до пізньої генерації зростає кількість води в продуктах піролізу, зменшується кількість CO_2 , збільшується величина співвідношень H_2O/H_2 і CO_2/CO . У складі продуктів піролізу пізньої генерації зафіксований NO , вперше виявлений серед високотемпературних продуктів піролізу мінералів. За величиною H_2O/H_2 і CO_2/CO жильна порода "дайки" і аланіт належать до максимально окиснених і не мають аналогів на Українському щиті. Зроблено висновок, що формування Анадольської рудоносної жили відбувалося на тлі значного зниження температури від ≥ 850 (рання генерація аланіту) до < 450 (пізня генерація) і $170-140$ °C (кварц), а також помірного зниження флюїдного тиску. Високий потенціал кисню у середовищі мінералоутворення зумовлений малою глибиною формування "дайки" і лужною специфікою материнського флюїду.

Вступ. Потужна жила з багатою рідкісноземельною мінералізацією, розвідана у Східному Приазов'ї поблизу с. Анадол, привернула увагу дослідників, у першу чергу, через нетрадиційний склад руди [5, 12, 13]. Головним концентратором рідкісноземельних елементів (REE) в Анадольському рудопрояві є аланіт (ортит). Розташована рудоносна жила, за одними даними, у полі розвитку анадольських гранітів [10, 12], за іншими — серед граносієнітів Кальміуського масиву [5], який відносять до хлібодарівського комплексу [17]. За жилою закріпилася умовна назва Анадольська (або Тавловська) ортитова "дайка" [17], яку відповідно до Міжнародної мінералогічної термінології стали частіше називати аланіто-

вою. Потужність рудного тіла від 0,5 до 1,5 м, однак зона метасоматично змінених гранітоїдів щонайменше вдвічі ширша і супроводжується інтенсивною актинолітизацією й епідотизацією.

Аланіт належить до поширених акцесорних мінералів гранітів, граніто-гнейсів і гранітних пегматитів, але рідко його вміст у породі сягає промислових значень. У світовому масштабі близьким аналогом Анадольського рудопрояву можна вважати епідот-кварцові метасоматити масиву Халдзан-Буреттег у Західній Монголії, вміст аланіту в яких коливається від 0,1 до 5 % [1]. Це значно менше, ніж на Анадольському об'єкті. Навіть з урахуванням наявності інших мінералів-носіїв, вміст оксидів REE у згаданих метасоматитах не перевищує 2 %, тоді як на окремих ділянках "дайки", за нашими орієнтовними підрахунками, він

сягає 10, а у центральній частині (за даними [10]) — понад 20 %. Кристалізація епідотових метасоматитів Монголії відбувалася в порівняно вузькому інтервалі значень температури: від 450—420 (епідот) до 360—320 °С (кварц).

До відкриття Анадольського рудопрояву найбагатшими на Українському щиті (УЩ) вважалися салтичанські граніти у Західному Приазов'ї. Вміст в них аланіту коливається від 0,1 до 2 % [18], а місцями переходить у розряд породоутворювальних [8]. Тому відкриття майже мономінеральної аланітової жили серед гранітів поблизу с. Анадоль закономірно поставило питання про умови її утворення. Дослідження флюїдних включень у кварці для вирішення цієї задачі, на жаль, не допомогло прояснити ситуацію, оскільки кварц кристалізувався останнім, вже після того, як температура в системі мінералоутворення стабілізувалася на рівні 170—140 °С [7]. Кварц кристалізувався за участі концентрованих Na-Ca-хлоридних розчинів, частка Na в яких до закінчення кристалізації збільшилася. Єдиний висновок, який вдалося отримати, що формування жили мало б відбуватися на відносно невеликій глибині, яка навряд чи перевищувала 1 км, оскільки тиск флюїдів був значно нижчим за 30 МПа.

Нашу увагу привернула робота японських колег [20], які за допомогою методу *EMPA* дослідили хімічний склад аланіту з гранітних порід Японської острівної дуги. Склад мінералу у межах рудопроявів Японської дуги стабільний, коливання вмісту елементів не виходить за межі чутливості методу *EMPA*. Помістивши дані на діаграму складу $Al_2O_3 - Fe_2O_3 - \Sigma REE_2O_3$ і зіставивши їх з літературними даними для аланіту з неорогенних гранітоїдів різних тектонічних зон земної кори, вони зробили висновок про зниження фугітивності кисню (f_{O_2}) під час кристалізації мінералу у ряду: внутрішньоконтинентальні зони — острівні дуги — континентальні окраїни. У разі зниження f_{O_2} частка тривалентного феруму у складі аланіту зменшується. Ми вирішили використати ці дані, щоб оцінити f_{O_2} під час формування Анадольської "дайки".

Мінералогія. Аланіт $(Ca, REE)_2(Al, Fe^{3+})_3 \times [SiO_4]_3(OH)$ в Анадольському рудопрояві — це не лише концентратор REE. Це також головний породоутворювальний мінерал, кількість якого коливається в межах 10—80, а на окремих ділянках сягає 90 %. Виявлено дві ге-

нерації мінералу: більш рання — аланіт-1 і більш пізня — аланіт-2. У підпорядкованій кількості трапляються кварц, флюорит, апатит, бритоїт, церіаніт, церит, паризит, манганільменіт, епідот [10, 11, 15]. Аланіт-1 утворює щільні агрегати чорних ідіоморфних кристалів з рівними гранями розміром 1—10 мм з кварцом в інтерстиціях (рис. 1). У разі більшого скупчення кварцу і утворення мигдалин або лінзоподібних прожилків, поблизу зальбандів утворюються видовжені двоголові кристали аланіту дещо меншого розміру (рис. 2). Серед них досить часті здвійниковані індивіди. Характерна риса двоголових кристалів — чітко виражена зональна будова: довкола ядра, інтенсивно забарвленого в бурій колір, існує зона слабо забарвленого аланіту, тоді як головки кристалів знову бурі. Неоднорідним розподіленням хромофорних елементів характеризується також аланіт щільних агрегатів, що виявляється в різних схемах абсорбції для сусідніх індивідів. Колір кристалів вздовж N_g змінюється від фіолетово-червоного і малинового до бурого, зелено-бурого і навіть смарагдово-зеленого. Ще більша неоднорідність забарвлення властива пізній генерації. Тонкозернистий агрегат аланіту-2 складений кристалами неправильної форми, щільно впресованими один в одного, і плямистим забарвленням, не завжди пов'язаним з межами індивідів.

