

УДК 549 : 552.331 (477.6/.7)

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Моргун В.Г., Кравченко Г.Л., Дубина О.В.

## МІНЕРАЛИ РІДКІСНИХ ЗЕМЕЛЬ У ЛУЖНИХ МЕТАСОМАТИТАХ СХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я

*Розглянуті особливості рідкісноземельної мінералізації багатьох проявів лужних метасоматитів Східного Приазов'я, які вважаються фенітами та генетично пов'язані з породами карбонатитового комплексу. Отримані дані свідчать, що мінералізація цих порід є досить різноманітною. Серед рідкісноземельних карбонатів переважають церієві різновиди (паризит-(Ce), бастнезит-(Ce), синхізит-(Ce)), рідше трапляються рідкісноземельні карбонати групи кордиліту (баянобіт-(Ce)?), а також рідкісноземельні силікати (фторбритоліт-(Ce), аланит-(Ce)) та фосфати (монацит і REE-апатит). Серед ітрієвих мінералів діагностовані Y-ніобат, подібний до ешніту-(Y), Y-цирконоліт, а також Y-(Nb,Ti)-оксид, фергусоніт-(Y) і ксенотім-(Y).*

**Вступ.** Лужні метасоматити Східного Приазов'я згадувались ще в першій половині минулого століття, проте частіше вони розглядались як сієніти. Найбільш відомими ці метасоматити стали після відкриття рідкісноземельного Петрівсько-Гнутівського родовища [9, 10] та виходу монографії М.О.Єлісеєва зі співавторами [1]. В останній роботі вони названі фенітами без докладного тлумачення цього терміну. Лише після відкриття карбонатитових жил з екзоконтактовими фенітами, подібними або аналогічними до лужних метасоматитів інших ділянок Східного Приазов'я (рис. 1), їх упевнено почали називати фенітами [4]. Загальний огляд та висновки про формаційну належність цих метасоматитів до фенітів був наведений у статтях [2, 3, 5]. Є.Я.Марченко та ін. [11] також розглядали ці метасоматити як типові екзоконтактові феніти карбонатитової дайки (за останню приймали паризит-флюорит-кальцитову жилу згадуваного Петрівсько-Гнутівського родовища).

**Актуальність.** Оцінка перспектив пошуків у Приазов'ї багатих руд рідкісних земель, по-

дібних до таких відпрацьованого невеликого Петрівсько-Гнутівського родовища або унікальних родовищ Баян-Обо (Китай) та Маунтин-Пас (США), робить дослідження лужних метасоматитів цього регіону актуальними як у практичному, так і в теоретичному (мінералогічному) аспектах.

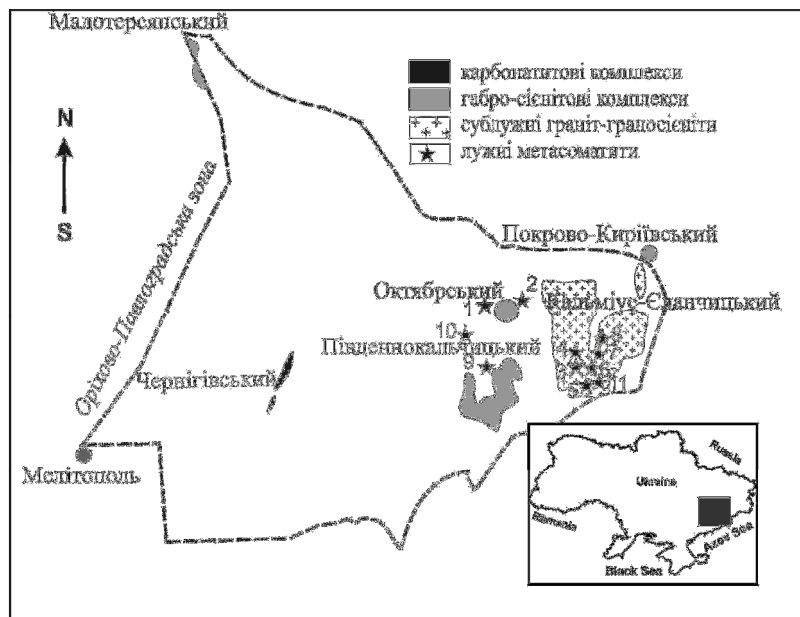
**Методика досліджень.** Зразки порід відбирались із корінних відслонень лужних метасоматитів Приазов'я. Якісна ідентифікація рідкісноземельних мінералів проводилась за допомогою скануючого мікроскопа TESCAN MIRA 3MLU в Інституті геології і мінералогії ім. В.С.Соболева Сибірського відділення РАН (ІГМ СВ РАН), Новосибірськ, при 1-2 нА і 20 кВ, час набору енерго-дисперсійного спектру 20-40 секунд. Для аналізу підбирались кристали розміром понад 10 мкм.

**Мета роботи.** Прецизійні мінералогічні дослідження рідкісноземельних мінералів лужних метасоматитів Східного Приазов'я.

**Отримані результати.** За результатами згаданих попередніх дослідників, були відомі два головні мінерали рідкісних земель у луж-

них метасоматитах – паризит-(Ce) (Петрівсько-Гнутівське, Покрово-Киріївське родовища)

та бастнезит-(Ce) (відзначався як акцесорний мінерал усіх проявів).



**Рис. 1.** Схема розташування лужних метасоматитів у Східному Приазов'ї.

Цифри на схемі (прояви лужних метасоматитів): 1 – Хлібодарівський масив; 2 – Дмитрівський кар'єр; 3 – балка Чернеча (село Орлівське); 4 – балка Вербова; 5 – Петрівсько-Гнутівське родовище; 6 – балка Калмицька; 7 – село Каплани; 8 – село Миколаївка; 9 – балка Тунікова; 10 – балка Валі-Тарама; 11 – село Набережне.

