

УДК 549.552.331 (477)

**В.В. Шаригін<sup>1,2</sup>, С.Г. Кривдік<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Федер. держ. бюджет. установа науки  
Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН  
630090, м. Новосибірськ, Росія, пр-т Акад. Коптюга, 3

<sup>2</sup> Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищ. проф. освіти  
Новосибірський державний університет  
630090, м. Новосибірськ, Росія, вул. Пирогова, 1  
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

<sup>3</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34  
E-mail: kryvdik@ukr.net

## МІНЕРАЛИ РІДКІСНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У МАЛІНЬЇТАХ ПОКРОВО-КИРІЇВСЬКОГО МАСИВУ (УКРАЇНА) ТА ЇХНІЙ ПЕТРОГЕНЕЗИС

---

Мінерали (породоутворювальні та акцесорні) маліньїтів Покрово-Киріївського масиву залишалися до останнього часу слабо вивченими через їхні дрібні розміри та складні взаємопроростання. Вперше за допомогою мікрондогового аналізу виявлено і проаналізовано такі мінерали рідкісних металів (Sr, Ba, REE, Nb, Zr), як Sr-апатит, Са-стронціаніт, бурбанкіт-(Sr), бастнезит-(La), бастнезит-(Ce), бритоліт, REE-ніоботитанати групи ешиніту, пірохлор, катаплеїт. Більшість цих мінералів кристалізуються на пізньомагматичному етапі формування маліньїтів і приурочені до дрібних міаролоподібних виділень, які складені, крім зазначених рідкіснометалевих мінералів, цеолітами, флюоритом, високозалізними слюдами (аніт), пізнім нефеліном і калішпатом. Зазвичай ці міаролоподібні утворення спостерігаються в гетценіті. В той же час Sr-апатит (14–21 % SrO) є первинним мінералом маліньїтів і спостерігається найчастіше як дрібні кристалики, що включені у всіх породоутворювальних мінералах маліньїтів (нефеліні, калішпаті, піроксені, біотиті, амфіболі, гетценіті, титаніті). Інколи трапляються його крупніші (до 0,3 мм) кристали. Значна частина рідкісних металів ізоморфно входить у породоутворювальні і акцесорні мінерали маліньїтів (Ba — у калішпат і біотит, Sr, REE, Zr, Nb — в гетценіт, REE, Zr, Nb — в титаніт, Sr, REE — у апатит).

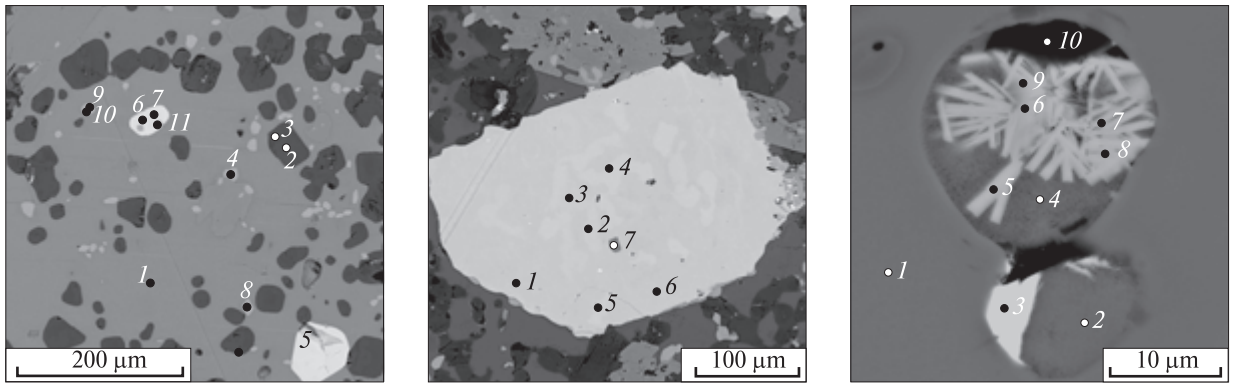
*Ключові слова:* маліньїт, Sr-апатит, бастнезит, бурбанкіт, стронціаніт, REE-ніоботитанати, пірохлор, катаплеїт.

**Вступ.** Маліньїти Покрово-Киріївського масиву, як це властиво багатьом лужним породам, збагачені на характерні рідкісні метали — REE, Zr, Nb, Sr, Ba, які розсіюються в породоутворювальних або формують власні мінералі-концентратори, більшість яких діагностовано і проаналізовано нами вперше. Результатам досліджень присвячено цю статтю.

Маліньїти, як і більшість порід Покрово-Киріївського масиву, виявилися недостатньо або й зовсім не вивченими в мінералогічному

відношенні, й насамперед щодо акцесорних мінералів. Це пояснюється переважно дрібними розмірами, складними взаємопроростаннями і включеннями мінералів одного в одному цих порід. Краще досліджено мінерали лейкократових і більш крупнозернистих і розкриталізованих нефелінових сіенітів (ювітів) цього масиву. В останніх мінерали утворюють значно більші виділення з незначною кількістю (або з невидимими у шліфах) включень інших мінералів, що дало змогу попереднім дослідникам отримати мономінеральні фракції або збагачені концентрати для хімічного аналізу

© В.В. ШАРИГІН, С.Г. КРИВДІК, 2017



*Рис. 1.* Дрібні (6, 7) і субідіоморфні (5) вклучення Sr-апатиту в магнєзально-залізістий слюді (1); темні пойкилітові заокруглені або субідіоморфні кристалики нефеліну (2, 3) та дрібного ромбоподібного титаніту (4, 8–11). Зображення у відбитих електронах (і в наступних рисунках)

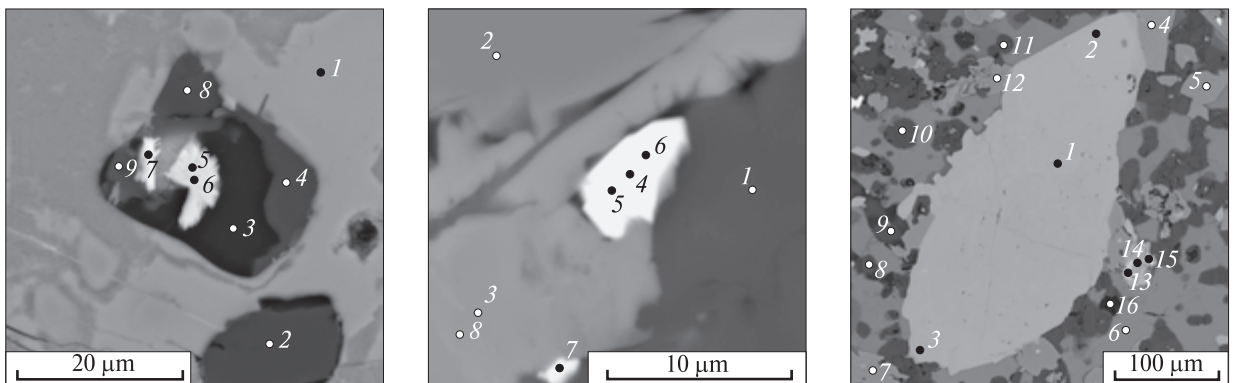
*Fig. 1.* Euhedral and subhedral inclusions of Sr-apatite (5–7), nepheline (2, 3) and titanite (4, 8–11) in Mg-Fe-mica (annite) (1). BSE image (here and other figures)

*Рис. 2.* Крупне зерно Sr-апатиту (1–4, 5, 6) з вклученнями амфіболу (7), калішпату та егірину (темне вклучення правіше (4))

*Fig. 2.* Large euhedral grain of Sr-rich fluorapatite (1–4, 5, 6) with inclusions of amphibole (7), K-feldspar and aegirine (4)

*Рис. 3.* Мікроскопічні міаролоподібні виділення в гетценіті (1), які складаються зі світлих розеткоподібних агрегатів рідкісноземельного ніоботитанату (5–9) групи ешиніту (табл. 7), флюориту (2, 4) і цеоліту (10); в сусідньому округлому виділенні флюориту (2) світле зерно бастнезиту (3)

*Fig. 3.* Minute miarole-like isolations in götzenite (1), consisting a aeschnite-group REE-rich niobotitanate (5–9, Table 7), fluorite (2, 4), zeolite (10) and bastnaesite (3)



*Рис. 4.* Світлі розеткоподібні агрегати рідкісноземельного ніоботитанату (5–7) (табл. 8) в міаролоподібному виділенні, яке складається з натроліту (3), нефеліну (2, 4, 8, 9). Цей агрегат зерен знаходиться в гетценіті (1), в якому видно окреме зерно нефеліну (2)

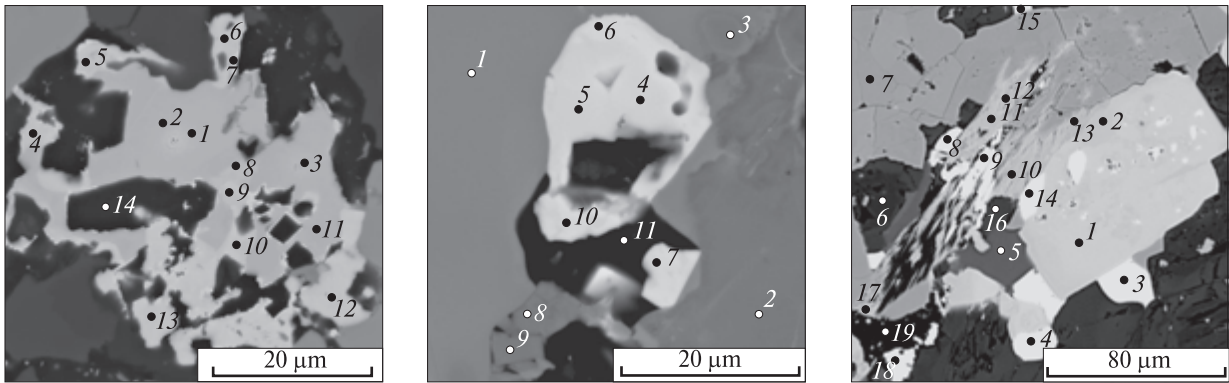
*Fig. 4.* Rosette-like aggregates of REE-rich niobotitanate (5–7, Table 8) in association with natrolite (3), nepheline (2, 4, 8, 9) in a miarole-like isolation from götzenite (1)

*Рис. 5.* Світле клиноподібне (4–6) і дрібне (7) виділення бритоліту на контакті апатиту (3, 8) і нефеліну (1); вище піроксен егіринінового складу (2)

*Fig. 5.* Grains of fluorbritholite (4–7) on the contact between fluorapatite (3, 8) and nepheline (1). Higher aegirine roughene (2)

*Рис. 6.* Крупне зерно титаніту (1–3) в нефелін-калішпатовій основній масі: калішпат (6), нефелін (8, 10, 11), содаліт (9), егірін (4, 5, 7, 12), зростання Sr-апатиту (13) з апатитом (14) і бритолітом (15), цеоліт (16)

*Fig. 6.* Large titanite (1–3) in the nepheline-K-feldspar groundmass: K-feldspar (6), nepheline (8, 10, 11), sodalite (9), aegirine (4, 5, 7, 12), Sr-rich fluorapatite (13), fluorapatite (14), fluorbritholite (15) and zeolite (16)