Замість аланіту в зальбандах трапляються ізометричні кристали епідоту (рис. 3) або епідотом складені вершини кристалів аланіту, що виступають всередину мигдалини (рис. 4). Для аланіту-2 відмічено чергування бурих дрібних зерен з такими ж зернами безбарвного епідоту (рис. 5). У таких випадках і аланіт, і епідот

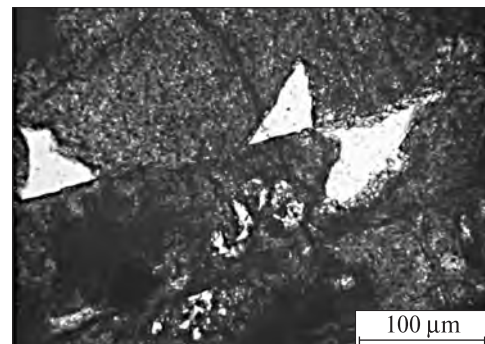


Рис. 1. Ідіоморфні кристали аланіту (темний) з кварцом в інтерстиціях (світлий)

Fig. 1. Idiomorphic allanite crystals (dark) and quartz in the interstices (light)

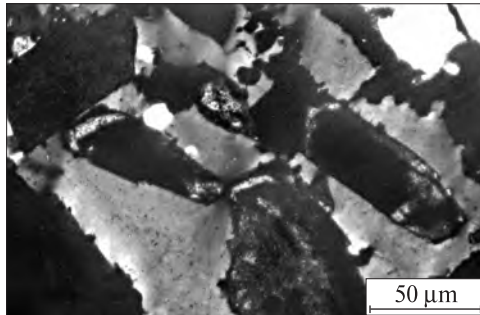


Рис. 2. Зонально забарвлені двоголові кристали аланіту в зальбандах кварцової мигдалини. Ніколі +

Fig. 2. Zonal colored bi-tops allanite crystals in quartz amygdaloidal selvage. Nicole +

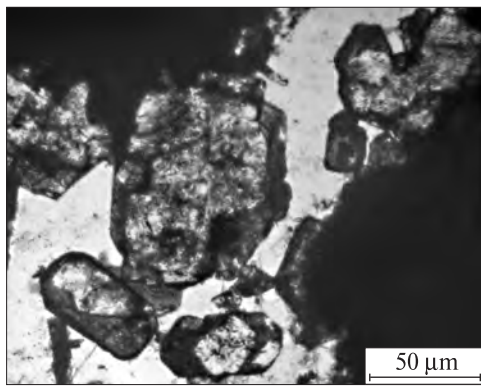


Рис. 3. Ізометричні кристали епідоту в зальбандах кварцової мигдалини

Fig. 3. Isometric epidote crystals in quartz amygdaloidal selvage

розбиті характерними тріщинами, властивими висохлим гелям кремнезему.

Хімічний склад аланіту. Аналізи мінералу з Анадольського рудопрояву підтверджують неоднорідність його складу [11]. Особливо нерівномірним є вміст феруму, що коливається від 16–19 до 7–9 % (у перерахунку на FeO). Відповідно, при цьому зменшується $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ (з 24 до 11 %) та зростає вміст Al_2O_3 (з 13 до 24) і менш помітно — CaO (з 9 до 16) та SiO_2 (з 29 до 37 %). За складом REE аланіт-1 і аланіт-2 належать до церієвого виду — аланіт-(Ce). Церій складає одну половину ΣREE , а La і Nd майже в рівних кількостях — іншу. На решту REE припадає не більше 1–2%. Збіднені на Fe і REE, але збагачені на Al, Si та Ca відміни наближаються за складом до епідоту і кліноцоїзиту, що узгоджується зі спостереженнями в шліфах. Характерною рисою аланіту є наявність MnO і MgO (до 2 % кожного) і флуору (до 1%). Збільшення вмісту

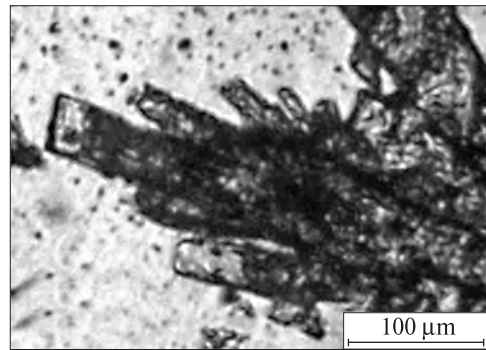


Рис. 4. Агрегат видовженопризматичних кристалів аланіту з прозорими головками, складеними епідотом

Fig. 4. Aggregate of prismatic-elongated allanite crystals with transparent epidote tops

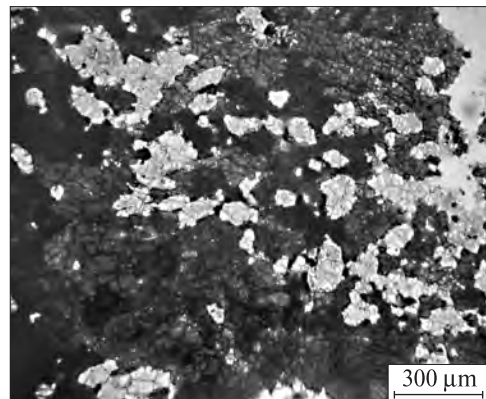


Рис. 5. Асоціація пізньої генерації аланіту (темний) з епідотом (світлий). Обидва мінерали з характерними тріщинами усихання

Fig. 5. Association of later generation of allanite (dark) with epidote (light). Both minerals have characteristic shrinkage cracks

мангану корелює зі збільшенням Fe і REE, а магнію, навпаки, з їх зменшенням. Таким чином, з урахуванням останніх даних щодо структури мінералів групи епідоту [19] і заселеності позицій в анадольському аланіті [11], його формула набуває такого вигляду: $(\text{Ca}, \text{Mn})(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Al}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Al})[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH}, \text{F})$.