Останні мікрозондові дослідження авторів цього повідомлення показали, що мінералогія рідкісних земель лужних метасоматитів значно складніша. Виявлені нові прояви лужних метасоматитів з рідкісноземельною мінералізацією (села Каплани, Набережне, балка Тунікова), а серед мінералів REE діагностовані, крім відомих раніше паризиту-(Ce) та бастнезиту-(Ce), фторкарбонати (синхізит-(Ce), кордиліт-(Ce) та подібний до рентгеніту-(Ce) мінерал), а також церіаніт-(Ce), монацит-(Ce), фторбритоліт-(Ce), рідкісноземельні апатит та титаніт. До того ж мінерал, який раніше вважався паризитом (Петрівсько-Гнутівське родовище), виявився агрегатом субграфічного проростання паризиту, бастнезиту та синхізиту (рис. 2).

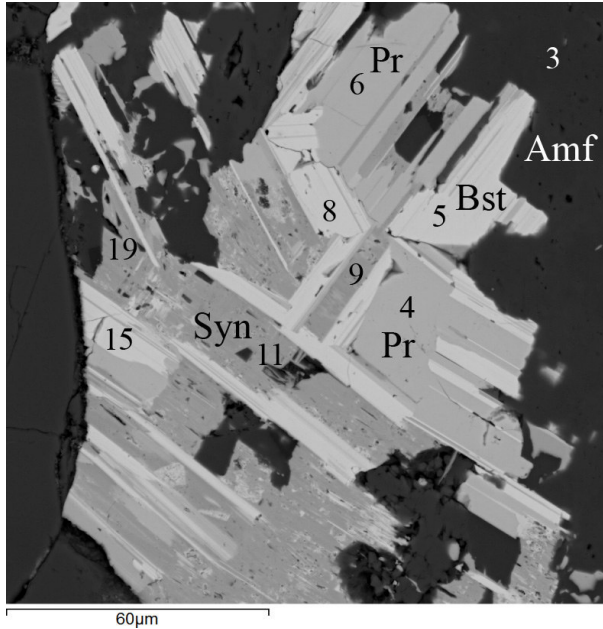
На ранніх стадіях формування апогранітоїдних фенітів (коли ще зберігаються реліктовий плагіоклаз і біотит вихідних порід) утворюються також аланіт-(Ce) та рідкісноземельний епідот, які в більш лужних (з егірином та арфведсонітом) різновидах фенітів не кристалізуються (аланіт як глиноземний мінерал не може утворитись у перенасичених лугами породах). Недавно відкрите Анадольське (Тавлівське)

родовище рідкісних земель, де головним рудним мінералом є аланіт-(Ce), нами не розглядається, оскільки лужні мінерали в породах цього родовища не виявлені.

Сьогодні відомо два головні райони поширення лужних метасоматитів: 1) південна частина долини ріки Кальміус з її балками-притоками, де розташоване Петрівсько-Гнутівське родовище рідкісних земель; 2) околиці Октябрського лужного масиву (села Дмитрівка, Шевченко, Хлібодарівка) та прояви по бортах балки Валі-Тарама й балок-притоків від села Лазарівка на півночі та південніше села Краснівка (балка Тунікова) (рис. 1). Можливо, лужні метасоматити значно більш поширені й займають вододільну територію (розорану та задерновану) між названими двома районами.

Лужні метасоматити частіше утворювались по різних гранітоїдах (граніти, граносієніти, ендербіти), рідше трапляються апокарцитові феніти (балка Тунікова) [5, 8]. Породоутворювальні мінерали лужних метасоматитів, вміст яких змінюється в широких межах, представлені мікрокліном, альбітом, егірином, лужними амфіболами серії рибекіт-арфведсоніт. Локально (село Дмитрівка, балка Тунікова) по

альбіт-мікроклінових метасоматитах утворювались так звані апофенітові альбітити, в яких можуть бути присутніми мінерали серії астрофіліт-куплетський.



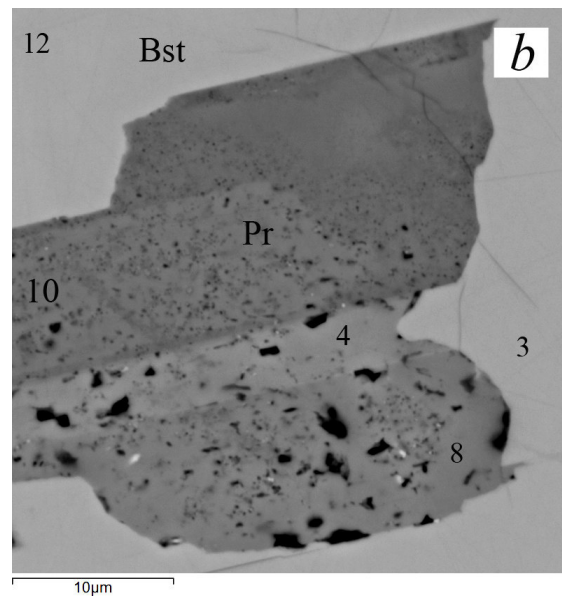
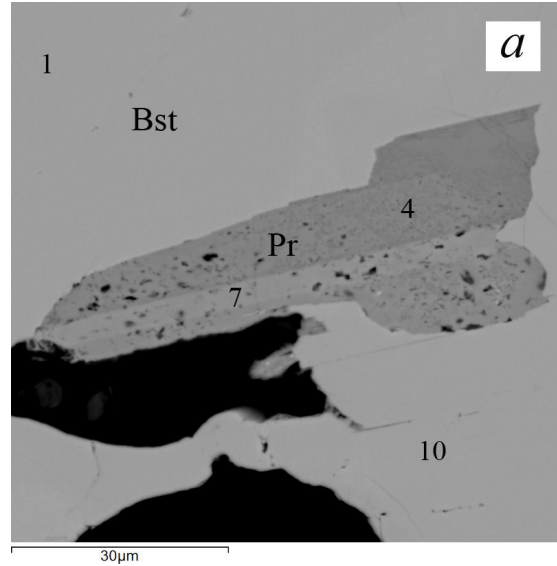
**Рис. 2.** Субграфічне проростання бастнезиту-(Ce) (Bst), паразиту-(Ce) (Pr) і синхізиту-(Ce) (Syn) в метасоматиті з обрамлення Петрівсько-Гнутівської жили (BSE фото).

