

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.039>

УДК 549.493 (477)

**С.Г. Кривдік¹, В.В. Шаригін^{2,3},
О.В. Дубина^{1,4}, В.Г. Моргун¹, Л.Л. Томурко¹**

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net

² Федер. держ. бюджет. установа науки
Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН
630090, м. Новосибірськ, РФ, пр-т Акад. Коптюга, 3

³ Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищ. проф. освіти
Новосибірський державний університет
630090, м. Новосибірськ, РФ, вул. Пирогова, 1
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

⁴ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Навчально-науковий інститут "Інститут геології"
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: dubyna_a@ukr.net

Та-Nb МІНЕРАЛІЗАЦІЯ В ЛУЖНИХ ПОРОДАХ СХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я (УКРАЇНА)

Наведено результати мікрозондового дослідження мінералів Nb і Та у лужних магматичних і метасоматичних породах Східного Приазов'я. В Октябрському масиві досліджено мінерали надгрупи пірохлору в біотит-егіринових дайкових мікрофойїтах, агпайтових фонолітах і маріуполітах. У лужних метасоматитах (фенітах) сіл Дмитрівка і Хлібодарівка, а також балки Калмицька (притока р. Кальміус) мінерали групи пірохлору є також головними мінералами Nb і Та, підпорядковане значення мають колумбіт і фергусоніт-(Y). У мінералах групи пірохлору переважає власне пірохлор із низьким або помірним вмістом Та, REE, Y, Zr, U, Th, Pb, але порівняно часто трапляються різновиди з високим вмістом цих елементів (Ta₂O₅ до 13–24%), REE₂O₃ (до 13–30%), Y₂O₃ (до 7–15%), ZrO₂ (до 12%), UO₂ (до 14%), ThO₂ (до 10%), PbO (до 15–33%). Переважання мінералів групи пірохлору над іншими ніобатами пояснюється високою лужністю вмісних порід. Значна частина Nb ізоморфно входить у титанові та титанвмісні силікати та оксиди (%): ільменіт (до 6), рутил (до 10,7), псевдорутил (до 13), баотит (до 7–18), цирконоліт-(Y) (до 8), куплетськіт (до 5–8).

Ключові слова: лужні породи, мінерали групи пірохлору, колумбіт, фергусоніт-(Y).

Вступ. У Приазов'ї, особливо в східній частині цього регіону, давно відомі лужні породи магматичного та метасоматичного походження, з якими пов'язана мінералізація рідкісних металів: Nb, Та, Zr, REE і Y. Мінерали цих елементів вперше було виявлено і досліджено в маріуполітах Октябрського масиву ще за часів Й. Морозевича 1898–1930 рр. [29]. Пізніше було вив-

чено різноманітні мінерали рідкісних елементів у гранітних пегматитах Західного та Східного Приазов'я, а також карбонатитах і пов'язаних з ними лужних породах Чернігівського масиву. Опубліковані результати досліджень більшості мінералів рідкісних елементів, виконаних до 1980 р., узагальнено в монографії "Мінералогія Приазов'я" [18]. Після того з'явилося ще кілька публікацій про акцесорні мінерали рідкісних елементів. Щодо мінералів Nb і Та, які є предметом нашої статті, найважливішими є