Уран і торій у мінералі не виявлено.

На жаль, з десятка аналізів анадольського аланіту [11] лише у двох отримані дані щодо вмісту FeO і Fe_2O_3 (табл. 1, ан. 1, 2). Один з них — методом "микрої" хімії, інший, запозичений з роботи [10], — методом EMPA. На дискримінаційній діаграмі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ Hoshino et al. [20] фігуративні точки 1 і 2 проаналізованих зразків (рис. 6) потрапляють у протилежні поля. Можна було б

припустити, що розсіювання точок зумовлено різними способами дослідження зразків. Однак тоді точки мали б "помінятися місцями", бо, як це переконливо показано для мінералів сімейства берилу [14], завищення вмісту Fe^{3+} відбувається внаслідок "мокрого" аналізу. Отже, залишається зробити висновок, що розсіювання точок спричинене неоднорідним складом аланіту, що, власне, підтверджено результатами електронно-мікроскопічних аналізів [11] та оптично-мікроскопічними спостереженнями.

Якщо орієнтуватись на результати "мокрої" хімії, то аланіт-(Ce) з Анадольського рудопрояву (т. 2), як це впливає з діаграми *Hoshino et al.* [20], свідчить про формування його в умовах активної континентальної окраїни з низьким потенціалом кисню. У це ж поле на діаграмі потрапляє більшість зразків аланіту із гранітів і пегматитів Східного Приазов'я (табл. 1), хімічні аналізи яких наведені в роботах [4, 8, 9, 16, 18]. Фігуративні точки аланіту із гранітів і пегматитів Салтичої Могили у Західному Приазов'ї, житомирського і токівського граніту розміщуються переважно в полі внутрішньоконтинентальної тектонічної зони, хоча переконливої приуроченості точок до конкретної тектонічної зони не спостерігається. Очевидно, що розсіювання точок, окрім методики, спричинене нерівномірним вмістом елементів в окремих генераціях аланіту. Це наглядно демонструють два однотипні аналізи з одного рудопрояву (т. 6 і 7 на діаграмі). Отже, діаграма *Hoshino et al.* [20] не може бути використана для розділення аланітів УЩ через нестабільність їхнього складу. Проте навіть з врахуванням розбіжності результатів, спричиненої різними методами і методиками аналізу та способами пробопідготовки, чітко

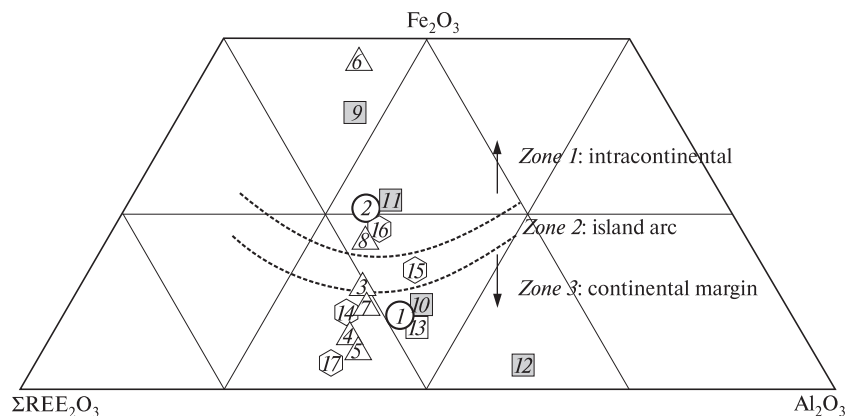
фіксується велика частка двовалентного феруму в аланіті з рудопроявів Східного Приазов'я, очевидно, як наслідок особливого статусу цієї ділянки земної кори у докембрії.

Склад летких домішок. Індикатором потенціалу кисню в середовищі мінералоутворення може також слугувати склад летких продуктів піролізу мінералу. Леткі сполуки, що виділяються під час нагрівання мінералу в інертному середовищі, утворюються внаслідок: а) десорбції газів з відкритих пор; б) декрепitaції флюїдних включень; в) дисоціації та конденсації хімічних груп з леткими елементами. Останні або входять до структури мінералу (F-, OH-групи), або містяться як домішка і пов'язані з різного роду дефектами (F-, OH-, CO-, CO_3 -, CH_3 -, NO-групи тощо), у тому числі мінеральними включеннями в аланіті. Окрім порових газів, які зазвичай до 250°C повністю видаляються з мінералу, склад летких компонентів в інших температурних інтервалах прямо залежить від f_{O_2} у середовищі мінералоутворення. Чим вища частка окиснених летких сполук у продуктах піролізу, тим вищі значення f_{O_2} . У цьому плані дві генерації аланіту помітно відрізняються між собою (табл. 2).