Цифрами на рисунках позначені точки, для яких виконувалися аналізи; вони відповідають номерам аналізів у табл. 1.

Проте в цих альбітитах дещо менший вміст рідкісноземельних мінералів, натомість підвищена кількість циркону, мінералів групи пірохлору, ешиніту, ферміту, інколи інших ніобатів, а також деяких досить рідкісних акцесорних мінералів Ti, Zr, Ba, Mn, Y (Y-цирконоліту, пероїту, цзиньшаоцзяніту, хайтманіту, бафертиситу, пірофаніту) [14, 15].

В матеріалі деяких проб з Петрівсько-Гнутівського родовища спостерігалось субграфічне проростання трьох фторкарбонатів – бастнезиту, паразиту та синхізиту (рис. 2). Ці проростання можна трактувати як структури розпаду твердих розчинів або ж, як вважає один з авторів цього повідомлення (В.В.Шаригін), послідовність кристалізації цих

мінералів обумовлена зміною режиму (фугитивності) CO<sub>2</sub> і F в флюїді. Проростання бастнезиту-паразиту та синхізиту, а також бастнезиту та паразиту спостерігається і в метасоматитах ділянки села Каплани (рис. 3).



**Рис. 3.** а – зростання бастнезиту-(Ce) (Bst) і паразиту-(Ce) (Pr) в метасоматитах ділянки села Каплани; б – збільшений фрагмент рисунку а (BSE фото).

Паразит варіює за хімічним складом.

Мінерали рідкісних земель у лужних метасоматитах Східного Приазов'я

Таблиця 1.

Хімічний склад (мас.%) рідкісноземельних мінералів з лужних метасоматитів Східного Приазов'я

№№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Фото	2									3a				3b				5				6		
№ аналізу	3	4	6	5	15	8	9	11	19	1	10	4	7	3	12	4	8	10	1	2	4	5	1	2
Мінерали	Cal	Pr		Bst		Syn			Bst		Pr		Bst		Pr		Brit		Bst		Brit			
SiO <sub>2</sub>																			20,64	20,54		1,22	21,59	22,96
TiO <sub>2</sub>																								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																							0,74	0,55
FeO							0,46	0,33														1,47	2,62	2,82
MnO																			2,51	2,56				
MgO																								
CaO	53,63	9,42	9,49	0,32	0,25	0,38	17,74	16,01	15,94			8,56	5,61	0,15		5,76	7,29	8,33	5,68	5,69	4,70	5,09	5,88	7,05
SrO			0,47			0,52																		
Na <sub>2</sub> O																			0,59	0,78				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>																			1,28	1,33		1,03		
F		7,28	7,16	8,06	8,55	8,73	5,53	6,04	5,13	8,64	8,98	6,77	6,72	8,89	8,39	7,69	5,91	7,07	3,01	3,67	9,94	8,65	1,67	1,45
ThO <sub>2</sub>															0,53						1,00	1,32	0,79	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0,79						0,81							2,53	2,34	2,37	2,12		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18,79	16,68	23,17	25,87	23,22	8,96	10,93	10,38	22,65	21,30	17,40	19,90	22,47	22,40	16,52	19,01	17,17	11,70	11,42	10,98	11,80	17,50	16,35
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30,71	30,82	37,95	36,32	36,17	24,35	25,89	26,40	38,34	36,98	31,57	33,65	36,81	37,45	34,18	33,05	30,45	29,08	28,83	31,46	30,72	30,61	29,74
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,39	2,87	2,81	2,05	2,31	2,94	2,81	3,10	3,85	3,19	3,41	2,81	2,87	2,81	3,36	3,04	2,35	4,03	3,64	3,87	4,38	2,35	2,60
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6,17	7,80	7,87	6,58	7,47	9,46	8,71	9,11	9,52	10,14	9,27	9,14	10,15	9,41	10,35	9,40	9,09	13,12	12,38	13,82	14,23	7,86	8,38
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							0,77						0,75						2,15	2,27	2,27	1,82		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																			1,94	1,43	1,97	1,74		
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																			1,73	1,71	1,41	1,15		
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		58,06	58,17	71,80	70,82	69,17	45,71	49,11	48,99	74,36	71,61	61,65	66,25	72,30	72,07	64,41	64,50	59,06	63,75	61,68	65,78	65,84	58,32	57,07
<b>Загалом</b>	<b>54,77</b>	<b>74,75</b>	<b>75,28</b>	<b>80,19</b>	<b>79,62</b>	<b>78,79</b>	<b>69,77</b>	<b>71,61</b>	<b>70,39</b>	<b>82,99</b>	<b>80,59</b>	<b>77,79</b>	<b>78,59</b>	<b>81,34</b>	<b>80,99</b>	<b>77,86</b>	<b>77,71</b>	<b>74,46</b>	<b>99,99</b>	<b>99,58</b>	<b>84,13</b>	<b>86,2</b>	<b>90,81</b>	<b>91,88</b>

Продовження таблиці 1.