*Рис. 7.* Міаролоподібне виділення в гетценіті, складене бурбанкітом (1–3, 5–8, 11), стронціанітом (4, 9, 10, 12, 13), натролітом (14)

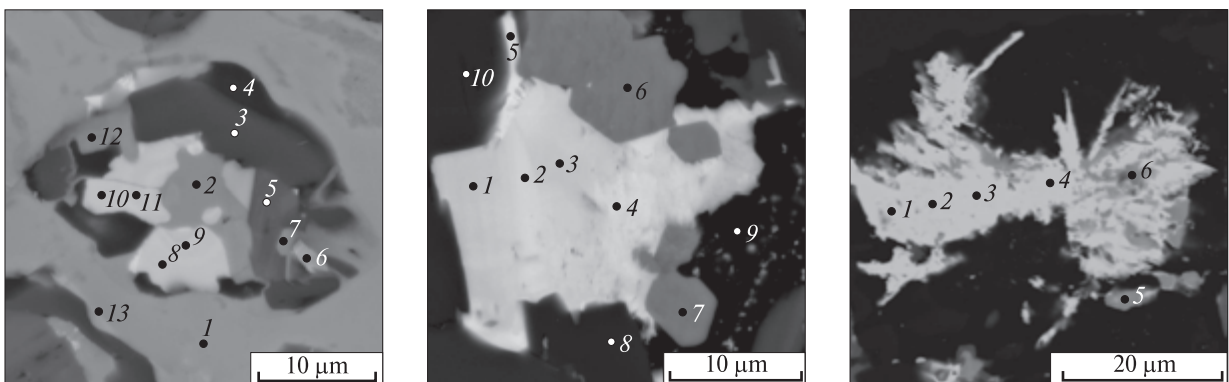
*Fig. 7.* Götzenite-hosted miarole-like isolations with burbankite (1–3, 5–8, 11), strontianite (4, 9, 10, 12, 13) and natrolite (14)

*Рис. 8.* Мікроскопічне міаролоподібне включення в гетценіті (1, 2), складається з стронціаніту — світлий (4–7, 10), натроліту (11), аніту (8, 9) і титаніту (3)

*Fig. 8.* Götzenite-hosted (1, 2) miarole-like minute inclusion with strontianite (4–7, 10), natrolite (11), annite (8, 9) and titanite (3)

*Рис. 9.* Крупніше (до 100 μm) зерно титаніту (1, 2) в контакті з егірином (7); зерно титаніту частково дроблене (катаклазоване 10–13) в оточенні дрібнозернистої маси з калішпату (5), Sr-апатиту (3, 4, 14, 15), нефеліну (6, 16), аніту (17), натроліту (19), стронціаніту (8, 9, 18)

*Fig. 9.* Larger (up to 100 μm) grain of titanite (1, 2, 10–13) in association with aegirine (7), K-feldspar (5), Sr-rich fluorapatite (3, 4, 14, 15), nepheline (6, 16), annite (17), natrolite (19) and strontianite (8, 9, 18)



*Рис. 10.* Мікроскопічне міаролоподібне включення в гетценіті (1, 13), що складається з бурбанкіту (8–11), флюориту (2, 12), нефеліну (без заліза) (3), цеоліту (4), калішпату (5), високозалістистої слюди (7), Sr-карбонату (6)

*Fig. 10.* Götzenite-hosted (1, 13) miarole-like minute inclusions with burbankite (8–11), fluorite (2, 12), Fe-free nepheline (3), K-feldspar (5), Fe-rich mica (7) and Sr-carbonate (6)

*Рис. 11.* Міаролоподібне виділення в гетценіті, складене бурбанкітом — світле (1–4), цеолітом (9), високозалістистим анітом (6, 7), стронціанітом (5), нефеліном (8, 10)

*Fig. 11.* Götzenite-hosted (1, 2) miarole-like isolation with burbankite (1–4), zeolite (9), Fe-rich annite (6, 7), strontianite (5) and nepheline (8, 10)

*Рис. 12.* Міаролоподібне виділення в гетценіті (темний фон), складається зі світлих карбонатів і фторкарбонатів: бастнезиту (1–4), суміш (проростання) силікатів і стронціаніту (5) та Na-Ca-Sr карбонату (6)

*Fig. 12.* Strontianite (5), Na-Ca-Sr-carbonate (6) and bastnaesite (1–4) in götzenite-hosted miarole-like isolation

(головний метод на ті часи) і застосування інших методів досліджень (рентгеноструктурного аналізу, визначень показників заломлення). Таким чином було діагностовано та хімічно

проаналізовано такі мінерали з нефелінових сієнітів, як Са-ринкіт [1], стронціаніт [3], бастнезит, бурбанкіт [8]. Останні два виділено з прожилків у породі (в асоціації з карбонатами

Таблиця 1. Результати мікрозондового аналізу Sr-апатиту з мальнігту (зр. 86-5-2)  
Table 1. Microprobe analyses of Sr-apatite from malinite (sample 86-5-2)

N	SiO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	FeO	CaO	BaO	SrO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Σма	-O=F <sub>2</sub>	Кількість катіонів у формулі (в розрахунку на 8)									
																P	Si	Ca	Sr	Ba	Na	TR	Fe	F	
1	0,00	0,00	0,26	39,45	0,10	20,11	0,24	0,17	0,02	0,00	0,00	38,41	2,72	101,48	1,15	100,33	3,00	—	3,89	1,07	0,01	—	0,01	0,02	0,82
2	0,00	0,06	0,41	39,00	0,00	19,63	0,15	0,19	0,03	0,06	0,16	38,93	3,37	101,98	1,42	100,56	3,03	—	3,85	1,05	—	0,03	0,01	0,03	0,98
3	0,00	0,00	0,44	39,23	0,09	20,17	0,22	0,18	0,00	0,00	0,10	38,15	3,77	102,34	1,59	100,75	2,97	—	3,88	1,08	0,01	0,02	0,01	0,03	1,10
4	0,75	0,00	0,15	41,45	0,00	14,87	1,00	1,19	0,24	0,38	0,20	37,77	3,55	101,53	1,49	100,04	2,94	0,07	4,08	0,79	—	0,03	0,09	0,01	1,03
5	0,00	0,00	0,17	39,44	0,05	19,87	0,30	0,27	0,00	0,00	0,08	38,40	2,59	101,16	1,09	100,07	3,00	—	3,89	1,06	—	0,02	0,02	0,01	0,75
6	0,06	0,00	0,19	38,44	0,11	20,93	0,10	0,05	0,05	0,00	0,06	38,67	2,61	101,27	1,10	100,17	3,02	0,01	3,81	1,12	0,01	0,01	0,01	0,02	0,76
7	0,77	0,00	0,10	41,68	0,03	15,08	0,81	1,15	0,17	0,37	0,16	38,15	2,60	101,05	1,09	99,96	2,94	0,07	4,07	0,80	—	0,03	0,08	0,01	0,75
8	0,56	0,05	0,10	41,65	0,09	14,86	0,98	1,13	0,24	0,36	0,14	38,19	2,96	101,31	1,25	100,06	2,96	0,05	4,08	0,79	0,01	0,03	0,09	0,01	0,86
9	0,79	0,00	0,03	41,27	0,10	15,79	0,85	1,15	0,26	0,36	0,05	38,20	2,35	101,21	0,99	100,22	2,95	0,07	4,04	0,83	0,01	0,01	0,08	—	0,68
10	0,26	0,00	0,06	40,32	0,00	17,10	0,74	0,70	0,18	0,17	0,14	38,45	3,04	101,16	1,28	99,88	2,99	0,02	3,98	0,91	—	0,03	0,06	0,01	0,89
11	0,00	0,00	0,08	42,01	0,00	16,04	0,42	0,35	0,12	0,00	0,00	38,97	3,20	101,19	1,35	99,85	3,01	—	4,11	0,85	—	—	0,03	0,01	0,92
12	0,84	0,04	0,12	39,63	0,03	17,00	0,75	1,14	0,26	0,29	0,14	38,11	3,09	101,45	1,30	100,15	2,97	0,08	3,92	0,91	—	0,03	0,08	0,01	0,90
13	0,00	0,00	0,14	41,46	0,06	16,84	0,07	0,05	0,13	0,01	0,00	39,22	3,44	101,41	1,45	99,96	3,03	—	4,06	0,89	—	—	0,01	0,01	0,99
14	0,00	0,00	0,10	40,81	0,00	18,52	0,16	0,12	0,05	0,08	0,00	39,20	2,49	101,53	1,05	100,48	3,02	—	3,98	0,98	—	—	0,01	0,01	0,72
15	0,00	0,00	0,29	41,90	0,04	17,04	0,08	0,12	0,03	0,00	0,00	38,79	2,49	100,77	1,05	99,72	2,99	—	4,09	0,90	—	—	0,01	0,02	0,72
16	0,00	0,00	0,54	40,58	0,11	18,42	0,08	0,10	0,04	0,07	0,06	38,63	2,78	101,40	1,17	100,23	2,98	—	3,97	0,98	0,01	0,01	0,01	0,04	0,80
17	0,00	0,06	0,15	40,51	0,12	18,72	0,14	0,20	0,00	0,03	0,05	38,36	3,09	101,42	1,30	100,12	2,98	—	3,98	1,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,90
18	0,00	0,00	0,17	41,09	0,10	17,45	0,10	0,07	0,00	0,04	0,11	38,60	3,89	101,61	1,64	99,97	3,00	—	4,04	0,92	0,01	0,02	0,01	0,01	1,13
19	0,89	0,05	0,09	40,82	0,08	15,52	0,86	1,16	0,23	0,38	0,12	37,99	3,20	101,37	1,35	100,03	2,96	0,08	4,02	0,83	0,01	0,02	0,08	0,01	0,93
20	0,07	0,07	0,41	40,75	0,03	17,01	0,42	0,56	0,13	0,17	0,11	38,90	2,96	101,59	1,25	100,35	3,00	0,01	3,99	0,90	—	0,02	0,04	0,03	0,86
21	0,27	0,06	0,42	40,45	0,07	17,39	0,47	0,39	0,10	0,00	0,21	38,54	2,62	101,00	1,10	99,90	2,99	0,02	3,97	0,92	—	0,04	0,03	0,03	0,76
22	0,00	0,14	0,73	38,99	0,06	19,94	0,13	0,16	0,00	0,00	0,00	38,18	2,72	101,04	1,14	99,90	3,00	—	3,87	1,07	—	—	0,01	0,06	0,79
23	0,00	0,00	0,72	38,78	0,07	20,12	0,16	0,19	0,00	0,00	0,00	38,25	2,65	100,96	1,12	99,84	3,00	—	3,85	1,08	0,01	—	0,01	0,06	0,77
24	0,00	0,04	0,39	39,59	0,18	18,97	0,28	0,14	0,00	0,00	0,13	38,81	2,55	101,07	1,07	100,00	3,02	—	3,90	1,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,74
25	0,15	0,00	0,05	38,14	0,08	19,92	0,63	0,88	0,22	0,24	0,25	38,47	2,55	101,57	1,07	100,49	3,02	0,01	3,79	1,07	—	0,04	0,06	0,01	0,75
26	0,00	0,00	0,03	38,94	0,00	18,95	0,43	0,39	0,11	0,04	0,11	39,52	2,76	101,28	1,16	100,12	3,08	—	3,85	1,02	—	0,02	0,03	—	0,80
27	0,45	0,11	0,03	42,34	0,08	15,15	0,49	0,75	0,16	0,35	0,19	38,26	3,00	101,37	1,26	100,10	2,95	0,04	4,13	0,80	0,01	0,03	0,05	—	0,86
28	0,00	0,00	0,03	39,65	0,17	18,94	0,33	0,49	0,09	0,15	0,19	38,60	2,90	101,54	1,22	100,32	3,01	—	3,91	1,01	0,01	0,03	0,03	—	0,85
29	0,04	0,00	0,02	40,20	0,16	18,35	0,40	0,65	0,08	0,31	0,17	38,41	2,90	101,68	1,22	100,46	2,98	0,01	3,96	0,98	0,01	0,03	0,04	—	0,84
30	0,25	0,00	0,05	41,90	0,05	15,31	0,52	0,63	0,15	0,44	0,22	38,60	3,01	101,13	1,27	99,86	2,98	0,02	4,09	0,81	—	0,04	0,06	0,01	0,86
31	0,14	0,00	0,02	40,43	0,10	17,60	0,43	0,77	0,16	0,37	0,25	38,25	2,93	101,44	1,23	100,20	2,97	0,01	3,97	0,94	0,01	0,04	0,06	—	0,85
32	0,02	0,00	0,02	39,28	0,16	19,33	0,37	0,59	0,12	0,22	0,07	38,27	3,19	101,64	1,34	100,30	3,00	—	3,90	1,04	0,01	0,01	0,04	—	0,94
33	0,24	0,00	0,04	42,99	0,06	14,25	0,56	0,74	0,18	0,39	0,12	38,62	2,85	101,04	1,20	99,84	2,96	0,02	4,18	0,75	—	0,02	0,05	0,01	0,82
34	0,27	0,00	0,03	42,55	0,09	15,11	0,46	0,77	0,14	0,35	0,26	38,58	2,91	101,53	1,22	100,30	2,95	0,02	4,13	0,79	0,01	0,04	0,06	—	0,83
35	1,00	0,00	0,53	42,04	0,06	14,34	0,96	1,48	0,25	0,44	0,14	36,86	3,20	101,31	1,35	99,96	2,85	0,09	4,12	0,76	—	0,03	0,10	0,04	0,92
36	0,93	0,00	0,08	40,97	0,13	15,90	0,87	1,21	0,25	0,50	0,07	37,19	2,89	101,01	1,22	99,80	2,91	0,08	4,05	0,85	0,01	0,01	0,09	0,01	0,84
37	0,94	0,02	0,15	38,98	0,04	17,87	0,96	1,30	0,32	0,47	0,12	36,96	2,98	101,10	1,25	99,84	2,91	0,09	3,89	0,96	—	0,02	0,11	0,01	0,88
38	0,00	0,00	0,13	39,74	0,16	20,00	0,23	0,29	0,03	0,06	0,00	38,21	2,24	101,09	0,94	100,14	2,98	—	3,92	1,07	0,01	—	0,02	0,01	0,65