H_2O . Найбільша кількість води (~1,5 %) виділяється з обох генерацій аланіту в інтервалі $850\text{--}1050^\circ\text{C}$ як наслідок руйнування структурних OH-груп, що близько до теоретичного вмісту H_2O у цьому мінералі. Для аланіту-1 це головний об'єм води, в інших температурних інтервалах її виділення порівняно незначні. На відміну від нього, аланіт-2 майже рівномірно виділяє воду в усіх температурних інтервалах, внаслідок чого її загальна сума зростає щонайменше вдвічі. Отримані для окремих проб піролітичні криві виглядають досить

Рис. 6. Дискримінаційна діаграма *Hoshino et al.* [20] з фігуративними точками складу аланіту з геологічних комплексів УЩ. Номери точок відповідають номерам аналізів у табл. 1

Fig. 6. Hoshino's et al. [20] discriminatory diagram of figurative points of allanite composition of geological complexes of the Ukrainian Shield. The numbers of points are corresponding to numbers of analysis in Table 1



Таблиця 1. Хімічний склад аланіту із рудопроявів Українського щита, мас. %
 Table 1. Chemical composition of allanite of the Ukrainian Shield ore occurrences, wt. %

Компонент	1*	2*	3	4	5	6	7	8	9*	10	11	12	13	14	15*	16*	17
SiO ₂	28,9	29,7	30,54	30,4	29,3	31,82	30,3	27,5	29,16	33,91	32,36	35,4	31,62	31,48	35,16	30,03	30,74
TiO ₂	0,59	0,21	1,47	1,1	1,62	0,96	1,56	1,14	0,82	1,39	0,44	—	0,55	0,77	2,12	1,02	0,38
Al ₂ O ₃	16,13	12,5	15,8	15,6	15,8	10,36	15,55	14,7	9,29	15,07	14,5	19,78	17	14,6	14,05	18,16	15,21
Fe ₂ O ₃	4,18	11	6,56	3,3	2,63	25,76	4,94	9,93	16,97	3,88	11,96	0,97	3,72	4,72	5,98	13,12	1,62
FeO	9,83	6,55	12,1	14,94	16,37	—	14,65	12,07	18,04	12,31	1,9	12,95	10,41	12,35	7,9	—	13,6
CaO	13,39	14,47	7,28	7	7,7	5,73	7,7	8	4,4	11,03	10,92	12,55	12,6	9,72	9,57	8,52	8,92
MgO	1,22	0,55	1,53	0,86	0,94	0,69	0,75	1,44	1,86	1,19	1,75	0,06	2,05	0,43	2,81	0,36	0,16
MnO	1,41	1,97	—	—	—	0,27	—	Следи	0,32	0,2	—	0,16	—	0,55	0,39	0,1	0,26
K ₂ O	0,05	0,017	0,04	0,04	0,06	—	0,22	0,05	0,09	0,36	—	—	—	—	0,59	—	0,22
Na ₂ O	0,1	0,027	0,04	0,04	0,04	—	0,03	0,11	0,13	0,14	—	—	—	0,13	0,73	—	0,17
TR ₂ O ₃	18,82	19,09	22,8	23,6	22,9	19,58	21,9	21,84	17,1	15,89	18,7	15,52	18,08	22,61	14,97	24,97	25,07
ThO ₂	—	—	0,4	0,4	0,4	2,08	0,4	0,56	—	0,89	—	0,78	—	0,78	1,71	1,8	1,13
H ₂ O ⁺	—	1,04	1,56	2,49	2,5	1,82	2,42	2,7	1,16	3,23	8,1	1,9	3,54	2,21	4,08	0,3	2,79
H ₂ O ⁻	—	0,17	0,06	0,11	0,2	0,5	0,09	0,39	0,8	0,26	0,5	—	—	0,05	—	0,1	—
Σ	99,58	99,6	100,14	99,88	100,46	99,57	100,51	100,43	100,15	99,75	100,63	100,07	99,57	100,48	100,2	100,49	100,27

Пр и м і т к а. Місця знаходження мінералу: 1, 2 — Анадольський рудопрояв; 3—8 — граніти і пегматити Східного Приазов'я; 9—12 — граніти і пегматити Салтичії Могилы, 13 — епідопові метасоматити Західного Приазов'я; 14, 15 — граніт токівський; 16 — граніт житомирський; 17 — пегматит Корсунь-Новомиргородського плутону. Аналізи: 1 — хімічна лабораторія ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик О. Красюк; 2 — [3]; 3—8, 10, 11, 13 — [8]; 9 — [18]; 12, 14 — [9]; 15, 16 — [4]; 17 — [2]. * Також діагностовано: 2,21 P₂O₅ (ан. 1); 1,04 SrO, 0,04 P₂O₅, 0,77 CO₂ та 0,8 F (ан. 2); 0,011 U₂O₈ (ан. 9); 0,14 PbO (ан. 15); 0,87 ZrO₂ і 0,14 PbO (ан. 16).

Notes. Places of mineral finding: 1, 2 — Anadol ore occurrence; 3—8 — granites and pegmatites of Eastern Azov region; 9—12 — Saltycha Mogyla granites and pegmatites, 13 — epidote metasomatites of West Azov region, 14, 15 — Tokiv granite, 16 — Zhytomyr granite, 17 — pegmatites of Korsun-Novomyrhorod pluton. Analysis: 1 — chemical laboratory of M. Semenenko IGMOF NAS of Ukraine, analyst O. Krasnyuk; 2 — [3]; 3—8, 10, 11, 13 — [8]; 9 — [18]; 12, 14 — [9]; 15, 16 — [4]; 17 — [2]. * 2.21 P₂O₅ (an. 1); 1.04 SrO, 0.04 P₂O₅, 0.77 CO₂ and 0.8 F (an. 2); 0.011 U₂O₈ (an. 9); 0.14 PbO (an. 15); 0.87 ZrO₂ and 0.14 PbO (an. 16) were also diagnosed.