№№	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Фото	6						7									8						4	
№ аналізу	20	8	15	30	4	12	1	2	4	5	6	9	10	14	15	1	2	4	6	9	10		
Мінерали	Brit	Bst			Aeg		Aeg	Ap															Crd
SiO <sub>2</sub>	21,18				50,96	50,85	51,99	0,88	0,60	1,07	0,68		1,16	0,83	0,51	1,28	0,36	0,45	0,47	0,41	0,41		
TiO <sub>2</sub>					0,62	0,82	0,33																
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79				1,27	1,04	0,91																
FeO	2,55				28,21	27,66	30,21	0,50	0,40	0,36				0,84									
MgO					0,30	0,33																	
CaO	5,60				0,17	0,28	0,42	53,67	46,05	54,41	46,28	45,09	54,15	53,69	45,98	52,62	46,47	48,87	48,41	48,97	50,30	2,63	2,70
SrO								1,23	1,14	1,21	1,48	1,18	0,61	1,17	1,36	1,04	1,84	1,75	1,75	1,96	1,74	2,61	1,96
BaO																						20,96	20,73
Na <sub>2</sub> O					13,40	13,06	12,78		1,68		1,42	1,44			1,47		1,27	1,02	1,02	0,96	0,55	1,37	1,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								41,93	38,38	40,88	38,52	37,03	40,31	41,45	38,06	40,95	39,30	40,47	40,67	40,49	40,81		
F	2,37	8,76	8,52	8,59				3,84	3,60	4,09	4,02	4,05	4,03	3,83	4,02	4,05	4,01	3,91	4,05	4,07	4,27	2,72	2,86
ThO <sub>2</sub>		0,55		0,60																			
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,81	19,35	21,74	20,61					0,96		0,73	1,14			1,11	0,67	1,27	1,09	0,93	0,59	0,74	13,62	13,44
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,62	34,95	36,26	35,26					3,20		2,80	3,92			3,54	1,11	3,56	2,16	2,48	2,07	1,35	22,44	22,84
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,69	2,91	2,22	3,60													0,63			0,51		1,57	1,43
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,58	10,23	8,74	9,38					2,30		2,23	2,06			2,04	0,49	1,62	0,96	1,17	0,98	0,90	5,23	5,44
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,70	67,44	68,96	69,58					6,46		5,76	7,12			6,69	2,27	7,08	4,21	4,58	4,15	2,99	42,86	43,15
<b>Загалом</b>	<b>94,18</b>	<b>76,75</b>	<b>77,49</b>	<b>78,77</b> <sup>1</sup>	<b>94,92</b>	<b>94,04</b>	<b>96,63</b>	<b>102,05</b>	<b>98,31</b>	<b>102,01</b>	<b>98,15</b>	<b>95,92</b>	<b>100,58</b> <sup>2</sup>	<b>101,82</b>	<b>97,50</b>	<b>102,22</b>	<b>100,33</b>	<b>100,68</b>	<b>100,96</b>	<b>101,01</b>	<b>101,06</b>	<b>73,15</b>	<b>72,87</b>

<sup>1</sup> – в показник загального вмісту входить 0,73 мас.% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>2</sup> – в показник загального вмісту входить 0,32 мас.% SO<sub>3</sub>.

*Мінерали:* Cal – кальцит; Aeg – егірин; Brit – фторбритоліт-(Ce); Bst – бастнезит-(Ce); Pr – паразит-(Ce); Syn – синхізит-(Ce); Ap – фторапатит; Crd – REE-карбонат групи корділіту.

Відзначимо, що наведені раніше [9, 10, 11] хімічні аналізи паразитів Петрівсько-Гнутівського родовища відображають, очевидно, склад агрегатів зростання названих трьох рідкісноземельних фторкарбонатів.

Головними рідкісноземельними мінералами лужних метасоматитів є бастнезит-(Ce)  $(\text{Ce, La})(\text{CO}_3)\text{F}$  і паразит-(Ce)  $\text{Ca}(\text{Ce, La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ , які спостерігаються практично у всіх проявах досліджених лужних метасоматитів. Схоже на те, що частіше спостерігається бастнезит, хоч асоціація цих двох мінералів нерідко виявляється в одних і тих же зразках, а для Петрівсько-Гнутівського родовища та для ділянки села Каплани (ріка Кальміус) проаналізовані чотири рідкісноземельні фторкарбонати: паразит-(Ce), бастнезит-(Ce), синхізит-(Ce)  $(\text{Ca}(\text{Ce, La})(\text{CO}_2)_2\text{F})$  та, можливо, рентгеніт-(Ce)  $(\text{Ca}_2\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3)$ ; для ділянки балки Чернеча – три: бастнезит-(Ce), паразит-(Ce) та мінерали групи кордиліту типу баянобіту-(Ce)  $(\text{NaBaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F})$ .

За даними мікрозондових аналізів, вміст CaO (мас.%) в складі бастнезиту становить 0,3-0,4; паразиту 6,2-9,5, синхізиту 16,0-17,7, а вміст  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , відповідно, становить 34-38; 30-33 і 26-26. Було висловлено припущення про можливість проміжних за складом мінералів між паразитом і бастнезитом [6].

Подібні результати ми отримали за даними хімічного аналізу концентрату рідкісноземельного карбонату (приймався як бастнезит-(Ce)) та мікрозондових досліджень зразків порід ділянки села Каплани. В першому випадку в складі концентрату були визначені такі головні компоненти (мас.%):  $\text{REE}_2\text{O}_3$  64,35; CaO 6,80, F 5,75, а в окремих фазах для бастнезиту: CaO 0-0,15;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  36,4-36,6; F 8,3-8,7; для паразиту: CaO 7,6-8,3;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  29,8-30,4; F 6,6-6,8 (загальний вміст  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  в складі цих мінералів близький до такого  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ).

В складі мінералу групи кордиліту (рис. 4, табл. 1) вміст (мас.%)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  становить 23-24 (приблизно стільки ж  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_3$ ); BaO 20,5-21,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,4-1,5, а в окремих кристалах до 2,0-2,9, що дозволяє віднести цей мінерал до власне кордиліту-(Ce) (Гренландія) або, ймовірно, до баянобіту-(Ce) (Баян-Обо) [13].

Інші мінерали рідкісних земель церієвої підгрупи – монацит, фторбритоліт, церіаніт, аланіт, титаніт, апатит, торит – мають підпорядковане значення і мають тільки мінералогічний інтерес. Монацит спостерігався в апокварцитових фенітах балки Тунікова, де він може бути успадкованим від первинних кварцових пісків як алювіальний мінерал [8].