Примітка. 1–3 — включення Sr-апатиту у флогопіт (рис. 1); 1, 2 — крупніше (~75 μm) зерно; 3 — дрібніше (50 × 25 μm) зерно; 4–6 — інший фрагмент породи (4, 5 — дрібне включення Sr-апатиту в гетценіт, 6 — дрібне включення Sr-апатиту в нефелін-калішпатовій основній масі породи); 7–9 — інше зерно гетценіту з дрібнішим включенням Sr-апатиту (7, 8 — одне і те ж зерно, аналізи в різних точках, 9 — інше зерно); 10–12 — інший кристал гетценіту з включенням Sr-апатиту; 10 — включення у власне гетценіт, 11, 12 — розташоване поруч зерно Sr-апатиту, включене в нефеліні, який утворює паралельні видовжені смуги в гетценіті; 13–18 — інший фрагмент породи з дрібними кристаликами Sr-апатиту, включеними в різні мінералах: 13, 14–18 — в основній масі породи, 15 — в титаніті (рис. 9); 19 — інший фрагмент породи: дрібне зерно Sr-апатиту, включене в калішпаті (рис. 6); 20–26 — інший фрагмент породи, дрібні зерна Sr-апатиту, розсіяні серед силікатів основної маси породи; 27–30 — інший фрагмент породи з крупним (~300 μm) кристалом Sr-апатиту (рис. 2), проаналізованого в різних ділянках: 27 — край, 28–30 — центр; 31–34 — фрагмент центральної частини цього крупного зерна Sr-апатиту з включенням дрібнозернистого агрегату егірину, калішпату, піриту та арсеніду (проаналізовано різні точки — 31, 34 — ближче до центру, 32, 33 — до краю зерна); 35, 36 — інший фрагмент породи (35 — включення Sr-апатиту в зональному піроксені, 36 — кристалик Sr-апатиту в нефелін-калішпатовій основній масі маліньоту); 37 — дрібне включення Sr-апатиту на краю крупного кристала гетценіту; 38 — дрібне зерно Sr-апатиту в силікатній основній масі породи.

Note. 1–3 — inclusions of Sr-apatite in phlogopite (Fig. 1); 1, 2 — larger (~75 μm) grain; 3 — smaller (50 × 25 μm) grain; 4–6 — another fragment of rock; 4, 5 — small inclusion of Sr-apatite in götzenite, 6 — small inclusion of Sr-apatite in nepheline-K-feldspar rock groundmass; 7–9 — another grain of götzenite with smaller Sr-apatite inclusions (7, 8 — the same grain, analyses from different points, 9 — another grain); 10–12 — another götzenite crystal with inclusion of Sr-apatite; (10 — inclusion in götzenite, 11, 12 — alongside grain of Sr-apatite located in nepheline that creates parallel elongated stripes in götzenite (Fig. 9)). 13–18 — another fragment of rock with small Sr-apatite crystals, that included in different minerals: 13, 14–18 — in groundmass of rock, 15 — in titanite; 19 — another fragment of rock: small Sr-apatite grain intergrown with apatite, inclusion in K-feldspar (Fig. 6); 20–26 — another fragment of rock: small Sr-apatite grains scattered among silicates of rock groundmass; 27–30 — another fragment of rock with large (~300 μm) Sr-apatite crystal (Fig. 2) analyzed in different points: 27 — rim, 28–30 — center; 31–34 — fragment from center part of this large Sr-apatite grain with inclusions of small aegerine, K-feldspar, pyrite, arsenide aggregate; different points was analyzed — 31, 34 — near the center, 32, 33 — near the rim of grain; 35, 36 — another fragment of rock; 35 — inclusion of Sr-apatite in zonal pyroxene, 36 — Sr-apatite crystal in nepheline-K-feldspar groundmass of malinite; 37 — small inclusion of Sr-apatite on the rim of götzenite crystal; 38 — small Sr-apatite grain in silicate groundmass of rock.

та іншими гідротермальними пізнішими мінералами). В досліджуваних нами зразках маліньоту мінерали рідкісних металів (МРМ) проаналізовано безпосередньо в породи і, на нашу думку, вони кристалізувалися на ранньо- та, частіше, на пізньомагматичному етапах. Перші ранньомагматичні акцесорні МРМ утворюють включення (часто ідіоморфні) в головних породоутворювальних мінералах маліньотів (нефеліні, флогопіті, амфіболі, піроксені, гетценіті), тоді як пізньомагматичні приурочені переважно до дрібних та мікроскопічних міаролоподібних виділень, що складаються (окрім МРМ) з цеолітів, карбонатів, високозалістистих слюд (з підвищеним вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — до 15,8 % [7]), польових шпатів, нефеліну пізнішої (другої) генерації, іноді флюориту. Серед МРМ під

Таблиця 2. Результати мікрозондового аналізу фторапатиту

Table 2. Microprobe analyses of F-apatite

Компонент	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	0,63	0,96	0,27	0,31	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,48	40,54	41,01	41,05	41,17
CaO	53,83	53,89	51,59	52,19	51,46
SrO	1,21	1,25	4,94	3,48	5,09
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,00	0,0	0,14	0,00
FeO	0,10	0,12	0,21	0,20	0,14
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,36	0,08	0,14	0,13
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,63	0,13	0,11	0,14
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,10	0,0	0,07	0,00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,27	0,00	0,00	0,00
ThO <sub>2</sub>	0,0	0,00	0,03	0,00	0,05
F	2,67	2,82	3,00	3,86	3,10
Сума	100,56	100,94	101,07	101,56	101,30
—O=F <sub>2</sub>	1,12	1,19	1,26	1,63	1,30
Сума	99,44	99,76	99,81	99,93	100,00
<i>Кількість катіонів у формулі (8)</i>					
Si	0,05	0,08	0,02	0,03	—
P	2,91	2,91	2,98	2,98	2,99
Ca	4,90	4,90	4,73	4,78	4,74
Sr	0,06	0,06	0,25	0,17	0,25
Na	0,02	—	—	0,03	—
Fe	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
TR	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01
F	0,72	0,75	0,82	1,04	0,84

Примітка. 1, 2 — зерно з вrostками Sr-апатиту і бастнезиту в основній нефелін-калішпатовій масі породи; 3–5 — зерно апатиту з включеннями брיתоліту (рис. 5).

Note. 1, 2 — grain with intergrowths of Sr-apatite and bastnaesite in nepheline-K-feldspar groundmass of rock; 3–5 — apatite grain with britholite inclusions (Fig. 5).

час мікрозондового дослідження виявлено і проаналізовано такі (за металами): REE — бастнезит, паризит, флюорбритоліт; Sr і REE — стронціаніт, бурбанкіт; Nb, Ta — мінерали групи ешиніту, рідкісноземельний ніоботитанат, пірохлор; Zr — катаплейт, циркон; Ba — недіагностований оксид Ba-Ca-Mn-Ti. Майже всі ці рідкісні метали значною мірою (а Ba майже повністю) розсіюються як ізоморфні домішки в породоутворювальних або акцесорних мінералах Ca (Sr, REE), Ti (Nb, Ta, Zr), які розглядаються нами в окремих статтях та частково опубліковані раніше [5, 6].

**Методи досліджень:** мікрозондові та петрографічні (вивчення шліфів під поляризаційним мікроскопом). Детально було досліджено два зразки типових малінітів на мікрозонді JXA-8100 (*Jeol Ltd*) і на сканувальному електронному мікроскопі MIRA 3 LMU (*Tescan Ltd*), оснащеному системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (*Oxford Instruments Ltd*) в ІГМ СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін.

**Мета роботи:** детальні мікрозондові мінералогічні дослідження з виявленням мінералів-концентраторів рідкісних металів.

**Деякі особливості форм виділення мінералів рідкісних елементів.** Як зазначено вище, в малінітах спостерігаються дві головні форми виділення цих МРМ: 1) ранньомагматична (I генерація) ідіоморфних або субідіоморфних кристаликів, включених у породоутворювальних мінералах (нефеліні, калішпати, флогопіті, амфіболі, піроксені, гетценіті, рідше в титаніті; 2) мікрозернисті агрегати мінералів у вигляді дрібних або мікроскопічних міаролоподібних утворень (частіше округлої або овалоподібної форми), які найчастіше наявні в гетценіті.