© С.Г. КРИВДІК, В.В. ШАРИГІН, О.В. ДУБИНА,
В.Г. МОРГУН, Л.Л. ТОМУРКО, 2018

статті Г.М. Нечелюстова і Л.К. Пожарицької [20], О.М. Донського та О.П. Шаркіна [4] і М. Dumańska-Słowik зі співавт. [27]. За останні роки автори цієї статті досліджували мінералізацію рідкісних металів (Nb, Ta, Zr, REE, Y, Li, Sr) у лужних магматичних породах Ожтябрьського масиву та лужних метасоматитах (фенітах) Східного Приазов'я. Ці породи та мінерали з них описано в попередніх статтях та монографіях [5, 8–13]. Власні мінерали Nb і Та, а також інші акцесорні мінерали з підвищеним їхнім вмістом виявлено і проаналізовано в магматичних породах Ожтябрьського масиву (агпаїтові фоноліти, дайкові біотит-егіринові мікрофойїти, гнейсоподібні та пегматоїдні маріуполіти) та лужних метасоматитах (фенітах) Дмитрівського і карбонатитів Хлібодарівського кар'єрів. Зрідка ці мінерали трапляються в лужних метасоматитах із відслонень басейну р. Кальміус. Головними концентраторами Nb і Та є мінеральні різновиди з надгрупи пірохлору, наявні у всіх типах лужних порід. Досить рідко трапляються колумбіт, мінерал Nb і Y — фергусоніт-(Y). Серед мінералів із підвищеним або високим вмістом Nb (до 32 % Nb₂O₅) виявлено баотит, Y-Zr мінерали подібні до розенбушиту, а також недиагностовані Y-(Nb-Ti) та (Y, Ca-(Nb, Fe)-оксиди. Підвищений вміст Nb (до 4–5 % і навіть 10,7 % Nb₂O₅) зафіксовано в рутилі, псевдорутилі, а також в інших мінералах титану або з високим вмістом останнього (ільменіт, пірофаніт, куплетськіт, астрофіліт, цзиньшацзяніт, бафертисит, пероїт, хейтманіт), які коротко описані в попередніх публікаціях авторів [13, 23]. Всі ці рідкісні мінерали Nb і Та, а також мінерали групи пірохлору виявлені переважно в лужних метасоматитах (суттєво альбітитах та мікроклін-альбітитового складу) Дмитрівського кар'єру, тоді як у названих вище магматичних породах Ожтябрьського масиву та жильних карбонатитах Хлібодарівського кар'єру Nb і Та концентруються практично повністю в мінералах групи пірохлору. Результати мікрозондового дослідження (EDS-аналізи) мінералів Nb і Та, отримані останнім часом, лягли в основу даної публікації.

Незважаючи на вказані вище численні результати аналізування мінералів групи пірохлору, наведені в цитованих публікаціях попередніх дослідників, у результаті наших досліджень виявлено деякі нові особливості хімізму цих мінералів (зокрема високий вміст Та, Zr, Pb, REE), а результати аналізування інших рід-

кісних Nb-Ta-вмісних мінералів ми наводимо вперше. Ці дослідження виконано за підтримки сумісного проекту НАН України і Сибірського відділення (СВ) РАН (дослідження лужних метасоматитів Приазов'я та Прибайкалля), а також проекту "Стратегічні мінеральні ресурси України".

Методи досліджень — всі власні мінерали Nb і Та, а також інші мінерали з підвищеним або високим вмістом цих елементів досліджено за допомогою сканувального мікроскопа з приставкою і мікрозондом. Для деяких Nb-вмісних мінералів, зокрема цирконоліту-(Y), результати мікрозондового аналізування було опубліковано [31]. Зразки порід відбиралися із корінних відслонень. Якісна ідентифікація ніобієвих мінералів проводилась з допомогою сканувального мікроскопа *TESCAN MIRA 3MLU* в Інституті геології і мінералогії ім. В.С. Соболева Сибірського відділення РАН (ІГМ СВ РАН, Новосибірськ), за 1–2 нА і 20 кВ, час набору енергодисперсійного спектра 20–40 с.

Оскільки мікрозондовий аналіз не дає змогу виявити увесь склад аніонів у мінералі, окрім фтору і хлору, остаточна видова ідентифікація мінералів із групи пірохлору, згідно з сучасною класифікацією [28], натепер неможлива. Можна лише стверджувати, що досліджувані мінерали належать до групи пірохлору і серед них є представники натро-, кальціо-, плумбо- та ітропірохлорів.

Мета роботи — дослідження Та-Nb мінералізації лужних порід Східного Приазов'я та петрогенетична інтерпретація отриманих результатів.

Мінерали групи пірохлору в магматичних породах Ожтябрьського масиву. Як згадано вище, в Ожтябрьському масиві раніше вивчався лише пірохлор із маріуполітів і частково лужних пегматитів, у яких він є найпоширенішим, порівняно з іншими магматичними породами масиву. Ми аналізували пірохлори з маріуполітів тільки у двох зразках, характеристика яких наведена нижче. Головну увагу приділено пірохлорам (та іншим ніобатам) із лужних метасоматитів Дмитрівського кар'єру, розташованого поруч з Ожтябрьським масивом. Значний обсяг мікрозондових досліджень мінерального складу виконано для дайкових біотит-егіринових мікрофойїтів, а також агпаїтових фонолітів. Петрологічні, мінералогічні та геохімічні особливості цих порід розглянуто раніше [5, 8–10, 15, 16, 19, 22].