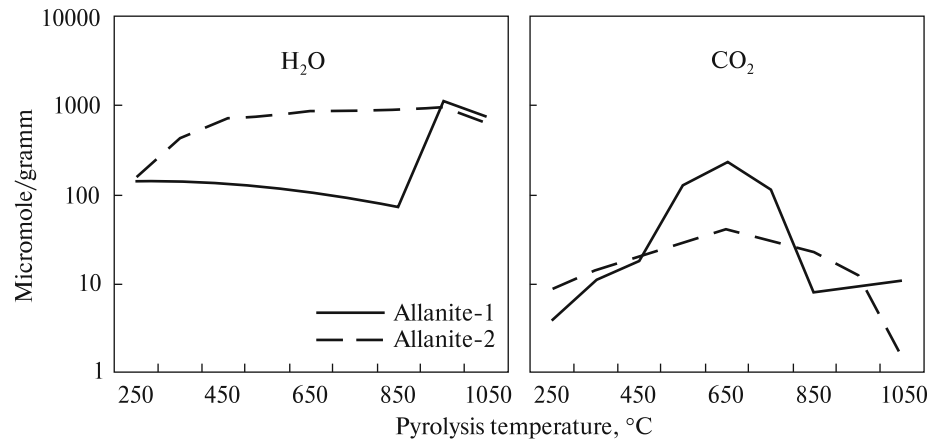


Рис. 7. Криві виділення H₂O і CO₂ з різних генерацій аланіту

Fig. 7. Volatilization curves of H₂O and CO₂ of different allanite generations

контрастно (рис. 7). Наявність "низькотемпературної" води на кривій для аланіту-2 свідчить про недостатнє прогрівання цієї відміни, тобто про низькотемпературні умови її кристалізації (<450), тоді як аланіт-1, вочевидь, кристалізувався не нижче 850 °С.

CO₂. Так само контрастним є виділення CO₂ з різних генерацій аланіту (рис. 7), причому рання генерація виділяє CO₂ хоча й порівняно небагато, однак більше, ніж аланіт-2 (табл. 2). Максимум виділення CO₂ припадає на інтервал 450–650 °С, що дозволяє впевнено пов'язувати цей пік з карбонатними групами біля атомів Се та інших лантанідів, бо саме у цих

температурних межах розкладаються флуоркарбонати REE — бастнезит, паризит, синхізит. У цьому ж інтервалі відбувається дисоціація карбонатних груп біля атомів Fe²⁺, проте у даному випадку їхній внесок мізерний — у разі руйнування комплексів Fe²⁺—CO₃ кількість утвореного СО за цих значень температури була б на порядок більшою. В аланіті-2 менша кількість CO₃-груп утримується ширшим колом елементів. Серед них REE, які формують помітний максимум близько 650 °С, Fe³⁺ і Mg, що спричинюють підвищений фон CO₂ між 650 і 850 °С, можливо, Fe²⁺, завдяки якому крива піднята між 250 і 450 °С. Той

Таблиця 2. Склад летких продуктів піролізу (в межах від 250 до 1050 °С) двох генерацій аланіту Анадольської "дайки", ppm

Table 2. Composition of the volatile pyrolysis products (within the limits of 250–1050 °C) for the two generations of the Anadol "dyke" allanite, ppm

Компонент	Аланіт-1		Аланіт-2		Аланіт салтичанського граніту
	середній вміст, n = 7	середнє відхилення	середній вміст, n = 5	середнє відхилення	
H ₂ O	14000	2000	29000	3500	18900
H ₂	37	18	2,3	0,8	73
CO ₂	6700	2900	4100	360	3800
CO	130	140	15	2,6	76
CH ₄	2,1	0,8	0,7	0,5	1,9
N ₂	3,5	1,7	21	3,2	5,5
NO	0,0	0,0	1,9	0,6	0,0
H ₂ O/H ₂	250–2500	—	9000–23000	—	180
CO ₂ /CO	50–400	—	250–300	—	1,7
CO ₂ /H ₂ O	0,40–0,70	—	0,13–0,17	—	0,28

П р и м і т к а. Умови піролізу: ступінчасте нагрівання від 50 до 1050 °С мономінеральної фракції з розміром частинок 0,5–1,0 мм. Визначення складу продуктів піролізу через кожні 200 °С підвищення температури. Газовий хроматограф ЛХМ-8Мд, детектор — катарометр, газ-носієй — гелій, сорбент — полісорб-1.

N o t e. Pyrolysis procedure: stepwise heating from 50 to 1050 °C of monomineralic fraction with 0.5–1.0 mm particles. Fixation of pyrolysis products every 200 °C. Gas chromatograph ЛХМ-8Мд, detector — katharometer, carrier gas — helium, sorbent — polisorb-1.