В таких мікроміаролах кристалізуються, окрім МРМ (Sr, REE, Nb, Ta, Zr), пізні мінерали — цеоліти, високозалізісті слюди, флюорит, калішпати та нефелін II генерації (без FeO). Ймовірно, в малінітах наявні також інші або "проміжні" форми виділення МРМ,

Таблиця 3. Результати мікрозондового аналізу стронціаніту

Table 3. Microprobe analyses of strontianite

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SrO	65,13	65,33	66,26	67,89	55,58	57,14	59,76
CaO	3,81	4,31	2,12	1,77	10,35	8,09	6,77
BaO	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,08
FeO	0,12	0,16	0,56	0,24	0,54	0,09	0,09
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,04	0,16	0,04	0,22	0,36	0,00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,03	0,00	0,08	0,10	0,37	0,11
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,06	0,05	0,00	0,13	0,54	0,00
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,00	0,00	0,00	0,03	0,10	0,00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,08	0,07
ThO <sub>2</sub>	0,00	0,06	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
Сума	69,25	69,99	69,14	70,08	66,99	66,76	66,88
<i>Мінали, мол. %</i>							
SrCO <sub>3</sub>	90,0	88,9	93,2	94,9	73,5	79,2	82,5
CaCO <sub>3</sub>	9,7	10,9	5,5	4,6	25,3	20,7	17,3
FeCO <sub>3</sub>	0,3	0,3	1,2	0,4	1,1	0,1	0,1
CO <sub>2</sub> *	30,71	31,20	30,14	30,36	32,08	30,62	30,75

Примітка. 1 — стронціаніт із мікроскопічного міаролоподібного виділення в гетценіті, складеного стронціанітом, цеолітами, високозалізістою слюдкою (анітом) (рис. 11); 2 — мікроскопічне включення в гетценіті; 3, 4 — інший фрагмент породи: дрібні зерна стронціаніту в асоціації з Sr-апатитом, титанітом, цеолітами; 5, 6 — інший фрагмент породи: мікроскопічне міаролоподібне виділення в гетценіті, складається з стронціаніту, бурбанкіту і натроліту (рис. 10); 7 — інший кристал гетценіту з мікроскопічними включеннями стронціаніту; \* CO<sub>2</sub> в мас. % розраховано за кількістю SrO, CaO, FeO.

Note. 1 — strontianite from small miarole-like inclusion in götzenite composed of strontianite, zeolite, Fe rich mica (annite) (Fig. 11); 2 — small inclusion in götzenite; 3, 4 — another fragment of rock: small strontianite grain associated with Sr-apatite, titanite, zeolites; 5, 6 — another fragment of rock: small miarole-like inclusion in götzenite which consist of strontianite, burbankite and natrolite (Fig. 10); 7 — another götzenite crystal with small inclusions of strontianite; \* CO<sub>2</sub> wt % calculated based on the quantity of SrO, CaO, FeO.

позаяк нерідко в шліфах і під час мікрозондового дослідження фіксуються мікроскопічні включення цих мінералів невизначеної форми та походження. Можливо, існують поступові перехідні — від ранніх до пізньомагматичних — форми виділення МРМ. Так, наприклад, під час мікрозондового аналізування у маліньтах виявлено первинні низькоглиноземисті і різні за магнезіальністю із підвищеним вмістом титану слюди флогопіт-анітової серії, а також з підвищеним вмістом  $Al_2O_3$  і високозалістисті вторинні біотити. Слюди з відмічених міаролоподібних агрегатів маліньтів розглянуто у окремій нашій публікації [7].

Ймовірно, більшість досліджуваних МРМ на пізньомагматичному етапі формування маліньтів кристалізуються в мікроскопічних мі-

аролоподібних виділеннях. Серед ранньомагматичних МРМ (Sr, REE) найбільш чітко вирізняються фосфати; Sr-апатит, який утворює ідіоморфні кристали різного розміру (до 0,3 мм в основній нефелін-калішпатовій масі породи) та включення у флогопіті, амфіболі, гетценіті, піроксені, титаніті (рис. 1, 2).

В той же час МРМ у мікроміаролах утворюють дрібно- та криптозернисті агрегати, іноді розеткоподібні (рис. 3, 4).

**Хімізм мінералів рідкісних металів (МРМ).** У цьому підрозділі вважаємо за доцільне розглянути особливості хімізму МРМ, групуючи їх за окремими провідними рідкісними металами. Проте і в такому ніби спрощеному варіанті не завжди вдається витримати певну послідовність. Так, наприклад, значна частина МРМ

Таблиця 4. Результати мікрозондового аналізу Sr-бурбанкіту  
Table 4. Microprobe analyses of Sr-burbankite

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
Na <sub>2</sub> O	9,97	8,94	9,06	10,04	9,92	10,04	4,27
CaO	13,21	7,68	9,37	10,74	10,29	10,60	12,80
SrO	36,03	36,06	39,98	39,92	40,44	40,49	31,23
BaO	0,72	0,41	0,50	0,46	0,59	0,48	0,62
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,83	5,22	3,20	2,99	2,80	2,71	4,87
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,01	8,02	4,72	3,70	4,07	3,87	6,29
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	1,47	0,90	0,81	0,70	0,66	1,33
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09	2,50	1,62	1,02	0,91	0,89	1,75
ThO <sub>2</sub>	0,08	0,03	0,09	0,00	0,00	0,00	0,05
FeO	0,18	0,15	0,14	0,05	0,05	0,04	0,06
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19
Сума	68,69	70,48	69,58	69,71	69,77	69,78	63,49
<i>Кількість катіонів у формулі (розрахунок на б)</i>							
Na	2,01	1,96	1,92	2,03	2,02	2,03	1,09
Ca	1,48	0,93	1,10	1,21	1,16	1,19	1,80
Sr	2,18	2,36	2,53	2,42	2,47	2,45	2,38
Ba	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
La	0,11	0,22	0,13	0,11	0,11	0,11	0,24
Ce	0,11	0,33	0,19	0,14	0,16	0,14	0,30
Pr	0,03	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06
Nd	0,04	0,10	0,07	0,04	0,03	0,03	0,08
Fe	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	—	0,01

Примітка. 1 — мікроскопічний міаролоподібний дрібнозернистий агрегат у гетценіті, що складається з бурбанкіту, цеоліту, нефеліну, Sr-карбонату, флюориту (рис. 10); 2, 3 — подібний міаролоподібний дрібнозернистий агрегат в іншому кристалі гетценіту, складається з бурбанкіту, стронціаніту, цеоліту, нефеліну та високозалістистого аніту (рис. 11); 4—7 — подібний агрегат (розміром 40 × 50 μm) у тому ж кристалі гетценіту, складається з бурбанкіту, стронціаніту, натроліту, нефеліну (рис. 7).

Note. 1 — miarole-like small fine-grained aggregate in götzenite, which consist of burbankite, zeolite, nepheline, Sr-carbonate, fluorite (Fig. 10); 2, 3 — miarole-like fine-grained aggregate in another götzenite crystal that consist of burbankite, strontianite, zeolite, nepheline and Fe-rich annite (Fig. 11); 4—7 — similar aggregate (size 40 × 50 μm) in the same götzenite crystal that consist of burbankite, natrolite and nepheline (Fig. 7).

є комплексними щодо деяких рідкісних металів: мінерали Sr можуть бути сильно збагаченими REE (бурбанкіт), так само мінерали Nb і Ti містять REE (ешиніт) тощо. Рідкісні метали ізоморфно входять до породоутворювальних та інших акцесорних мінералів (гетценіт, титаніт, пірофаніт, ільменіт), що коротко розглянуто нижче.

*Мінерали Sr і Ba.* Стронцій утворює три власних або багатих на цей елемент мінерали — Sr-апатит (близький до флюоркафіту, стронціаніт та бурбанкіт, тоді як барій у незначній кількості ізоморфно заміщує калій у калішпатах та слюдах. Виявлено всього один недиагностований оксид Ba, Mn і Th, %: 13,1 BaO, 30,8 TiO<sub>2</sub>, 23,4 MnO, 12,5 CaO.

Таблиця 5. Результати мікрзондового аналізу бастнезиту  
Table 5. Microprobe analyses of bastnaesite

Компонент	1	2	3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,51	20,39	21,48
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,27	32,39	32,37
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,00	5,82	5,98
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,41	9,98	9,72
CaO	4,88	2,31	1,02
SrO	0,83	0,55	0,69
BaO	0,00	0,07	0,00
ThO <sub>2</sub>	0,19	0,44	0,43
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	1,13	0,46	0,59
F	7,00	2,60	2,30
Сума	82,49	75,01	74,57
—O=F <sub>2</sub>	2,95	1,09	0,97
Сума	79,55	78,92	73,60
<i>Кількість катіонів у формулі</i>			
La	0,44	0,27	0,29
Ce	0,23	0,42	0,44
Pr	0,08	0,08	0,08
Nd	0,06	0,13	0,13
Ca	0,17	0,09	0,05
Sr	0,02	0,01	0,02
F	0,72	0,30	0,27

Примітка. 1 — бастнезит-La, міаролоподібне мікроскопічне виділення в гетценіті, що складається з флюориту, натроліту і розеткоподібних агрегатів ешиніту (рис. 3); 2, 3 — бастнезит, подібне виділення в іншому кристалі гетценіту, що складається з бастнезиту і карбонатів стронцію (рис. 12).

Note. 1 — bastnaesite-La, miarole-like small inclusion in götzenite that consists of fluorite, natrolite and aeschynite (Fig. 3); 2, 3 — bastnaesite, similar inclusion in another götzenite crystal that consists of bastnaesite and Sr-carbonate (Fig. 12).

*Sr-apatite* — первинний мінерал маліньїтів трапляється порівняно часто у вигляді дрібних включень ідіо- або субїдоморфних кристаліків (шестикутні зрізи в шліфах) у всіх породоутворювальних мінералах (рис. 1). Розмір найбільших кристалів досягає 0,3 мм (рис. 2). В цьому апатиті вміст SrO становить (за даними близько 80 замірів) 14—21 % (табл. 1), тобто

Таблиця 6. Результати мікрзондового аналізу бритоліту  
Table 6. Microprobe analyses of britholite

Компонент	1	2
SiO <sub>2</sub>	23,98	21,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	1,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,37	0,37
FeO	1,78	0,55
CaO	5,98	12,01
SrO	1,19	0,82
Na <sub>2</sub> O	0,36	0,31
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,42	17,90
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,89	27,99
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,73	5,08
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,86	8,80
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,22	0,95
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,89
ThO <sub>2</sub>	0,23	0,70
F	1,56	1,58
Сума	98,58	101,53
—O=F <sub>2</sub>	0,66	0,66
Сума	97,92	100,87
<i>Кількість катіонів у формулі (8)</i>		
Si	3,29	2,87
P	—	0,21
Al	0,38	0,06
Fe	0,21	0,06
Ca	0,88	1,70
Sr	0,09	0,06
Na	0,10	0,08
La	0,63	0,87
Ce	1,60	1,35
Pr	0,24	0,24
Nd	0,53	0,41
Sm	0,06	0,04
Gd	—	0,04
Th	0,01	0,02
F	0,68	0,66

Примітка. 1 — дрібне включення в основній нефелін-польовошпатовій масі породи; 2 — видовжене клиноподібне зерно (8 × 4 μm) бритоліту, розташоване між апатитом, нефеліном та егірином (рис. 5).