Таблиця 1. Результати мікрзондового аналізування (EDS) мінералів групи пірохлору з лужних магматичних порід Октябрського масиву
 Table 1. Microprobe analyses (EDS) of pyrochlore group minerals from alkaline magmatic rocks of the Oktyabrsky massif

Компо- нент	1	2	3	4 ^{(1)*}	5 ⁽²⁾	6 ⁽³⁾	7 ⁽⁴⁾	8 ⁽⁵⁾	9 ⁽⁶⁾	10 ⁽⁷⁾	11 ⁽⁸⁾	12 ⁽⁹⁾	13 ⁽¹⁰⁾	14 ⁽¹¹⁾	15 ⁽¹²⁾	16 ⁽¹³⁾	17 ⁽¹⁴⁾	18 ⁽¹⁵⁾	19 ⁽¹⁶⁾	20 ⁽¹⁷⁾	21 ⁽¹⁸⁾	22 ⁽¹⁹⁾	23
SiO ₂	—	—	—	—	1,84	4,13	—	1,13	5,11	2,57	—	2,91	12,04	12,77	3,68	9,05	1,2	9,07	10,05	12,34	12,28	3,29	1,37
Nb ₂ O ₅	57,92	58,36	49,71	53,27	51,14	52,93	53,17	56,51	46,88	52,3	53,86	55,23	45,21	43,72	54,02	53,16	55,81	51,11	49,6	39,81	41,13	54,0	59,4
Ta ₂ O ₅	2,04	2,21	13,20	8,73	6,22	2,78	8,9	3,41	3,24	4,44	8,18	3,74	2,69	1,94	4,08	1,60	3,57	2,43	3,57	2,97	4,14	3,13	0,95
TiO ₂	—	1,32	3,04	1,11	0,97	1,23	1,13	1,95	1,28	1,38	1,02	1,22	1,05	1,1	1,2	1,27	2,57	1,18	1,63	1,07	1,07	1,40	1,55
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	5,96	6,66	4,19	3,01	3,32	2,44	2,92	—	3,04	2,69	3,63	1,23	1,59	1,30	1,5	—	—	0,97	1,73	3,31	2,54	2,69	3,03
Al ₂ O ₃	—	—	1,10	—	—	1,36	—	—	2,4	0,77	—	0,68	3,72	3,67	0,76	3,27	—	2,38	3,25	7,78	7,24	1,23	—
FeO	—	1,48	1,23	0,99	0,82	0,68	0,96	0,86	0,71	0,91	0,8	0,85	0,67	0,63	1,0	0,5	0,9	0,75	0,84	0,59	0,48	0,69	1,36
MnO	—	—	—	1,74	1,98	1,77	2,09	1,33	0,81	1,82	1,82	1,14	1,48	1,27	1,18	—	1,02	1,2	2,18	0,5	0,79	2,01	0,27
Na ₂ O	6,24	7,09	2,43	0,74	0,75	0,57	1,78	0,84	0,46	1,93	1,93	2,59	2,25	3,13	4,93	1,17	1,75	2,14	2,14	2,62	0,54	3,4	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,19	—	0,13	0,2	0,25	—	0,55	—	0,14	—	—	—
CaO	4,67	4,60	7,29	16,59	14,33	12,87	11,75	16,65	4,84	13,57	16,1	13,68	4,88	4,46	16,58	15,15	15,10	9,74	11,66	4,62	4,93	9,47	14,3
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SrO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
La ₂ O ₃	4,54	4,42	2,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce ₂ O ₃	11,54	9,73	6,51	0,7	—	—	0,69	0,66	0,59	0,49	—	0,5	0,69	0,55	0,53	—	0,69	0,42	1,16	0,83	0,78	—	1,8
Pr ₂ O ₃	—	—	1,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	2,64	2,59	2,26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,51	—	—	—	—	—	—	—	0,7
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	3,35	3,73	5,18	3,53	3,71	3,66	4,22	3,14	1,54	1,04	0,79	0,99	0,94	3,22	0,83	2,62	2,5	2,55	1,99	—
UO ₂	—	—	—	1,22	0,9	—	—	0,96	14,01	0,92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ThO ₂	—	—	—	—	—	1,68	1,08	—	—	—	0,86	1,27	12,53	13,05	—	0,75	1,03	2,93	1,34	12,22	12,36	3,01	0,7
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
WO ₃	—	—	—	—	—	1,05	1,01	3,71	1,04	1,85	3,14	1,71	0,86	—	4,18	4,49	3,06	1,53	—	1,18	—	1,51	2,19
F	3,95	—	—	3,29	1,89	1,05	1,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	99,50	98,46	94,95	96,21	87,88	88,88	87,81	92,65	88,45	88,4	94,49	87,82	91,05	87,63	93,53	95,37	89,34	86,95	91,76	92,01	92,89	87,97	91,53