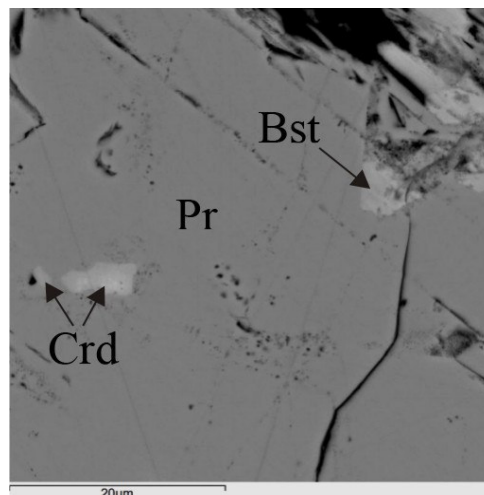
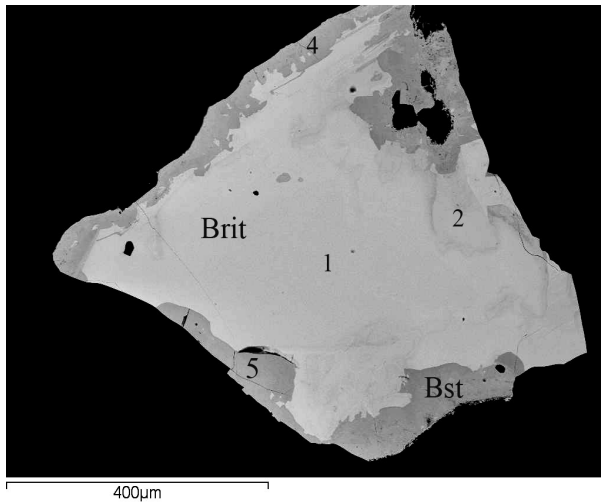


Рис. 4. Включення REE-карбонату групи кордиліту (Crd) в паразиті (Pr), ділянка балки Чернеча.

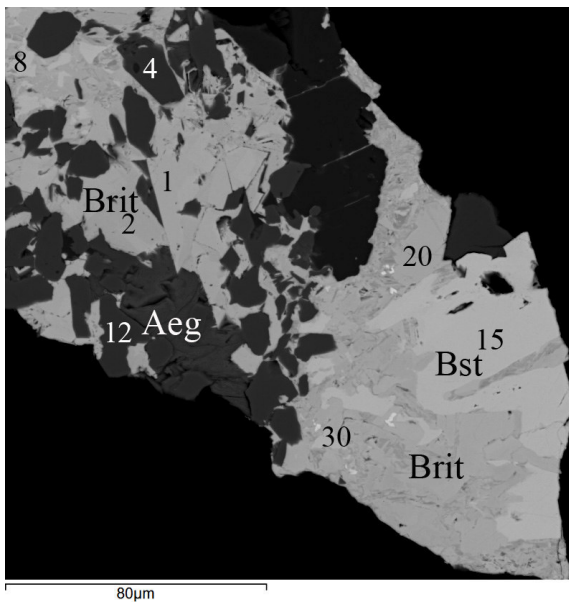
Зрідка монацит фіксувався під час мікрозондових досліджень в апогранітоїдних фенітах та альбітитах села Дмитрівка та в породах ділянки села Каплани. Частіше це майже стехіометричний монацит-(Ce), хоча в апокварцитових фенітах балки Тунікова монацит містить 6-8 мас.% CaO, тобто може належати до чераліту-(Ce).

Фторбритоліт-(Ce) виявлений у фенітах сіл Дмитрівка та Каплани (рис. 5, 6). Зазвичай, рідкісні землі в складі цих бритолітів представлені церієвою підгрупою, хоча в бритоліті з фенітів села Дмитрівка дещо підвищений вміст  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (до 2,5 мас.%).

Цікавим виявився фторapatит з фенітів ділянки села Каплани. Мінерал зональний, від центру до периферії його кристалів збільшується вміст церієвих земель (до 3,9 мас.%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  і понад 7,0%  $\text{REE}_2\text{O}_3$ ), натрію (до 1,9%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) та стронцію (до 1,5-2,0% SrO) (рис. 7, 8).



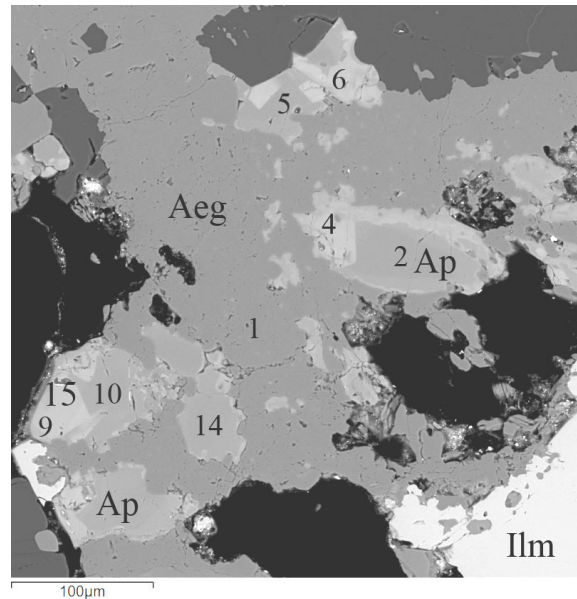
**Рис. 5.** Кристал фторбритоліту-(Ce) (Brit) із облямівкою бастнезиту-(Ce) (Bst) з феніту села Дмитрівка (BSE фото).



**Рис. 6.** Складне зростання фторбритоліту-(Ce) (Brit), бастнезиту-(Ce) (Bst) і егірину (Aeg) з фенітів ділянки села Каплани (BSE фото).

Для мінералу характерна беловітова схема ізоморфізму  $Na + REE \rightarrow 2Ca$  (рис. 9). Апатит такого хімічного складу був виявлений у бефорситах Чернігівського та агпайтових фонолітах

Октябрського масивів. Проте в багатому  $Na_2O$  і  $REE_2O_3$  апатиті Октябрського масиву фіксується низький вміст SrO (0,1-0,4%).



**Рис. 7.** Зональні кристали фторапатиту (Ap) в асоціації з егірином (Aeg); ділянка села Каплани (BSE фото).



**Рис. 8.** Складна осциляторна зональність кристалу фторапатиту; ділянка села Каплани (BSE фото).

Відзначимо, що апатит є досить рідкісним

мінералом у складі фенітів Східного Приазов'я. Крім ділянки села Каплани, в підвищеній кількості фторапатит присутній в екзоконтактових фенітах (навколо карбонатитових жил) Хлібодарівського кар'єру [3, 5]. Можливо, наявність підвищеної кількості фторапатиту в складі фенітів пов'язана з близькістю карбонатитових тіл, які спричинили фенітизацію. На значній відстані від них у фенітах, очевидно, фіксується переважно успадкований від заміщуваних порід апатит, який, імовірно, перекристалізовувався та збагачувався легкими рідкісними землями та Sr.