Note. 1 — small inclusion in nepheline-feldspar groundmass of rock; 2 — elongated wedge-like grain (8 × 4 μm) of britholite situated between apatite, nepheline and aegirine (Fig. 5).



стільки ж як у типовому флюоркафіті з Хібін (20,78 % SrO) [10]. Проте досліджуваний Sr-апатит відрізняється від флюоркафіту майже повною відсутністю натрію та незначним вмістом REE (рідко до 2,8–3,0 %).

Цікаво, що в малініті є також "звичайний" фтороапатит, який інколи зростається з Sr-апатитом та бастнезитом, або з бритолітом (рис. 5, 6), у такому апатиті значно менше SrO (1,2 іноді до 5 %) та REE (1,4–1,6 %), ніж в Sr-апатиті, з яким він зростається (табл. 2). Можливо, Sr-апатит є більш раннім (первинним) мінералом, ніж фтороапатит. Зазначимо, перший спостерігається значно частіше під час мікрозондових сканувань.

Стронціаніт є власне стронцієвим мінералом малінітів і утворюється на пізньомагматичному етапі формування породи. Зазвичай він спостерігається як включення в гетценіті (рис. 7, 8), детальне дослідження яких показує, що це мікроскопічні міаролоподібні виділення, складені, окрім стронціаніту, цеолітами, бурбанкітом, високозалістистою слюдкою, флюоритом та нефеліном і польовими шпатами пізньої генерації. Іноді спостерігаються окремі зерна стронціаніту в ділянках катаклазу породи (рис. 9). Як видно з семи мікрозондових (табл. 3) та 25 сканових аналізів, у стронціаніті вміст CaO становить 1,7–10,4 %, частіше 3–5 %, тобто мінерал належить Ca-стронціаніту, як це раніше відзначалося для нефелінових сіенітів Покрово-Кіріївського масиву [3]. Мінерал з 10 % CaO варто розглядати вже як олекмінскіт. Очевидно, це більш високотемпературний стронціаніт (Ca-стронціаніт), ніж однойменний чисто стронцієвий мінерал в осадових породах та утворений у процесі вивітрювання целестину. В досліджуваному стронціаніті практично відсутній або дуже низький вміст Ba і Mn, спорадично фіксуються Fe і Na (останній, можливо, зумовлений захопленням пучком мікрозонду сусідніх натрієвих цеолітів).

Бурбанкіт кристалізується найчастіше, як і Ca-стронціаніт, в міаролоподібних виділеннях (рис. 10, 11). Це вже більш складний за хімізмом мінерал, в якому наявні Na, Sr, Ca і REE (табл. 4). Вміст SrO у найбільш достовірних мікрозондових аналізах бурбанкіту (з найнижчою кількістю SiO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) становить 36–40 %, а сума REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> досягає 15 % і більше в деяких зернах. За таким вмістом REE досліджуваний бурбанкіт відрізняється від наведених раніше

хімічних аналізів (в яких не виявлено або мало REE) однойменного мінералу з нефелінових сіенітів (прожилків у них) Покрово-Кіріївського масиву [8].

Треба відзначити, що вищий вміст REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19–26 %) зафіксовано по периферії деяких зерен бурбанкіту з високим вмістом SiO<sub>2</sub>, що може свідчити про захоплення мікрозондом рідкісноземельного силікату типу бритоліту.

Таблиця 7. Результати мікрозондового аналізу рідкісноземельного ешніту

Table 7. Microprobe analyses of rare earth aeschynite

Компонент	1	2	3	4
TiO <sub>2</sub>	29,72	30,79	31,04	31,19
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,81	8,57	8,98	8,75
ZrO <sub>2</sub>	2,31	1,92	2,49	1,54
CaO	4,00	4,13	4,13	4,14
SrO	0,00	0,99	1,23	0,98
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	1,87	2,98	1,75
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,77	6,39	5,83	6,36
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,00	13,90	13,46	14,52
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	0,00	0,96	1,50
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,45	5,53	5,27	5,68
ThO <sub>2</sub>	2,99	3,02	3,65	2,77
UO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	2,84	2,69	3,00	2,68
MnO	0,45	0,39	0,45	0,31
SiO <sub>2</sub>	6,82	6,20	5,90	6,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27	1,11	0,89	1,30
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—
Сума	87,12	87,50	90,27	89,49
<i>Кількість катіонів у розрахунку на 3 у формулі</i>				
Ti	1,48	1,49	1,45	1,49
Nb	0,26	0,25	0,25	0,25
Zr	0,08	0,06	0,07	0,05
Ca	0,28	0,29	0,28	0,28
Sr	—	0,04	0,04	0,03
Fe	0,15	0,14	0,16	0,14
Mn	0,02	0,02	0,02	0,02
Y	0,05	0,06	0,10	0,06
La	0,14	0,15	0,13	0,15
Ce	0,34	0,33	0,31	0,34
Pr	0,03	—	0,02	0,03
Nd	0,13	0,12	0,12	0,13
Th	0,04	0,04	0,05	0,04

Примітка. 1–4 — видовжене (12×6 μm) клиноподібне зерно, включене в натрієвому цирконосилікаті типу катаплеїту (рис. 13).

Note. 1–4 — elongated (12 × 6 μm) wedge-like grain included in Na-Zr-silicate of catapleiite type (Fig. 13).

Таблиця 8. Результати мікрзондового аналізу рідкісноземельного ніоботитанату  
 Table 8. Microprobe analyses of rare earth niobotitanate

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
TiO <sub>2</sub>	49,71	44,09	50,49	50,61	44,07	33,28	44,55	41,40	35,16	53,81	50,13	52,11	54,30	50,28	49,29
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,75	2,20	5,12	5,92	4,62	2,00	2,36	2,17	1,93	5,78	5,41	5,12	6,18	4,92	5,32
ZrO <sub>2</sub>	0,00	2,57	0,00	—	1,09	2,08	2,58	2,51	3,82	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	6,30	6,44	6,51	6,44	6,04	4,74	7,42	8,66	10,24	8,19	13,04	9,26	7,89	11,38	11,32
SrO	0,00	0,98	0,00	0,48	0,00	0,56	1,18	0,98	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	—	—	1,74	2,12	1,19	—	1,34	1,14	0,00	—	0,00	0,00	1,42	1,17	0,00
FeO	1,97	5,61	2,08	2,29	2,24	3,69	5,97	6,09	1,85	2,15	2,30	2,15	2,30	2,02	2,35
MnO	—	0,50	0,058	0,48	0,00	0,56	0,88	0,79	0,58	0,56	0,00	0,66	0,41	0,00	0,44
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,65	1,14	—	—	—	—	0,77	—	—	—	—	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1,96	4,37	4,12	3,91	2,44	2,49	1,98	2,69	3,49	3,81	4,42	3,88	3,83	3,93
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,12	4,69	5,82	5,91	5,80	7,85	4,15	4,02	5,66	6,01	5,02	5,82	5,25	4,87	5,65
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	0,00	0,00	0,00	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,27	1,04	4,13	4,23	3,21	0,66	1,40	1,05	0,82	4,04	4,22	4,27	4,28	4,27	4,53
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,85	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ThO <sub>2</sub>	—	0,41	—	—	—	—	0,61	0,56	0,00	0,00	—	—	—	—	—
UO <sub>2</sub>	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	4,28	6,18	3,14	2,18	10,72	11,19	6,80	9,65	10,85	0,66	0,71	0,58	0,56	1,13	0,43
Na <sub>2</sub> O	4,48	1,29	4,23	3,53	6,40	2,62	1,24	1,63	0,62	3,50	3,81	3,75	4,11	3,57	4,17
K <sub>2</sub> O	—	0,23	0,28	0,28	0,92	1,24	0,25	0,28	0,19	0,10	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,93	0,36	1,30	0,93	6,59	4,74	0,32	1,08	0,43	0,36	—	—	—	—	—
F	—	—	1,46	1,24	1,35	0,00	0,00	1,24	1,55	0,00	6,57	1,30	1,46	2,46	2,00
Сума	82,6	79,93	92,12	93,14	99,96	77,59	84,39	85,95	78,48	91,00	95,03	90,43	92,04	89,91	89,39
<i>Кількість катіонів у розрахунку на 3 у формулі</i>															
Ti	1,87	1,86	1,79	1,79	1,59	1,65	1,79	1,69	1,68	1,82	1,66	1,77	1,81	1,72	1,65
Nb	0,11	0,05	0,11	0,13	0,10	0,06	0,06	0,05	0,05	0,12	0,11	0,10	0,12	0,10	0,11
Zr	—	0,07	—	—	0,03	0,07	0,07	0,07	0,12	0,02	—	—	—	—	—
Ca	0,34	0,39	0,33	0,33	0,31	0,34	0,42	0,50	0,70	0,39	0,62	0,45	0,38	0,55	0,54
Na	0,44	0,14	0,39	0,32	0,59	0,34	0,13	0,17	0,08	0,30	0,32	0,33	0,35	0,31	0,36
Sr	—	0,03	—	0,01	—	0,02	0,04	0,03	0,04	—	—	—	—	—	—
Ba	—	—	0,03	0,04	0,02	—	0,03	0,03	—	—	—	—	0,02	0,02	—
Fe	0,08	0,26	0,08	0,09	0,09	0,20	0,27	0,28	0,10	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,09
Mn	—	0,02	0,02	0,02	—	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	—	0,02	0,02	—	0,02
Y	—	—	—	0,02	0,03	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—
La	—	0,04	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05	0,04	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06
Ce	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,19	0,08	0,08	0,13	0,10	0,08	0,09	0,09	0,08	0,09
Pr	0,02	—	—	—	0,01	—	—	—	—	0,01	—	0,02	—	—	—
Nd	0,06	0,02	0,07	0,07	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Th	—	0,01	—	—	—	—	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	0,22	0,18	0,20	—	—	0,21	0,31	—	0,92	0,33	0,20	0,35	0,28

П р и м і т к а. Крім того, в ан. 7, 8 і 9 зафіксовано  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  — 0,85, 0,73 і 0,96 % відповідно. 1 — мікроскопічні включення в гетценіті (зростки рідкісноземельного титанату з нефеліном); 2 — інше окреме мікроскопічне включення титанату в тому ж кристалі гетценіту; 3—5 — повторні аналізи включення титанату (див. ан. 1), де за великого збільшення (рис. 3) видно розеткоподібні агрегати цього титанату, найбільший його зросток кристаликів розміром  $10 \times 5 \mu\text{m}$ ; в ан. 5 високий вміст  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{K}_2\text{O}$  обумовлено захопленням пучком мікрозонду навколишнього нефеліну; 6 — змінений ніобат, там же; 7—9 — повторні аналізи іншого мікроскопічного (близько  $10 \mu\text{m}$ ) включення рідкісноземельного титанату (див. ан. 2) у тому ж зерні гетценіту (мінерал змінений, як це видно з низької суми оксидів); 10—15 — мікроскопічне (близько  $20 \mu\text{m}$ ) включення радіально-променистого рідкісноземельного титанату в іншому кристалі гетценіту: 10 — аналіз за меншого збільшення; 11—15 — повторний аналіз за великого збільшення (рис. 4). Ніоботитанати в асоціації з флюоритом, цеолітом (натролітом) і рідкісноземельним фторкарбонатом (бастнезит-паризитом). Під час аналізу деяких зерен із високим вмістом фтору (ан. 11, 14, 15), очевидно, було захоплено пучком мікрозонду навколишній флюорит.