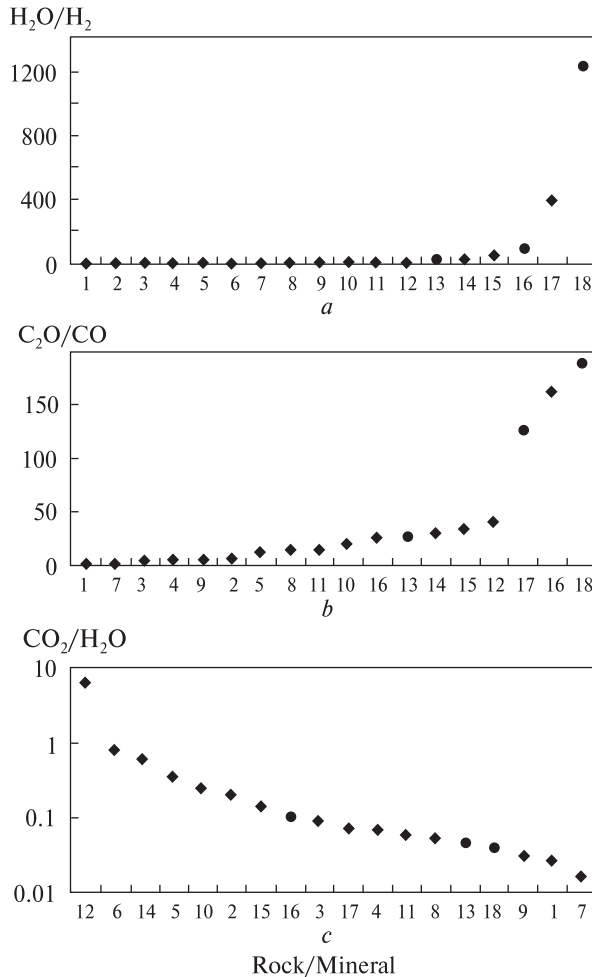


Рис. 8. Середні співвідношення молекулярної кількості H_2O/H_2 , CO_2/CO і CO_2/H_2O у продуктах піролізу (250–1050 °С) порід і мінералів деяких геологічних об'єктів УЩ (у дужках зазначено кількість аналізів): 1 – граніт новоукраїнський (2); 2 – пегматити Коростенського плутону (18); 3 – пегматити Корсунь-Новомиргородського плутону (6); 4 – граніт анадольський (3); 5 – сієніти Азовського штоку (49); 6 – сієніти Яструбецького масиву (29); 7 – пегматити Полохівського поля (30); 8 – граніт салтичанський (2); 9 – граніт стародубовський (2); 10 – породи Октябрського масиву (19); 11 – пегматити Шевченківської тектонічної зони (9); 12 – породи Чернігівського масиву (30); 13 – аланіт салтичанського граніту; 14 – сієніти Покрово-Кириївського масиву (12); 15 – граніт хлібодарівський (3); 16 – аланіт-1 Анадольського рудопрояву; 17 – жильна порода цього рудопрояву; 18 – аланіт-2 цього рудопрояву

Fig. 8. The mean molecular ratio of H_2O/H_2 , CO_2/CO and CO_2/H_2O in products of pyrolysis (250–1050 °C) of rocks and minerals of some geological objects of the Ukrainian Shield (in parentheses shows the quantity of tests): 1 – granite of Novoukrainka complex (2); 2 – Korosten pluton pegmatites (18), 3 – Korsun-Novomyrghorod pluton pegmatites (6), 4 – Anadol granite (3), 5 – Azov stock syenite (49), 6 – Yastrubets stock syenite (29), 7 – pegmatites of Polohivka field (30), 8 – granite of Saltychia complex (2), 9 – Starodubivka granite (2), 10 – rocks of Oktyabrsk massif (19), 11 – pegmatites of Shevchenko tectonic zone (9), 12 – rocks of Chernigivka massif (30), 13 – allanite of Saltychia granite, 14 – syenite of Pokrovo-Kyryivovo massif (12), 15 – granite of Hlibodarivka complex (3), 16 – allanite-1 of Anadol ore mineralization, 17 – Anadol vein rock, 18 – allanite-2 of Anadol ore mineralization

факт, що більш рання генерація аланіту містить більше дефектів у вигляді карбонатних груп біля атомів REE, ніж пізня, ставить під сумнів припущення про утворення флуоркарбонатів унаслідок постгенетичних змін Анадольської дайки. У такому випадку карбонатизація мала б проявитися більш інтенсивно в тонкозернистій відміні аланіту з розвинутою поверхнею зерен. Утворення бастнезиту по аланіту може бути закономірним наслідком очищення мінералу від домішки атомів карбону, захоплених під час кристалізації аланіту-1.

H_2 , CO і CH_4 . Кількість цих компонентів у газовій суміші дуже мала, особливо для аланіту-2, що досить дивно, оскільки мінерали, до складу яких входить Fe^{2+} , зазвичай генерують значну кількість H_2 і CO . Цей факт можна розглядати як ознаку високої f_{O_2} під час кристалізації мінералів Анадольського рудопрояву. Унаслідок цього співвідношення H_2O/H_2 і CO_2/CO досягають великих значень.

За цими показниками аланітова порода разом з довколишніми метасоматитами в ряду геологічних утворень УЩ займає крайнє місце праворуч, в області максимальних значень (рис. 8, a, b). Для переконливості зазначимо, що фігуративні точки аланітів із пегматитів Слюдянки та Ільменських гір розташувалися б у лівій частині цього ряду. Можливо, наш банк даних не охоплює всієї розмаїтості геологічних утворень, але серед кількох тисяч результатів визначення складу продуктів піролізу порід і мінералів Анадольська "дайка" займає особливе місце.

Широкий діапазон значень H_2O/H_2 і CO_2/CO зумовлений коливаннями вмісту саме відновних сполук. Для них відхилення від середнього значення іноді перевищує 100 %, тоді як вміст CO_2 і H_2O більш стабільний. Навіть за такого коливання очевидним є вищий потенціал кисню для аланіту-2 порівняно з аланітом-1. Більше того, насиченість аланіту-2 киснем проявилася в утворенні NO під час

піролізу. Це дуже рідкісний газ у продуктах піролізу геологічних зразків, а виділення його за температури понад 250 °С взагалі зафіксовано нами вперше. Під час нагрівання аланіту-2 утворюється також відносно багато N₂, що також не часто трапляється в природних зразках. Максимальна кількість NO і N₂ утворюється близько 650 °С і корелює з максимальним руйнуванням дефектів REE—CO₃ в аланіті, що наводить на думку про можливу участь сполук нітрогену в транспортуванні REE у верхні частини земної кори.

Найближче до "дайки" за співвідношеннями H₂O/H₂ і CO₂/CO розташовані граніти хлібодарівського комплексу, однак це ще не дає підстав вважати їх материнськими. Джерелом флюїдів для "дайки" могли бути навіть анадольські граніти як такі, що втратили леткі компоненти. Як одну з причин високого потенціалу кисню в середовищі можна розглядати лужну специфіку мінералоутворювального флюїду, бо саме лужні породи характеризуються малою часткою відновних сполук серед продуктів піролізу [6]. Цей висновок, зроблений за непрямими ознаками, поки що не підтверджений іншими фактами.