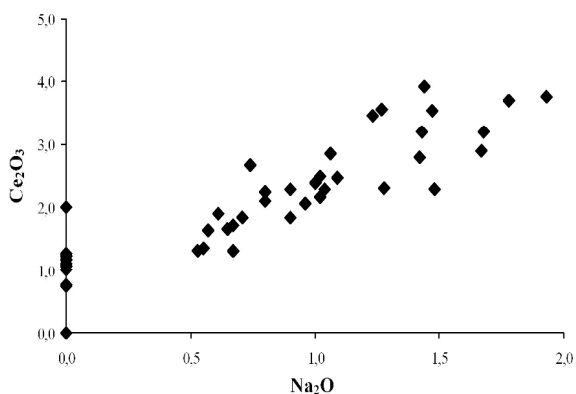


Рис. 9. Беловітова схема ізоморфізму фторапатитів ділянки села Каплани.

Подібні особливості хімічного складу (збагачення REE та Na, а також Nb) характерні також для титанітів з фенітів. У складі титаніту з апокварцитових фенітів балки Туникова мікрозондовим аналізом виявлено до 3,5 мас.% Na<sub>2</sub>O; 2,8% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та 3,5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Проте слід зазначити, що в складі титаніту вміст Y завжди становить значну частку від загального вмісту REE. Такий титаніт з високим вмістом Na<sub>2</sub>O і Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подібний до натротитаніту [17], хоча попередньо отримані дані свідчать, що титаніт з метасоматитів і лужних порід Приазов'я потребує подальших досліджень.

У фенітах Східного Приазов'я під час мікрозондових досліджень зрідка фіксуються акцесорні мінерали, в складі яких вміст Y перевищує вміст LREE. Ці мінерали мають підпорядковане значення, але цікаві в мінералогічному відношенні. Декілька таких мінералів

виявлені в апофенітових альбітитах Дмитрівського кар'єру – ніобат Y, подібний до ешиніту-(Y); (Y, REE, Ca)-(Nb, Fe)-силікат (ринкіт або сейдозерит ?); Y-(Nb, Ti)-оксид; Y-Ti-Zr-оксид (Y-цирконоліт); згадувався фергусоніт-(Y) [14, 15]; дуже рідко трапляється ксенотим-(Y), а в фенітах ділянки села Каплани був виявлений Ca-Ti-REE-Y-оксид. Ці мінерали потребують додаткових досліджень. Частково з наведеним хімічним аналізів вони розглядались раніше [14].

### Висновки

1. Серед досліджених мінералів переважають церієві різновиди (і такі, що в природі мають Y-аналог – паризит, бастнезит, фторбритоліт, синхізит), що характерно для карбонатитів і пов'язаних з ними лужних порід, метасоматитів (фенітів). Прямим свідченням належності до фенітів досліджених метасоматитів може бути їх наявність у екзоконтактах карбонатитових жил Хлібодарівського кар'єру. Структурні, текстурні, петрологічні та геохімічні, в тому числі ізоотопні характеристики фенітів Приазов'я наводились раніше [2, 3, 5, 12].

2. Хоча в Приазов'ї є інші типи родовищ рідкісних земель та інших рідкісних елементів (Zr, Nb) – Азовське, Анадольське, Мазурівське, Чернігівське, в цьому регіоні не виключається виявлення легко збагачуваних рідкісно-земельних руд (з бастнезитом і паризитом) типу Баян-Обо або Маунтин-Пас, як це припустилось нами раніше [7]. Зауважимо, що в лужних метасоматитах ділянок сіл Каплани, Набережне, балки Туникова вміст REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нерідко досягає 1,0-1,5% і їх мінералізація (переважно, бастнезит, паризит) подібна до такої багатих руд відпрацьованого Петрівсько-Гнутівського родовища в Приазов'ї та найбагатшого в світі родовища Баян-Обо, Китай. Щодо генезису руд останнього довгий час велась дискусія. Але протягом останніх років були виявлені дайки типових карбонатитів та карбонатитових туфів [16], які прямо свідчать про генетичний зв'язок цього родовища з карбонатитами. Є підстави сподіватись, що подібні руди будуть виявлені в Приазов'ї та інших регіонах Українського щита.



Робота виконана за фінансової підтримки проекту НАН України і СВ РАН (договір №07-06-12 «Лужні метасоматити Приазов'я і Прибайкалля та їх рудоносність»).

ЛІТЕРАТУРА

1. **Елисеєв Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П.** Протерозойские интрузивные комплексы Восточного Приазовья // Москва-Ленинград: Наука, 1965.– 204 с.

2. **Кривдік С.Г., Моргун В.Г.** Про формування належності лужних метасоматитів Східного Приазов'я // Геохімія та рудоутворення.– 2010.– № 8.– С. 16-24.

3. **Кривдік С.Г., Моргун В.Г.** Щелочные метасоматиты Приазовского и Ингулецкого мегаблоков Украинского щита (геология, петрография, геохимия) / Гірнична геологія, геомеханіка і маркшейдерія. Матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції // Збірник наукових праць Донецького національного технічного університету.– 2011.– №9, Ч. 2.– С. 216-238.

4. **Кривдік С.Г., Ткачук В.И.** Петрология щелочных пород Украинского щита // Киев: Наукова думка, 1990.– 407 с.

5. **Кривдік С.Г., Моргун В.Г., Дубина О.В.** Типи лужних метасоматитів Українського щита // Геохімія та рудоутворення.– 2012.– Вип. 31-32.– С. 4-11.

6. **Кривдік С.Г., Возняк Д.К., Шаригін В.В., Дубина О.В.** Мінерали лужних порід України // Записки Українського мінералогічного товариства.– 2012.– Т. 9.– С. 7-34.

7. **Кривдік С.Г., Пономаренко А.Н., Дубина А.В., Моргун В.Г.** Перспективы поисков месторождений редкоземельных элементов в Приазовье / Актуальные проблемы геологии, прогноза, поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых. Материалы Международной научно-практической конференции. Судак, 12-22 сентября 2013 г. // Судак, 2013.– С. 75-76.