Note. Besides, in an. 7, 8 and 9  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0.85, 0.73 and 0.96 % are defined respectively. 1 — small inclusions in götzenite (intergrowth of rare earth titanate with nepheline); 2 — another small inclusion of titanate in the same götzenite crystal; 3–5 — repeated analyses of titanate inclusion (see an. 1), at bigger magnification (Fig. 3), rosette-like aggregate of this titanate is seen, biggest crystal intergrowth is of  $10 \times 5 \mu\text{m}$ ; in an. 5 — high content of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  are caused by nearby nepheline grains captured by beam of microprobe analyzer; 6 — altered niobate, *ibid*; 7–9 — repeated analyses of another minute ( $10 \mu\text{m}$ ) rare earth titanate inclusion (see an. 2) in the same grain of götzenite (the mineral is altered); 10–15 — small (closer  $20 \mu\text{m}$ ) inclusion of radially radiant rare earth titanite in another götzenite crystal: 10 — analyzing at smaller magnification; 11–15 — repeated analysis at bigger magnification (Fig. 4). Niobotitanates in association with fluorite, zeolite (natrolite) and rare earth F-carbonate (bastnaesite-parisite). During analyzing high F content in some grains (an. 11, 14, 15), maybe was caused by fluorite captured by beam of microprobe analyzer.

Крім того, в більшості аналізів бурбанкіту фіксується, хоча і невисокий як для такого мінералу, вміст ВаО (0,7, а в деяких сканових аналізах до 1,07 %). Це загалом більше, ніж у інших акцесорних мінералах маліньїтів.

*Мінерали REE і Y.* Маліньїти характеризуються високим вмістом REE (1035 ppm), серед яких різко переважає церієва підгрупа. Водночас концентрація Y є порівняно невисокою (72 ppm) [2]. Такою високою концентрацією REE обумовлено наявність численних акцесорних REE-мінералів і, очевидно, найбільш складний їхній хімізм. Крім коротко розглянутого вище REE-Sr-бурбанкіту, в цих породах виявлено два рідкісноземельні фторкарбонати (паризит і бастнезит), бритоліт, а також два рідкісноземельні ніоботитанати типу ешиніту з різним вмістом REE. Всі ці мінерали спостерігалися як мікроскопічні кристалики та їхні агрегати (часто розеткоподібні) в мікроміаролових виділеннях у кристалах гетценіту.

*Рідкісноземельні фторкарбонати* було діагностовано і проаналізовано у двох ділянках породи. При цьому на одній із них мінерал виявився з дещо підвищеним вмістом Са (4,88 %), тобто наближена до *паризиту*, а в другій — типовим *бастнезитом* (табл. 5). Зерна цих мінералів досить дрібні (рис. 3, 12), що зумовило захоплення пучком мікрозонду навколишніх силікатів ( $\text{SiO}_2$  в аналізах). Як цікавий момент відмітимо досить відмінний оксид REE церієвої підгрупи: в мінералі з першої ділянки (табл. 5, ан. 1) явно переважає La, тоді як в бастнезиті (табл. 5, ан. 2, 3) — Ce (що більш характерно як для досліджуваного маліньїту, так і лужних порід загалом). У бастнезиті досить низький, як для цього мінералу, вміст фтору, що, можливо, доповнюється ОН-аніоном у розрахованих формулах.

*Бритоліт* було проаналізовано тільки на двох ділянках породи. В одній із них цей мінерал асоціює з фторапатитом, точніше — роз-

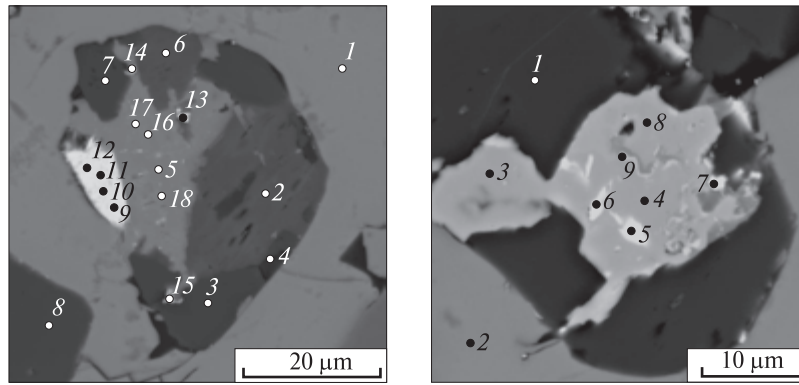
ташовується між фторапатитом і нефеліном (рис. 5). Розмір одного більшого зерна мінералу (рис. 5) мікроскопічний ( $8 \times 4 \mu\text{m}$ ), хоча мікрозондові аналізи досить добре розраховуються на кристалохімічну формулу (табл. 6). У бритоліті в одному з аналізів фосфор відсутній, а в іншому становить 1,85 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В мінералі дещо підвищений вміст стронцію, а спектр REE типово церієвий із перевагою Се над La, а La над Nd, Y — нижче межі достовірного визначення мікрозондовим аналізом, в аналізах зафіксовано  $\text{ThO}_2$  (0,23 і 0,70 %).

*REE-ніоботитанати.* Із трьох виявлених ніоботитанатів два є REE-вмісними, а в одному з останніх вміст їх (більше 25 %  $\text{REE}_2\text{O}_3$ ) та титану (30–31 %  $\text{TiO}_2$ ) досить високий і значно менше ніобію (9 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) (табл. 7).

Цей мінерал можна вважати більшою мірою рідкісноземельним, ніж ніобієвим. Його віднесено до Се-ешиніту. У спектрі REE різко переважає Се (з майже однаковою концентрацією La і Nd), проте в цьому мінералі порівняно високий (значно вищий, ніж у інших акцесорних мінералах) вміст Y (1,5–3,0  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Крім того, в ньому зафіксовано підвищену концентрацію  $\text{ThO}_2$  (2,8–3,7 %). Цікаво, що зерно ешиніту включене в натрієвому цирконосилікаті (катаплеїті) (рис. 13; табл. 8), а в самому ешиніті натрію не виявлено.

Інший ніоботитанат теж віднесено до групи ешиніту (рис. 3, 4; табл. 8), проте в ньому значно менше REE з переважаючим Се (до 6 %  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ). У цьому суттєво титановому мінералі з групи ешиніту також спорадично фіксується Y. На відміну від попереднього мінералу групи ешиніту, другий його різновид характеризується досить високим вмістом натрію. В аналізах найбільш чистих зерен (з найнижчим  $\text{SiO}_2$ )  $\text{Na}_2\text{O}$  становить 3,5–4,5 % (табл. 8).

*Мінерали Nb і Ta.* Крім коротко охарактеризованих вище REE-ніоботитанатів, виявлено ще один ніобат, який віднесено до пірохлору, точніше — оксипірохлору. Цей мінерал утво-



**Рис. 13.** Міаролоподібне виділення в гетценіті (1), яке складається з цеолітів (4), калішпату (2, 6), нефеліну (3, 7, 8), катаплеїту (5, 16–18) та рідкісноземельного ніоботитанату (табл. 7) групи ешиніту (10–12). В цьому полікристалічному дрібнозернистому агрегаті мікроскопічна вкрапленість циркону (13) і магнетиту (14, 15)

**Fig. 13.** Götzenite-hosted (1) miarole-like isolation consisting zeolites (4), K-feldspar (2, 6), nepheline (3, 7, 8), catapleiite (5, 16–18), aeschynite-group REE-rich niobotitanate (10–12, Table 7), zircon (13) and magnetite (14, 15)

**Рис. 14.** Пірофаніт-нефелінове міаролоподібне включення в гетценіті: сіре — вмісний гетценіт (2); темне (1) — нефелін; світло-сіре (3, 4, 8) — пірофаніт, світлі включення в пірофаніті (5–7) — ніобати (табл. 9) та ільменіт (9)

**Fig. 14.** Pyrophanite (3, 4, 8), nepheline (1), niobates (5–7, Table 9) and ilmenite (9) in götzenite (2)

**Таблиця 9. Результати мікрозондового аналізу включень ніобатів типу оксипірохлору в пірофаніті**

**Table 9. Microprobe analyses of oxipyrochlore type niobate inclusions in pyrophanite**

Компонент	1	2	3	Компонент	1	2	3
Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,16	47,21	20,10	FeO	2,02	9,82	6,37
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,04	0,78	—	MnO	5,78	6,06	8,97
CaO	13,07	11,63	6,49	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	0,77	2,04
SrO	0	5,13	0,66	Сума*	99,01	96,63	103,49*
TiO <sub>2</sub>	13,74	15,23	20,12				

**Примітка.** \* — в суму входить, %: 8,39 F; 2,08 Na<sub>2</sub>O; 3,38 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,94 SiO<sub>2</sub>; 0,54 K<sub>2</sub>O; 5,3 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10,0 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,25 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,86 ThO<sub>2</sub>. Складне пірофаніт-нефелінове включення розміром 30 × 40 µm в гетценіті, а в пірофаніті включення ніобатів розміром 2–4 µm, тому в аналізах 1–3 високий вміст Ti, Mn і Fe зумовлено захопленням пучком мікрозонду вмісного пірофаніту, а в ан. 3 — також сусіднього нефеліну (і, можливо, якогось рідкісноземельного мінералу, рис. 14). Номери аналізів 1, 2 і 3 відповідають точкам 5–7 на рис. 14.

**Note.** \* — the sum includes, %: 8.39 F; 2.08 Na<sub>2</sub>O; 3.38 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4.94 SiO<sub>2</sub>; 0.54 K<sub>2</sub>O; 5.3 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10.0 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3.25 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.86 ThO<sub>2</sub>. Complicated pyrophanite-nepheline inclusion 30 × 40 µm in götzenite. Pyrophanite comprises niobate inclusion of size 2–4 µm, therefore in analyses 1–3 high content of Ti, Mn and Fe is caused by pyrophanite captured by microprobe analyzer beam. Numbers of analyses 1, 2 and 3 correspond to points 5, 6 and 7 on Fig. 14.

рює мікроскопічні включення в пірофаніті (MnTiO<sub>3</sub>), чим зумовлено високий вміст титану і мангану в мікрозондових аналізах (табл. 9). У мінералі визначено високий вміст CaO, а в одному аналізі також SrO (5,1 %), що загалом властиво мінералам групи пірохлору. Проте Na<sub>2</sub>O мікрозондовим аналізом не зафіксовано. Натомість, у мінералі дещо підвищений вміст Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 2,0 %) за незначної концентрації або відсутності REE. Проте в одному окремому мікроскопічному зерні ніобату (рис. 14), яке розташоване на контакті пірофаніту і силікатів (нефеліну?) виявився високий вміст церієвих REE. Можливо, це зерно ніобату

контактує з REE-мінералом типу бритоліту. Ймовірно, з часом буде виявлено зерна більшого розміру цього мінералу, який поки що умовно віднесено до групи пірохлору, що уможливить детальніше його дослідити з точнішим визначенням хімічного складу.