Порівнюючи породні комплекси за показником CO₂/H₂O (рис. 8, с), який певною мірою корелює з величиною флюїдного тиску і, відповідно, глибиною формування порід, можна зробити висновок, що Анадольська "дайка" не належить до геологічних тіл з великим ерозійним зрізом, однак поверхневим утворенням її також не можна назвати. Тому було б неправильним пов'язувати високий потенціал кисню лише з малою глибиною формування "дайки". Кристалізація генерацій аланіту, очевидно, відбувалася на тлі зниження флюїдного тиску, про що свідчить помітне зменшення частки CO₂ у продуктах піролізу аланіту-2.

Висновки. 1. Аланіт Анадольської "дайки" відзначається нестабільним хімічним складом, що відрізняє його від такого з Японської острівної дуги і деяких інших рудопроявів [20, 21].

2. Анадольському аланіту, як і іншим аланітам з рудопроявів УЩ, властивий широкий діапазон співвідношення Fe²⁺/Fe³⁺ у складі мінералу, з переважанням то однієї валентної форми феруму, то іншої, що не дозволяє розмежувати рудопрояви аланіту за допомогою дискримінаційної діаграми *Hoshino et al.* [20].

Хоча, на загал, у рудопроявах Східного Приазов'я переважає аланіт з вищою часткою Fe²⁺, як це властиво континентальним окраїнам.

3. Склад летких домішок в аланіті ще більш нестабільний, особливо вміст відновних сполук карбону і водню. За величиною співвідношень H₂O/H₂ і CO₂/CO жильна порода "дайки" і аланіт, зокрема, належать до максимально окиснених серед геологічних утворень УЩ.

4. Нестабільний склад мінералоутворювальних і домішкових елементів, очевидно, зумовлений значною зміною температурних і баричних умов формування дайки. Температура кристалізації материнського флюїду змінювалася у широкому діапазоні: від ≥850 (рання генерація аланіту) до <450 (пізня генерація) і 170—140 °С (кварц). Зниження температури відбувалося на тлі помірного зниження флюїдного тиску, який на момент кристалізації пізнього аланіту був <<30 МПа.

5. Високий ступінь окиснення міг бути зумовлений малою глибиною формування "дайки", а також лужним характером мінералоутворювального флюїду.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андреев Г.В., Рунт Г.С. Редкометалльные эпидот-кварцевые метасоматиты массива Халдзан-Бурэгтэг // Зап. ВМО. — 1996. — Ч. СХХV, № 6. — С. 24—30.
2. Братусь М.Д., Гнатив Г.М. Акцессорный ортит из Корсунь-Миргородского плутона // Минерал. сб. — 1969. — № 23, вып. 4. — С. 439—443.
3. Васильченко В.В., Галицкий В.В., Кривонос В.П., Марченко Е.Я. Новый тип флюорит-апатит-ортитовых метасоматитов (докембрий Украинского щита) // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 7. — С. 5—7.
4. Івантишин М.М. Акцесорні рідкісні мінерали та розсіяні елементи в гранітах і пегматитах Українського кристалічного щита. — К. : Вид-во АН УРСР, 1960. — 244 с.
5. Кривдик С.Г., Седова Е.В. Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопроявление Восточного Приазовья // Наук. пр. ДонНТУ. — 2008. — № 7. — С. 151—154.
6. Кульчицкая А.А. Летучие продукты пиролиза минералов как индикаторы условий минералообразования // Теория, история, философия и практика минералогии : Материалы IV Междунар. минерал. сем. (Сыктывкар, Республика Коми, 17—20 мая, 2006). — Сыктывкар : Геопринт, 2006. — С. 242—243.
7. Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К., Бельский В.М., Галабулда Ю.А. Про умови утворення Анадольської "дай-

- ки" // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, вип. 2. — С. 141—148.
8. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1981. — 432 с.
 9. Ляхович В.В. Акцессорные минералы. — М. : Наука, 1968. — 275 с.
 10. Марченко Е.Я. Ортитовые метасоматиты — новый тип редкоземельного орудинения // Минерал. журн. — 1994. — 16, № 5/6. — С. 84—89.
 11. Мельников В.С., Гречановська О.Є., Юшин О.О. та ін. Мінеральні асоціації "ортитової дайки" та умови утворення Анадольського рідкісноземельного рудопрояву Приазов'я // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, вип. 2. — С. 128—140.
 12. Панов Б.С., Ивантишина О.М., Кривонос В.П., Полуновский Р.М. Новое проявление акцессорной ортитовой минерализации в Приазовье // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1991. — № 4. — С. 97—101.
 13. Панов Б.С., Панов Ю.Б. Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометалльной области Украинского щита // Минерал. журн. — 2000. — 22, № 1. — С. 81—86.
 14. Платонов А.Н., Куприянова И.И., Таран М.Н. Железосодержащие бериллы : изоморфные серии, кристаллохимия ионов железа, оптические спектры поглощения и их типоморфное значение // Там же. — 2012. — 34, № 1. — С. 81—93.
 15. Хоменко В.М., Косоруков О.О., Стрекозов С.М., Клименко Г.М. Кристаллохімія, морфологія та послідовність утворення рідкісноземельних мінералів Анадольського рудопрояву (Приазов'я) // Теоретичні питання і практика дослідження метасоматичних порід і руд (до 70-річчя В.С. Монахова) : Тези доп. наук. конф. (Київ, 14—16 берез. 2012 р.). — К., 2012. — С. 83—85.
 16. Цуканов В.А. Петрология раннедокембрийских гранитоидов Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1977. — 162 с.
 17. Шеремет Е.М., Кривдик С.Г., Пигулевский Л.И. и др. Субщелочной докембрийский магматизм и тектоно-геофизические особенности Восточного Приазовья Украинского щита. — Донецк : Ноулидж, 2010. — 289 с.
 18. Юрк Ю.Ю., Марченко Є.Я., Чашка О.І. Акцессорний ортит з гранітів і пегматитів докембрію Приазов'я. — Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1970. — № 3. — С. 225—227.
 19. Armbruster T., Bonazzi P., Bermanec V. et al. Recommended nomenclature of epidote-group minerals // Eur. J. Mineral. — 2006. — 18. — P. 551—567.
 20. Hoshino M., Kimata M., Nishida N. et al. The chemistry of allanite from the Pass, Yamanashi, Japan // Miner. Mag. — 2005. — 69 (4). — P. 403—423.
 21. Wood Scott A., Ricketts Alice. Allanite-(Ce) from the eocene casto granite, Idano : response to hydrothermal alteration // Can. Miner. — 2000. — 38. — P. 81—100.