Продовження табл. 1
Continued Table 1

Компо- нент	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
SiO ₂	6,65	6,27	—	—	3,04	—	—	—	—	3,32	0,13	8,9	—	9,43	11,36	13,01	0,06	4,75	0,17	0,1
Nb ₂ O ₅	57,16	51,51	41,63	36,55	35,62	48,65	47,75	54,86	45,71	55,64	59,81	50,8	58,29	49,75	48,11	56,99	56,49	56,05	61,18	57,95
Ta ₂ O ₅	1,66	1,62	23,22	23,76	—	2,41	2,17	2,03	2,18	2,89	2,2	6,15	3,3	6,78	4,87	0,5	3,15	5,64	2,43	2,22
TiO ₂	1,22	1,72	3,59	4,07	—	5,50	6,51	4,70	6,16	5,65	7,86	7,81	8,07	6,17	5,71	2,78	7,76	6,49	6,26	8,84
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,54	0,34	0,62	0,43	0,26	0,23	0,55	0,24	0,06
ZrO ₂	—	—	11,53	11,58	—	0,55	—	—	—	—	0,32	0,49	0,24	2,03	0,22	0,1	0,28	0,31	0,2	0,34
Al ₂ O ₃	1,68	2,34	—	—	—	—	—	—	—	0,26	0,02	0,13	—	0,59	1,15	0,53	—	0,04	—	—
FeO	1,4	2,5	0,57	1,0	—	0,22	2,26	2,98	1,46	1,21	0,19	1,01	0,17	0,91	0,98	2,62	0,11	0,74	0,1	0,03
MnO	—	1,33	0,42	0,68	—	0,49	1,16	1,09	1,17	0,65	0,09	0,45	0,3	0,27	0,22	0,18	0,15	1,01	—	0,1
Na ₂ O	5,9	3,5	4,71	3,39	1,82	2,41	10,05	10,57	10,85	1,56	8,34	0,24	0,82	0,13	0,19	2,9	2,55	0,16	5,39	8,92
K ₂ O	—	0,82	—	—	—	0,16	—	—	—	0,25	—	0,28	0,27	0,07	0,07	0,74	0,04	0,57	0	0,03
CaO	15,98	11,81	5,75	6,02	12,14	2,61	1,76	3,41	3,39	9,65	2,8	8,6	3,11	8,51	10,17	13,99	5,36	6,21	5,08	1,99
MgO	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	0,16	—	0,27	—	0,13	0,10	—	—	—	—	—
SrO	—	—	—	—	—	0,14	—	—	—	0,48	—	1,03	—	0,72	1,01	0,21	0,11	0,43	0,11	—
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	2,67	—	—	—	—	—	0,29	0,15	0,3	0,22	0,11	0,1	0,24	0,39	0,32	0,09
La ₂ O ₃	—	—	1,87	1,41	2,18	2,54	2,47	1,23	2,18	—	1,91	1,02	2,43	1,28	0,93	0,07	2,12	1,68	2,11	2,16
Ce ₂ O ₃	—	—	4,22	4,62	17,51	14,94	10,23	8,77	11,46	2,56	5,36	2,58	6,2	3,68	2,2	0,24	5,56	4,6	5,46	5,87
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0,86	1,07	1,05	—	0,48	0	0,81	0,34	0,25	—	0,42	0,23	0,69	0,65
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	5,49	—	1,39	1,71	3,08	—	1,82	0,89	2,03	1,32	0,55	—	1,98	1,63	1,59	2,15
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	0,62	—	0,24	0,26	0,37	0,26	—	0,13	0,24	0,27	0,17	0,36
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,67	0,37	0,74	0,38	0,31	—	0,63	0,5	0,5	0,85
UO ₂	—	—	0,37	0,68	—	—	13,39	7,57	8,69	1,63	0,7	1,74	1,64	2,05	2,77	0,23	1,62	3,14	0,85	0,54
ThO ₂	—	—	0,73	0,27	0,23	—	—	—	1,84	0,33	1,47	0,49	0,92	1,55	1,26	0,11	0,91	0,36	0,81	1,59
PbO	0,94	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	—	0,06	0,17	0,05	—	0,09	0,08	0,11
WO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,36	0,44	0,74	0,48	0,64	—	0,61	0,33	0,5	0,34
F	4,89	3,34	—	—	4,83	—	—	—	—	0,85	4,13	0,77	2,87	0,44	0,97	3,35	3,31	0,19	3,99	3,93
Σ	97,49	92,27	100	100	91,53	80,98**	100	100	100	87,07	100,19	96,77	96,23	98,88	94,78	98,36	95,16	97,48	98,88	100,03