Проаналізовані ніобати і ніоботитанати характеризуються низьким вмістом танталу, як це загалом властиво більшості подібних мінералів лужних порід (0,8–1,0 % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> було зафіксовано тільки в зазначеному оксипірохлорі (табл. 9, ан. 1, 2). Загалом же ніобати в малінїтах трапляються доволі рідко, хоча вміст Nb в цих породах досить високий (290 ppm, за

Таблиця 10. Результати мікрзондового аналізу катаплеїту і циркону (та продуктів його заміщення)  
Table 10. Microprobe analyses of catapleiite and zircon (and its alteration products)

Компонент	Катаплеїт				Циркон				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	40,46	43,62	43,66	45,12	30,29	30,70	30,08	24,26	31,34
ZrO <sub>2</sub>	28,68	28,93	28,64	29,64	58,75	59,44	56,53	42,63	58,12
Na <sub>2</sub> O	9,23	10,24	9,69	9,15	0,43	0,58	0,70	—	—
K <sub>2</sub> O	0,36	0,00	0,19	0,51	—	—	—	—	—
CaO	5,30	2,81	3,68	1,53	0,64	0,78	0,97	1,86	0,45
SrO	0,00	0,00	0,00	0,95	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	0,19	0,26	0,45	1,70	1,95	2,12	2,32	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,30	1,26	1,40	1,40	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	0,43	—	0,00	—	—	—	—	0,95
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,70	0,81	0,00	—	0,00
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	2,66	2,89	2,30	1,41	0,95
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,73	0,68	0,00	0,00	0,00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	1,17	0,68	0,93	1,15	1,12
FeO	0,57	2,11	3,90	0,46	1,03	1,02	1,07	1,04	—
MnO	0,18	0,31	0,35	0,30	—	—	—	—	—
ThO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0,61	0,00	2,32	—
F	5,23	0,51	0,00	0,00	—	—	—	—	—
Сума	92,54	90,72	90,38	87,80	97,60	100,62	94,69	77,95	91,98
<i>Кількість катіонів у формулі, розрахунок на 5 (Na + Ca + Zr + Si та ін.)</i>					<i>Кількість катіонів у формулі, розрахунок на 2 (Zr + Si та ін.)</i>				
Si	3,08	3,12	3,08	3,31	0,99	0,98	1,01	0,99	1,03
Zr	1,04	1,01	0,98	1,06	0,93	0,92	0,92	0,84	0,93
Na	1,32	1,42	1,32	1,30	—	—	—	—	—
K	0,02	—	0,01	0,03	—	—	—	—	—
Ca	0,42	0,21	0,28	0,12	0,02	0,03	0,04	0,08	0,02
Sr	—	—	—	0,04	—	—	—	—	—
Nb	0,04	0,05	0,04	0,04	—	—	—	—	—
Al	0,02	0,02	0,02	0,05	—	—	—	—	—
Fe	0,04	0,12	0,23	0,03	—	—	—	—	—
Mn	0,01	0,02	0,02	0,02	—	—	—	—	—
Th	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—
Ti	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—
La	—	—	—	—	0,01	0,01	—	—	—
Ce	—	—	—	—	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01
Pr	—	—	—	—	0,01	0,01	—	—	—
Nd	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
F	1,23	0,12	—	—	—	—	—	—	—

П р и м і т к а. 1—4 — порівняно крупне (близько 20 μm) зерно катаплеїту, оточене калішпатом, і нефеліну, що разом утворюють включення в гетценіті; катаплеїт включає дрібніше зерно ешиніту (рис. 13); 5—8 дрібне (близько 25 μm) зерно неправильної форми або зросток мікроскопічних кристаликів циркону на контакті магнетиту з основною масою породи; 9 — мікроскопічне включення циркону в гетценіті (зростання з силікатами), ймовірно, під час сканування дрібних (мікроскопічних зерен циркону було захоплено пучком мікрозонду навколишні силікати та магнетит) і в аналізі отримано підвищений вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O і FeO, які не враховано у розрахунку формули мінералу.

N o t e. 1—4 — relatively large (close 20 μm) catapleiite grain surrounded by K-feldspar and nepheline, which together form inclusion in götzenite: catapleiite include smaller grain of aeschynite (Fig. 13); 5—8 — small (close 25 μm) of irregular form grain or intergrowth of minute crystals of zircon on the contact of magnetite with rock groundmass; 9 — small inclusions of zircon in götzenite (intergrowth with silicate). Maybe during scanning of small zircon grains the silicates and magnetite have been captured by analyzer beam because in analysis increased content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O and FeO is obtained, these oxides are not included in mineral formula calculation.

даними аналізів *ICP-MS* [2], але більша його частина концентрується у гетценіті.

*Мінерали Zr — катаплейт і циркон.* Маліньїти як типові лужні породи характеризуються досить високим вмістом цирконію (за даними *ICP-MS* — 1269 ppm). Проте власні мінерали цирконію трапляються в них рідко і в незначній кількості. Як показали мікрозондові дослідження, головним мінералом, в якому зосереджено основну масу Zr, є гетценіт (до 6,7 %  $ZrO_2$ ) і титаніт (до 1,5—2,5 %  $ZrO_2$ ). Серед власних мінералів Zr під час цих досліджень виявлено два — катаплейт і циркон. При цьому в одному випадку ці два мінерали спостерігалися в межах однієї ділянки (рис. 13). Катаплейт було зафіксовано як порівняно крупне (близько 20  $\mu m$ ) зерно в оточенні калішпату і нефеліну, які разом утворюють заокруглене включення в гетценіті. Крім того, катаплейт включає дрібніше зерно ешиніту (рис. 13).

В той же час циркон спостерігається як мікроскопічні включення в гетценіті та інших мінералах, або як зростки найдрібніших кристаликів (в одному випадку на контакт магнетиту з основною силікатною масою породи).

Як це видно з мікрозондових аналізів (табл. 10), катаплейт характеризується загалом стехіометричним складом з дещо підвищеним вмістом ніобію (1,30—1,56 %  $Nb_2O_5$ ), а в одному з аналізів є досить високим FeO (3,9 %). Останній, можливо, зумовлений мікровключеннями магнетиту, який наявний на цій ділянці породи. Не зовсім з'ясованим є високий вміст фтору (5,23 %) в одному з аналізів. Можливо, F входить до складу катаплейту.

Хімізм циркону виявився дещо різноманітнішим. В ньому дуже низький вміст гафнію (в сканових аналізах — 0 %), підвищений — Ce, La і Nd (Y не фіксувався), а в одному аналізі визначено 2,32 %  $ThO_2$  (табл. 10).

Якщо поява катаплейту в маліньїті як породи з високим коефіцієнтом агпаїтності може бути очікуваною, то наявність циркону не зовсім зрозуміла. Однак він може бути стабільним в породах з коефіцієнтом агпаїтності до 1,2. Можна припустити, що циркон є вторинним або пізнішим мінералом, який виділився під час якихось перетворень Zr-вмісних первинних мінералів, наприклад, гетценіту. Проте в "гідратованих" відмінах останнього вміст Zr не знижується.

Отже, в маліньїтах Zr розсіюється як ізоморфна домішка в інших мінералах, а на піз-

ніх (пізньомагматичному) етапах формування породи в незначній кількості виділяється катаплейт як характерний мінерал агпаїтових фельдшпатоїдних сієнітів.

**Мінерали зі значною домішкою рідкісних металів.** До таких належать як породоутворювальні, так і не розглянуті вище акцесорні мінерали. Як зазначено вище, деякі рідкісні метали або, й, можливо, їхня більшість у маліньїтах в суттєвих кількостях ізоморфно входять до багатьох мінералів. Так, наприклад, Ba практично завжди фіксується в калішпатах (від 0,4 до 5,6 % BaO), його трохи менше в слюдах (спорадично до 0,9 %).

Гетценіт як Na-Ti-Ca-силікат містить у значній кількості більшість розглянутих рідкісних металів, %: SrO — 1,5—3,6;  $ZrO_2$  — 1,0—6,7;  $Nb_2O_5$  — 0,6—1,5;  $Ce_2O_3$  (та інші REE) — 0,5—3,0. Цей мінерал заслуговує спеціального розгляду, що автори і намагатимуться здійснити найближчим часом і підготувати статтю. Принагідно зауважимо, висока концентрація Zr в гетценіті зумовила низький вміст власних акцесорних мінералів цього елемента в досліджуваних маліньїтах.

Мінерали титану — титаніт, пірофаніт та ільменіт, за даними мікрозондових аналізів, є концентраторами ніобію, %: в пірофаніті та ільменіті — 0,5—2,2  $Nb_2O_5$ ; трохи менше в титаніті — часто 0,5—0,7  $Nb_2O_5$ . Разом з тим у титаніті в більшості випадків визначається високий вміст  $ZrO_2$  — 0,5—2,5 і підвищений  $Ce_2O_3$  (до 0,8).

Схоже на те, що основна маса Zr і Nb ізоморфно входить у титанові мінерали (гетценіт, пірофаніт, ільменіт, титаніт), тоді як значна частина REE — в такі кальцієві мінерали, як гетценіт та титаніт. Очевидно, що рідкісні метали розсіюються як ізоморфна домішка в слюдах, амфіболах і піроксенах маліньїтів, але, це питання потребує спеціальних досліджень.

**Обговорення результатів та деякі петрогенетичні висновки.** Отже, рідкісні метали в маліньїтах Покрово-Кириївського масиву ізоморфно входять у суттєвій кількості в ранньомагматичні мінерали (гетценіт, Sr-апатит, титаніт, ільменіт, пірофаніт). Проте більшість власних МРМ кристалізуються на пізньомагматичному етапі формування маліньїтів. Найчастіше вони виділяються у вигляді мікроскопічних міаролоподібних утворень разом із цеолітами, флюоритом, калішпатом та пізнім нефеліном (II генерації, без FeO). Цікаво, що в цих мі-

кроміаролах відсутні альбіт і навіть кальцит (або, принаймні, вони не зафіксовані мікрозондовим аналізом). Наявність цеолітів замість альбіту, а тим більше відсутність таких мінералів кремнезему, як кварц, халцедон, опал може свідчити про недосиченість кремнеземом залишкових розплавів та флюїдів, із яких формувалися ці міаролоподібні утворення. А кристалізація стронціаніту, REE-фторкарбонатів та бурбанкіту (а не кальциту) пояснюється насиченістю цих флюїдів Sr, REE і Na, та, можливо, порівняно невисоким вмістом CO<sub>2</sub> у флюїді.