Надійшла 29.11.2012

*В.Н. Бельский, А.А. Кульчицкая,
Д.К. Возняк, Е.Е. Гречановская*

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЛЛАНИТА
КАК ИНДИКАТОР ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА
ОБРАЗОВАНИЯ АНАДОЛЬСКОЙ "ДАЙКИ"
(ПРИАЗОВСКИЙ МЕГАБЛОК
УКРАИНСКОГО ЩИТА)**

В работе проанализирован состав главных и второстепенных компонентов в алланите (ортите) — редкоземельном силикате из группы эпидота — в основном рудном и породообразующем минерале мощной рудоносной жилы, разведанной в Восточном Приазовье и известной под названием Анадольская алланитовая "дайка". Алланит из нее, также как и некоторые другие находки алланита в Приазовье, характеризуется нестабильным содержанием основных элементов в пределах рудопроявления, что отличает их от рудопроявлений Японской дуги и др. Особенно значительно изменяется величина отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} как результат изменчивости фугитивности кислорода. Широкими вариациями содержания H_2O , CO_2 , H_2 , CO , N_2 отличается состав летучих продуктов пиролиза анадольского алланита. Ранняя и поздняя генерации минерала различаются по содержанию летучих примесей. От ранней к поздней генерации увеличивается количество H_2O в продуктах пиролиза, уменьшается количество CO_2 , возрастает величина отношений H_2O/H_2 и CO_2/CO . В составе продуктов пиролиза поздней генерации зафиксирован NO , впервые обнаруженный среди высокотемпературных продуктов пиролиза минералов. По величине H_2O/H_2 и CO_2/CO жильная порода и алланит, в частности, принадлежат к максимально окисленным и не имеют аналогов на Украинском щите. Сделан вывод, что формирование Анадольской рудоносной жилы происходило при снижении температуры от ≥ 850 (ранняя генерация алланита) до < 450 (поздняя генерация) и $170—140$ °C (кварц) и умеренном снижении давления. Высокий потенциал кислорода в среде минералообразования, вероятно, обусловлен сочетанием небольшой глубины образования "дайки" со щелочным характером материнского флюида.

*V.M. Belsky, G.O. Kulchytska,
D.K. Voznyak, O.Ye. Grechanovska*

**CHEMICAL COMPOSITION OF ALLANITE
AS THE INDICATOR OF FLUID REGIME
OF ANADOL "DYKE" FORMATION (AZOV
MEGABLOCK, THE UKRAINIAN SHIELD)**

Allanite (orthite) — a rare earth silicate from epidote group commonly known as accessory mineral of granitoids has been analyzed in the work. Ore-bearing veins explored at the Anadol (Eastern part of Azov Megablock, the Ukrainian Shield) and known as "dike" are unique because allanite is the main mineral of rock formation. Opening of almost monomineralic allanite veins among granites naturally led to the question of the conditions of its formation. Chemical composition of the Anadol allanite and compo-

sition of volatile impurities in it are analyzed in the paper. It is shown that the mineral from the Anadol "dike", as well as some other findings in the Azov Megablock, are characterized by volatile content of major elements, including REE, Fe, Al and Ca within one ore occurrence, which distinguishes it from the Japan island arc allanite and others. The ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ is especially volatile, as a consequence of changing oxygen fugacities (f_{O_2}), which does not allow using the discriminatory chart of M. Hoshino et al. (2005) to identify the tectonic conditions of formation of "dikes". Composition of volatile impurities of the Anadol allanite obtained as a result of gas analysis of products of high-temperature pyrolysis, also has wide variations in the content of H_2O , CO_2 , H_2 , CO , N_2 . There are two generations of allanite — early and late ones, identified in the Anadol ore occurrence. They differ in content of major and minor components. The amount of water in the products of pyrolysis increases from early to late generation, which is associated with a decrease in the formation temperature of the generations. The amount of CO_2 decreases that is seen as a consequence of reducing of fluid pressure and the values of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and CO_2/CO

increases as a reflection of the growth potential of oxygen to end of crystallization. Mean values of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and CO_2/CO pyrolysis products in both generations are by an order of magnitude greater than those for massive entourage of the "dike". On these indicators the "dike" veined rock and allanite belong to the most oxidized ones and have not analogues in the Ukrainian Shield. High oxygen potential during crystallization of allanite late generation was first recorded in formation of NO in the high-temperature pyrolysis products of minerals. The data of pyrolysis gas chromatography and previously obtained results of the study of fluid inclusions in quartz allow us to conclude that the formation of Anadol ore-bearing veins was accompanied by a significant reduction in the temperature from ≥ 850 (early allanite generation) to < 450 (later allanite generation) and $170\text{--}140$ °C (quartz), and a moderate decrease in fluid pressure at the time of the late allanite crystallization was $\ll 30$ MPa. High oxygen potential in the mineral formation environment was caused by the shallow depth of formation of "dike" and alkaline characteristics of the parent fluid.