П р и м і т к а. * — Тут і у табл. 2, 3: порядковий номер і номер точки аналізу (у дужках), ** — в суму входить 0,34 ZnO. 1—3 — фторцеріопірохлор, натріопірохлор і церіопірохлор, відповідно, із біотит-егіринових дайкових мікрофойяїту; 4—22 — фторкальціо- (ан. 4, 8, 11, 16, 17) і кальціопірохлори із дайкового мікрофойяїту (зр. 88-ВТ-4а) (в дужках точки аналізів кристаліка на рис. 1 — один кристалік пірохлору з різними точками аналізування (номер точок у дужках); 23—25 — окремі зерна фторкальціопірохлору в інших ділянках тієї ж породи; 26, 27 — натріопірохлори із аґапайтового фоноліту, аналізи з двох октаедричних кристалів (рис. 2); 28, 29 — фторцеріопірохлор і церіопірохлор, відповідно, із різних зразків аґапайтових фонолітів; 30, 31 — дві точки з одного зерна натріопірохлору з гнейсоподібного маріуполіту; 32 — окреме зерно з тієї ж породи, контактує з торитом; 33 — кальціопірохлор з содалітизованого пегматодного маріуполіту; 34—43 — фторнатріопірохлор (ан. 34, 42, 43), кальціопірохлор (ан. 35, 37, 38) і фторцеріопірохлор (ан. 36, 40) із маріуполітів [27].

Note. * — Here and in Tables 2, 3: number by / order and number of the analysis point (in brackets); ** — 0.34 ZnO is included. 1—3 — fluoroceritopyrochlore, natropyrochlore and ceritopyrochlore correspondingly from biotite-egirine dike microfoyaite; 4—22 — fluorealcio- (an. 4, 8, 11, 16, 17) and calciopyrochlores dike microfoyaite (sp. 88-ВТ-4a) (in brackets the point crystal analysis in Fig. 1 — a pyrochlore crystal with different points of analysis (number of points in brackets); 23—25 — separated fluorcalciopyrochlores grains from other sites in same sample; 26, 27 — natropyrochlores from agpaitic phonolites, analyses from octahedral pyrochlore grains (Fig. 2); 28, 29 fluoroceritopyrochlore and ceritopyrochlore correspondingly from different samples of agpaitic phonolites; 30, 31 — two points from single natropyrochlore grain of gneiss-like marupolite; 32 — separated grain with thortite association from the same rock; 33 — calciopyrochlore from sodalite pegmatoid marupolite; 34—43 — fluornatropyrochlore (sp. 34, 42, 43), calciopyrochlore (sp. 35, 37, 38) and fluoroceritopyrochlore (sp. 36, 40) from marupolites [27].

Ta-Nb мінерали дайкових біотит-егіринових мікрофойяїтів. Такі породи поширені південніше Октябрського масиву (балки Тунікова і Хавалішина, на південь від с. Красніково). Мінерали групи пірохлору, досліджені у кількох зразках, різняться за вмістом головних оксидів: Ta₂O₅, Na₂O, ZrO₂ (табл. 1, ан. 1—3). Окрім "звичайних" пірохлорів, характерних для маріуполітів Октябрського масиву, аналізи яких опубліковано у цитованій вище літературі, в мікрофойяїтах виявлено такий досить високо-танталовий (13,2 % Ta₂O₅) пірохлор, а вміст ZrO₂ в ньому досягає 6,7 % (табл. 1, ан. 2, 3), що, як раніше вважали деякі дослідники [2], наближається до граничного вмісту цього оксиду в пірохлорах. У цих мінералах групи пірохлору високий вміст рідкісноземельних елементів (до 19 % REE₂O₃) зі змінною концентрацією U і Th (табл. 1, ан. 1—3).