Як відомо, агпаїтові фельдшпатоїдні сієніти, до яких належать маліньїти (коефіцієнт агпаїтності 1,14–1,17) та ювіти Покрово-Кіріївського масиву, утримують воду та інші леткі компоненти, які часто реалізуються в ультраагпаїтових фельдшпатоїдних пегматитах. В останніх кристалізуються такі розчинні у воді мінерали, як сода, натрієві фосфати, вільйоміт (NaF) тощо, як це характерно для Хібінського [9], Ловозерського та Ілімаусацького агпаїтових масивів. Мікрміароли в маліньїтах Покрово-Кіріївського масиву можна вважати аналогами таких ультраагпаїтових пегматитів. Подібність досліджуваних маліньїтів та ювітів і лужних порід Хібінського масиву проявляється у відмічених вище мінералогічних і текстурно-структурних особливостях, а також у хімізмі порівнювальних порід. Так, наприклад, маліньїти Покрово-Кіріївського масиву за пойкилітовою структурою практично аналогічні рихсчоритам Хібінського масиву. Як вважають деякі дослідники [4], для лужних агпаїтових порід гідротермальні процеси загалом не характерні через вказані вище

причини (утримування води та інших летких компонентів до повної завершеності кристалізації) їхніх розплавів. Від лужного розплаву фонолітового або нефелінітового складу (останній подібний до маліньїтів) можуть відділятися карбонатити як ліквати. Проте кальцит в мікрозондовим аналізом не діагностовано. Разом з тим, в околицях Покрово-Кіріївського масиву було описано ефузивні карбонатити [11], а також відмічалася інтенсивна карбонатизація інтрузивних порід цього масиву. Не виключено, що під час більш детальних досліджень та надходження нових кернових матеріалів у цьому районі будуть зроблені нові знахідки типових карбонатитів і пов'язаних з ними рідкіснометалевих мінералів.

Цікаво, що згадувані вище мікрміароли характерні для гетценіту, мінералу, багатому на фтор та рідкісні метали. Кристали цього мінералу, згідно з результатами проведених мікрозондових досліджень, ділянками часто змінюються (гідратуються?), що, можливо, безпосередньо пов'язано з утворенням мікрміарол з рідкіснометалевою мінералізацією на пізньомагматичному етапі формування маліньїтів.

Отже, мінерали рідкісних металів у маліньїтах кристалізуються протягом всього процесу формування породи — від ранньо- до пізньомагматичного і, можливо, завершального постмагматичного етапів. Залежно від температури і флюїдного режиму утворюються різноманітні МРМ, частину з яких вдалося проаналізувати і коротко описати в даній статті. Автори вважають, що в лужних породах Покрово-Кіріївського та й інших масивів України буде знайдено нові мінеральні види, особливо мінерали рідкісних металів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Вальтер А.А., Еременко Г.К., Стрёмовский А.М. О кальциевом ринкитизе из щелочных пород Украины // Докл. АН СССР. — 1963. — 150, № 3. — С. 639–641.
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. 907–923.
3. Еременко Г.К., Вальтер А.А. Акцессорные минералы стронция из щелочных пород Покрово-Киреевского массива (Приазовье) // Природные и трудовые ресурсы Левобережной Украины и их использование : Тез. докл. Третьей Межвед. науч. конф. (Харьк. гос. ун-т). — Харьков, 1967. — С. 67–68.
4. Когарко Л.Н. Проблема генезиса агпаитовых магм. — М. : Наука, 1977. — 294 с.
5. Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Шарыгин В.В., Дубина О.В. Мінерали лужних порід України // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2012. — 9. — С. 7–34.
6. Кривдик С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневецький О.А., Канунікова Л.І. Мінералого-петрологічні особливості маліньїтів Покрово-Кіріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн. — 2016. — 38, № 2. — С. 52–71.
7. Кривдик С.Г., Шарыгин В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Слюди Покрово-Кіріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Геохімія та рудоутворення. — 2016. — Вип. 37. — С. 3–14.

8. Литвин А.Л., Егорова Л.Н., Кульчицкая А.А., Мельников В.С., Шаркин О.П. Богатый стронцием бербанкит из нефелиновых сиенитов Приазовья // Минерал. журн. — 1998. — 20, № 2. — С. 12—18.
9. *Минералогия Хибинского массива (минералы)* / Е.Е. Костылева-Лабунцева, Б.Е. Борутский, М.Н. Соколова, З.В. Шлюкова, М.Д. Дорфман, О.Б. Дудкин, Л.В. Козырева ; Отв. ред. Ф.Н. Чухров. — М. : Наука, 1978. — Т. 2. — 586 с.
10. Хомяков А.П., Куликова И.М., Расцветова Р.К. Фторкафит  $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$  — новый минерал со структурным мотивом апатита // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1997. — Ч. 126, вып. 3. — С. 87—97.
11. Шраменко И.Ф., Стадник В.А., Осадчий В.К. Геохимия карбонатитов Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1992. — 212 с.

Надійшла 27.09.2016

#### REFERENCES

1. Valter, A.A., Eremenko, G.K. and Stremovskiy, A.M. (1963), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 150, No 3, RU, pp. 639-641.
2. Dubyna, A.V., Kryvdik, S.G. and Sharygin, V.V. (2014), *Geochemistry*, No 10, Moscow, RU, pp. 907-923.
3. Eremenko, G.K. and Valter, A.A. (1967), *Tez. dokl. Tretye Mezhd. nauch. konf., Khar'kovskiy Gos. Univ.*, Khar'kov, UA, pp. 67-68.
4. Kogarko, L.N. (1977), *Problema henezisa agpaitovykh magm*, Nauka, Moscow, RU, 294 pp.
5. Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Sharygin, V.V. and Dubyna, O.V. (2012), *Zap. Ukr. Mineral. tov.*, Vol. 9, Kyiv, UA, pp. 7-34.
6. Kryvdik, S.G., Gatsenko, V.O., Lunev, E.S., Vyshnevskiy, O.A. and Kanunikova, L.I. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No 2, Kyiv, UA, pp. 52-71.
7. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Gatsenko, V.O. and Lunev, E.S. (2016). *Geokhimiya i rudoobrazovanie*, Is. 37, Kyiv, UA, pp. 3-14.
8. litvin, A.L., Egorova, L.N., Kulchytska, H.O., Melnikov, V.S. and Sharkin, O.P. (1998), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 20, No 2, Kyiv, UA, pp. 12-18.
9. Kostyleva-Labuntseva, E.E., Borutskiy, B.E., Sokolova, M.N., Shlyukova, Z.V., Dorfman, M.D., Dudkin, O.B. and Kozyreva, L.V. (1978), *Mineralogiya Khibinskogo massiva (mineraly)*, Vol. 2, in Chuhrov, F.N. (ed.), Nauka, Moscow, RU, 586 p.
10. Khomyakov, A.P., Kulikova, I.M. and Rastsvetaeva, R.K. (1997), *Zap. Vsesoyuz. Mineral. ob-va*, Ch. 126, Vyp. 3, Leningrad, RU, pp. 87-97.
11. Shramenko, I.F., Stadnik, V.A. and Osadchiy, V.K. (1992), *Geokhimiya karbonatitov Ukrainського shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 212 p.

Received 27.09.2016

В.В. Шарыгин<sup>1, 2</sup>, С.Г. Кривдик<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Федер. гос. бюджет. учреждение науки  
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН  
630090, г. Новосибирск, Российская Федерация, пр-т Акад. Коптюга, 3

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

<sup>3</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеново НАН Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: kryvdik@ukr.net

#### МИНЕРАЛЫ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАЛИНЬИТАХ ПОКРОВО-КИРЕЕВСКОГО МАССИВА (УКРАИНА) И ИХ ПЕТРОГЕНЕЗИС

Минералы (породообразующие и аксессуарные) малиньитов Покрово-Киреевского массива до настоящего времени оставались слабо изученными из-за их мелких размеров и сложных взаимоотношений. Впервые с помощью микронзондового анализа выявлены и проанализированы такие минералы редких металлов (Sr, Ba, REE, Nb, Zr), как Sr-апатит, Са-стронцианит, бурбанкит-(Sr), бастнезит-(La), бастнезит-(Ce), фторбритолит, REE-ниобититанаты группы эшинита, пироклор, катаплеит. Большинство этих минералов кристаллизуются на позднемагматическом этапе формирования малиньитов и приурочены к мелким миаролоподобным выделениям, сложным, кроме отмеченных редкометалльных минералов, цеолитами, флюоритом, высокожелезистыми слюдами (аннит), поздним нефелином и калишпатом. Обычно эти миаролоподобные выделения наблюдаются в гетцените. В то же время Sr-апатит (14—21 % SrO) является первичным минералом малиньитов, чаще всего в виде мелких



кристалликов, включенных во всех породообразующих минералах малиньитов (нефелине, калишпате, пироксене, биотите, амфиболе, гетцените, титаните). Иногда встречаются его более крупные (до 0,3 мм) кристаллы. Значительная часть редких элементов изоморфно входит в породообразующие и акцессорные минералы малиньитов (Ba — в калишпат и биотит, Sr, REE, Zr, Nb — в гетценит, REE, Zr, Nb — в титанит, Sr, REE — в апатит).

*Ключевые слова:* малиньит, Sr-apatит, бастнезит, бурбанкит, стронцианит, REE-ниоботитанаты, пироклор, катаплеит.

V.V. Sharygin<sup>1,2</sup>, S.G. Kryvdik<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of RAS  
3, Acad. Koptyug Av., Novosibirsk, Russia, 630090

<sup>2</sup> Novosibirsk State University  
1, Pirogova Str., Novosibirsk-90, Russia, 630090  
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

<sup>3</sup> M.P. Semenenko Institute Geochemistry, Mineralogy  
and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680  
E-mail: kryvdik@ukr.net

TRACE-ELEMENT MINERALS IN MALIGNITES  
FROM THE POKROVO-KYRIYIVO MASSIF (UKRAINE)  
AND THEIR PETROGENESIS

Rock-forming, minor and accessory minerals from malignites of the Pokrovo-Kyriyivo alkaline massif were previously poorly studied due to their minute sizes and very complex intergrowths. Microprobe and scanning microscopic investigations allowed analyzing and identifying the minerals of trace-elements (Sr, Ba, REE, Nb and Zr) from these rocks. They are Sr-rich fluorapatite, Ca-rich strontianite, Sr-rich burbankite, bastnaesite-(La) and -(Ce), fluorbritholite-(Ce), REE-containing niobotitanates of the aeschynite group, pyrochlore and catapleite. Most of them are late magmatic in the rocks and confined to small miarole-like isolations, which also contain zeolites, fluorite, Fe-rich micas (annite), K-feldspar and late nepheline. Such isolations (inclusions) commonly occur in götzenite and its alteration products. In contrast Sr-rich fluorapatite (maybe fluorcaphite, 14–21 wt. % SrO) is a primary mineral in malignites and usually occurs as crystal inclusions in main rock-forming minerals (nepheline, K-feldspar, clinopyroxene, amphibole, annite, götzenite, titanite). Sometimes it forms large euhedral crystals (up to 0.3 mm) and is observed in association with fluorapatite. In general, mineral assemblage in malignites indicates a tendency toward peralkaline compositions. The abundance of carbonates (REE-fluorcarbonates, strontianite, burbankite) is also evidenced about by a possible link with carbonatites. The mineralogy of malignites shows strong enrichment in Sr; this element is main or common constituent in such minerals as fluorapatite — Sr-rich fluorapatite, burbankite, strontianite and götzenite. Other trace elements are also incorporated into the main and accessory minerals: REE, Zr and Nb — into götzenite, titanite and niobotitanates; REE — into the apatite-superfgroup minerals, fluorcarbonates, burbankite and niobotitanates.

*Keywords:* malignite, Sr-apatite, bastnaesite, burbankite, strontianite, REE-niobotitanates, pyrochlore, catapleite.