8. **Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Моргун В.Г., Дубина О.В.** Апокварцитові феніти Східного Приазов'я (петрологія, мінералогія, металогеія) // Мінералогічний журнал.– 2013.– № 4.– С. 99-113.

9. **Кузьменко В.И.** Рідкісні землі в Петрівсь-

ко-Гнутівській флюорито-карбонатній жилі в Приазов'ї // Доповіді АН УРСР.– 1940.– №3.– С. 35-40.

10. **Кузьменко В.И.** Петровско-Гнутовское месторождение паразита (УССР) // Советская геология.– 1946.– № 12.– С. 49-61.

11. **Марченко Е.Я., Коньков Г.Г., Васенко В.И.** О карбонатитовой природе Петрово-Гнутовской флюоритово-карбонатной дайки Приазовья // Доклады АН УССР. Серия Б.– 1980.– № 1.– С. 24-27.

12. **Моргун В.Г.** Петрологія лужних метасоматитів Східного Придніпров'я (Український щит) / Автореферат дисертації .... кандидата геологічних наук // Київ, 2012.– 20 с.

13. **Семенов Е.И.** Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантаноидов и актиноидов) // Москва: ГЕОС, 2001.– 306 с.

14. **Шарыгин В.В.** Y-REE-доминантний мінерал групи цирконоліта із метасоматитов Дмитровки, Приазов'я, Український щит / Рудний потенціал щелочного, кимберлітового і карбонатитового магматизма. Труды 31 Международной конференции. Школа «Щелочной магматизм Земли» // Москва: ГЕОХИ РАН, 2014.– С. 89-90.

15. **Шарыгин В., Кривдік С.** Новые минералы в щелочных метасоматитах Дмитровки (Приазовье) / Мінералогія: сьогодні і майбуття. Матеріали XIII наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка // Київ, 2014.– С. 167-170.

16. **Le Bas M.J., Keller J., Tao K.J., et al.** Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner-Mongolia, China // Miner. and Petrol.– 1992.– V. 46.– P. 195-228.

17. **Stepanov A.V., Bekenova G.K., Levin V.L., Hawthorne F.C.** Natrotitanite, ideally  $(\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Ti}(\text{SiO}_4)\text{O}$ , a new mineral from the Verkhnee Espe deposit, Akjailyautas mountains, Eastern Kazakhstan district, Kazakhstan: description and crystal structure // Mineralogical Magazine.– 2012.– V. 76.– P. 37-44.

**КРИВДІК С.Г., ШАРИГІН В.В., МОРГУН В.Г., КРАВЧЕНКО Г.Л., ДУБИНА О.В. Мінерали рідкісних земель у лужних метасоматитах Східного Приазов'я.**

*Резюме.* Розглянуті в статті рідкісноземельні мінерали характерні для багатьох проявів лужних метасоматитів Східного Приазов'я. Метасоматити відносяться до фенітів, генетично пов'язаних з породами карбонатитового комплексу. Це підтверджується наявністю подібних лужних метасоматитів у екзоконтактах карбонатитових жил Хлібодарівського кар'єру. Виділяються апогранітоїдні (переважають) і апокварцитові феніти. Мінералізація цих порід різноманітна. Виявлені й проаналізовані мінерали рідкісних елементів (REE, Y, Zr, Nb, Li, Ba, Th). Найбільш поширеними є мінерали рідкісних земель, серед яких переважають церієві різновиди фторкарбонатів (паризит-(Ce), бастнезит-(Ce), синхизит-(Ce)). Рідше зустрічаються рідкісноземельні карбонати групи кордиліту (баянобіт-(Ce)?), а також рідкісноземельні силікати (фторбритоліт-(Ce), аланіт-(Ce)), фосфати (монацит-(Ce) і REE-апатит), Y-титаніт. Серед іттрієвих мінералів діагностовані Y-ніобат типу эшиніту-(Y), Y-цирконоліт, остаточно не діагностований Y-(Nb, Ti)-оксид, фергусоніт-(Y), дуже рідко присутній ксенотим-(Y). Виявлена беловітова схема ізоморфізму в рідкісноземельному апатиті: одночасне зростання концентрації  $REE_2O_3$  та  $Na_2O$ . Подібна схема ізоморфізму виявлена для титаніту: зі збільшенням вмісту  $Na_2O$  (до 3,5%) зростає кількість  $Y_2O_3$  (до 3,5%) і  $Nb_2O_5$  (до 2,8%), що подібно до ізоморфізму в натротитаніті. В апофенітових альбітитах Дмитрівського кар'єру виявлені в підвищеній кількості циркон, мінерали групи пірохлору, в тому числі Pb-пірохлор, эшиніт-(Y), (Y, REE, Ca)-(Nb, Fe)-силікат (ринкіт або сейдозерит?), Y-Ti-Zr-оксид (Y-цирконоліт), а також інші рідкісні мінерали. В зв'язку з лужними метасоматитами Східного Приазов'я можуть бути виявлені легко збагачувані рідкісноземельні руди, подібні до руд родовищ Баян-Обо або Маунтін-Пасс.