Досить неоднорідним за хімічним складом виявилось одне зерно мінералу групи пірохлору (кальціопірохлору) з дещо незвичного дайкового біотит-егіринового мікрофойяїту, в якому було виявлено високоманганові біотити (до 14 % MnO) та амфіболи (до 7 % MnO) тарамітового типу [15]. Це зерно розміром 14×10 μm характеризується неоднорідною будовою (рис. 1). Периферія цього мінералу ділянками значно світліша від центральної його частини, що підтверджується результатами сканування (табл. 1, ан. 4—22). У світлих ділянках мінералу зростає вміст свинцю (до 14 % PbO) та знижується танталу, вміст останнього більший (до 8,7 % Ta₂O₅) у центральній частині зерна мінералу. Схоже, що в центральній частині зерна мінералу більше U, проте між вмістом U і Ta не завжди існує позитивна кореляція (табл. 1). Подібний хімізм мінералу групи пірохлору проявляється і в інших окремих зернах з цієї ж породи (табл. 1, ан. 23, 25).

Порівняння аналізів мінералу групи пірохлору з цього (табл. 1, ан. 4—25) та інших зразків дайкових мікрофойяїтів, виявляє такі особливості: всі досліджувані зерна досить відмінні за вмістом головних оксидів. Детально досліджене зерно мінералу зр. ВТ-4 відрізняється від кальціопірохлорів двох інших (зр. 88-6-2 і 88-6-4) нижчим вмістом REE, частіше Zr та загалом вищим — U (табл. 1). Тобто, мінерали групи пірохлору в біотит-егіринових мікрофойяїтах характеризуються відмінним хімізмом як в різних зразках, так і у межах одного зерна. Очевидно, що така мінливість хімічного

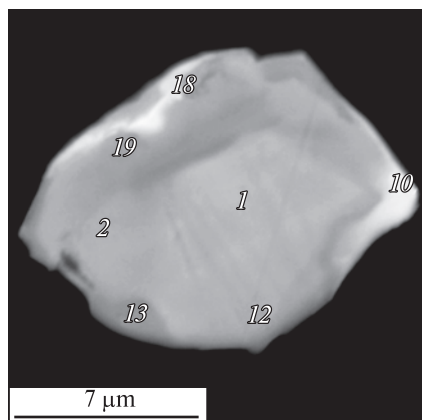


Рис. 1. Неоднорідний за будовою мінерал групи пірохлору із дайкового біотит-егіринового мікрофойяїту Октябрського масиву, б. Тунікова, аналізи в табл. 1)

Fig. 1. Heterogeneous mineral of pyrochlore group from dike biotite-aegirine microfoyaite of the Oktyabrsky massif, the Tunikova gully, analyses in Table 1

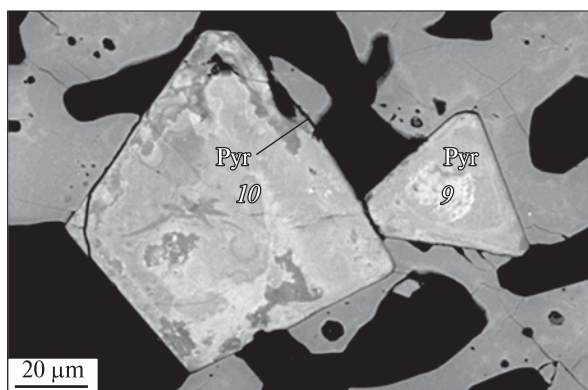


Рис. 2. Натріопірохлор (Pyr) із агпайтового фonoліту, Октябрський масив, аналізи у табл. 1

Fig. 2. Natropyrochlore grains (Pyr) in agpaite phonolite of the Oktyabrsky massif, analyses in Table 1