**Ключові слова:** Український щит, Приазовський мегаблок, лужні метасоматити, мінерали рідкісних земель.

**КРИВДИК С.Г., ШАРЫГИН В.В., МОРГУН В.Г., КРАВЧЕНКО Г.Л., ДУБИНА А.В. Минералы редких земель в щелочных метасоматитах Восточного Приазовья.**

*Резюме.* Рассмотренные в статье редкоземельные минералы характерны для многих проявлений щелочных метасоматитов Восточного Приазовья. Метасоматиты относятся к фенитам, генетически связанным с породами карбонатитового комплекса. Это подтверждается наличием подобных щелочных метасоматитов в экзоконтактах карбонатитовых жил Хлебодаровского карьера. Выделяются апогранитоидные (преобладают) и апокварцитовые фениты. Минерализация этих пород разнообразна. Выявлены и проанализированы минералы редких элементов (REE, Y, Zr, Nb, Li, Ba, Th). Наиболее распространенными являются минералы редких земель, среди которых преобладают цериевые разновидности фторкарбонатов (паризит-(Ce), бастнезит-(Ce), синхизит-(Ce)). Реже встречаются редкоземельные карбонаты группы кордилита (баянобит-(Ce)?), а также редкоземельные силикаты (фторбритолит-(Ce), алланит-(Ce)), фосфаты (монацит-(Ce) и REE-апатит), Y-титанит. Среди иттриевых минералов диагностированы Y-ниобат типа эшинита-(Y), Y-цирконолит, окончательно недиагностированный Y-(Nb, Ti)-оксид, фергусонит-(Y), очень редко присутствует ксенотим-(Y). Выявлена беловитовая схема изоморфизма в редкоземельном апатите: одновременное возрастание концентрации  $REE_2O_3$  и  $Na_2O$ . Подобная схема изоморфизма обнаружена для титанита: с увеличением содержания  $Na_2O$  (до 3,5%) возрастает концентрация  $Y_2O_3$  (до 3,5%) и  $Nb_2O_5$  (до 2,8%), что подобно

но изоморфизму в натротитаните. В апофенитовых альбититах Дмитровского карьера обнаружены в повышенном количестве циркон, минералы группы пирохлора, в том числе Pb-пирохлор, эшинит-(Y), (Y, REE, Ca)-(Nb, Fe)-силикат (ринкит или сейдозерит?), Y-Ti-Zr-оксид (Y-цирконолит), а также другие редкие минералы. В связи со щелочными метасоматитами Восточного Приазовья могут быть обнаружены легко обогащаемые редкоземельные руды, подобные рудам месторождений Баян-Обо или Маунтин-Пасс.

**Ключевые слова:** Украинский щит, Приазовский мегаблок, щелочные метасоматиты, минералы редких земель.

**KRYVDIK S.G., SHARYGIN V.V., MORGUN V.G., KRAVCHENKO G.L., DUBINA O.V.**  
**Rare earth minerals in alkali metasomatites of Eastern Azov region.**

*Summary.* Peculiarities of rare earth mineralization from well known and new alkali metasomatite occurrences at Eastern Azov Sea area were examined. These rocks are considered to be fenites genetically related to carbonatite complex rocks. This is proved by similar alkali metasomatite occurrence in exocontacts of carbonatite veins at Khibodariivskiy Open-Pit. There are two major areas of alkali metasomatite occurrences, they are: 1) southern part of the Kalmius river valley together with gulches-affluents where Petrivsko-Gnutivske rare earth deposit is located; 2) borders of Oktyabrskiy alkali magmatic rocks massif and Valy-Tarama gullet and its gulches-affluents. Alkali metasomatites were mostly formed as a result of granitoids (granites, granosyenites, enderbites) replacement, apoquartzite fenites are not common. In some places, albite-microcline metasomatites are replaced by apofenite albitites.

The obtained data show broad variety of mineralization in these rocks. Rare elements (REE, Y, Zr, Nb, Li, Ba, Th) minerals were found and studied. The most abundant are rare earth minerals, cerite varieties of fluor-carbonates (parisite-(Ce), bastnaesite-(Ce), synchysite-(Ce)) are predominant. Sub-graphic structures of three fluor-carbonates: bastnaesite, parisite and synchysite (and possibly roentgenite-(Ce)) were found within rocks of Petrivsko-Gnutivske deposit and metasomatites of the area of Kaplany village. The authors consider these structures to be exsolutions ones. It is also possible that succession of the minerals crystallization was determined by CO<sub>2</sub> and F fugacity changes in fluid. Other rare earth minerals of cerium subgroup are less common. Rare earth carbonates of cordylite group, which contain (mass.%) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23-24; BaO 20.5-21.0; Na<sub>2</sub>O 1.4-1.5, in some crystals up to 2.0-2.9, refer to them. It allows referring the mineral to cordylite-(Ce), or, which is more possible, to bayanobite-(Ce). Rare earth silicates (fluorbritholite-(Ce), allanite-(Ce)) and phosphates (monazite-(Ce) and REE-apatite), Y-titanite were also diagnosed. Yttrium-rich minerals are represented by Y-niobate of aeschnite-(Y) type, Y-zirconolite, Y-(Nb, Ti)-oxide, which was not diagnosed definitively and fergusonite-(Y), rarely by xenotime-(Y).

Belovite scheme of isomorphism in rare earth apatite: simultaneous increase in REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O concentration was detected. Apatites having similar isomorphism were found in beforcites of Chernyivskiy carbonatite massif and agpaite phonolites of Oktyabrskiy gabbro-syenite massif. Congruent isomorphism was found in titanite: there is a rise in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (up to 3.5%) and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (up to 2.8%) content with Na<sub>2</sub>O (up to 3.5%) increase. Such isomorphism is typical for natrotitanite. Occasionally accessory minerals having Y content higher than that of LREE are found in fenites of Eastern Azov Sea area. In apofenite albitites of the Dmytrivskiy Open-Pit high content of zircon, minerals of pyrochlore group including Pb- pyrochlore, aeschnite-(Y), (Y, REE, Ca)-(Nb, Fe)-silicate (rinkite or seydozerite), Y-Ti-Zr-oxide (Y-zirconolite) as well as other rare minerals were found.

Discovery of new manifestations of rare earth mineralization, presence of different rare earth deposits and other rare elements (Zr, Nb) (Azovske, Anadolske, Mazurivske, Chernigivske) indicates high

*probability of detecting free-milling rare earth ores (with bastnaesite and parisite) similar to ores from Bayan Obo or Mountain Pass deposits. At some parts of alkali metasomatite bodies REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content reaches 1.0-1.5%; after their mineral composition (mainly bastnaesite and parisite), they are similar to high grade ores from abandoned Petrivsko-Gnutivske deposit.*

**Key words:** Ukrainian Shield, Near Azov Sea megablock, alkali metasomatites, rare earth minerals.

*Надійшла до редакції 15 січня 2015 р.  
Представив до публікації проф. Б.І.Пирогов.*