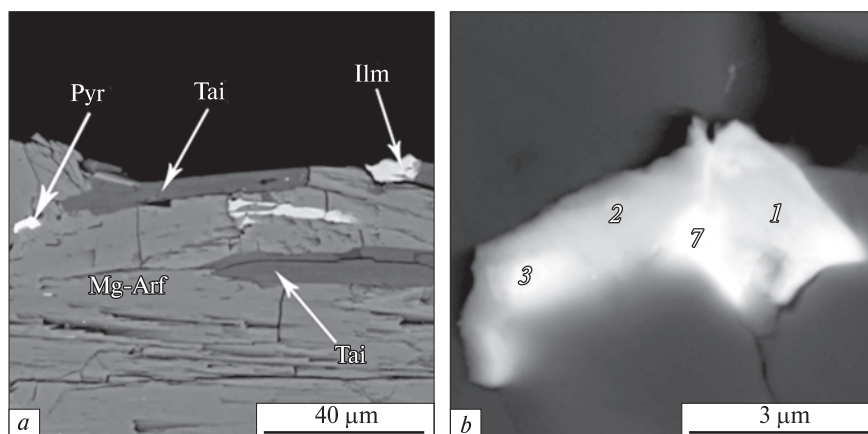


Рис. 3. Дрібне включення натріопірохлору у арфведсоніті-Mg, метасоматит, б. Калмицька. *a* — включення дрібного зерна натріопірохлору (Pyr), тайніоліту (Tai) та ільменіту (Ilm) у арфведсоніті-Mg (Mg-Arf), аналізи в табл. 2; *b* — збільшений фрагмент зерна пірохлору

складу пірохлорів може пояснюватися кристалізацією із різних порцій магматичного розплаву та їх транспортування до теперішнього місця залягання, або змінами в складі флюїду під час росту кристалів на пізньомагматичному чи гідротермальному етапах перетворень.

Ta-Nb мінерали агпайтових фonoлітів. Вперше породи під назвою маріуполітові фonoліти виявлено Й. Морозевичем [29] на північ від с. Дмитрівка. Пізніше їх описували [5, 8, 9, 22] і назвали агпайтовими фonoлітами. В останніх знайдено і проаналізовано рідкісні мінерали — Zn-куплетський, хендріксит, серандит, евдіаліт, катаплейт, а також мінерали групи пірохлору (зафіксовано в кількох зразках). Останні виявилися різноманітними за вмістом таких оксидів, як Ta_2O_5 , ZrO_2 , REE_2O_3 , UO_2 (табл. 1, ан. 24–28). Проте серед них можна виділити два головні різновиди: 1) багатий на Ta і Zr натропірохлор (табл. 1, ан. 26, 27); 2) багатий на REE фторцеріопірохлор (один аналіз відповідає церіопірохлору) (табл. 1, ан. 28, 29). Перший різновид є незвичним за високим вмістом (як для пірохлору) Zr (11,6 % ZrO_2) і одночасно — Ta (до 23,8 % Ta_2O_5). Мінерал утворює добре огранені і зональні октаедричні кристалики, найбільші з яких досягають близько 90 μm (рис. 2). Проаналізовано центральні частини двох кристаликів різних розмірів. У цьому різновиді мінералу загалом невисокий вміст Ce і Nd, а також Th і U, за помірного Ca і Na. Збагачені Zr різновиди пірохлорів (уран- і торійпірохлори) трапляються у карбонатитах комплексу Ока (Канада), в яких вміст ZrO_2 досягає 16,3 % [33], проте у цих мінералах групи пірохлору підвищення вмісту ZrO_2 супроводжуєть-

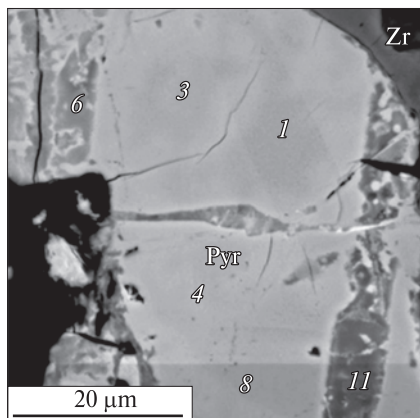


Рис. 4. Велике зерно натріопірохлору (Pyr) (Дмитрівський кар'єр), аналізи у табл. 2

Fig. 4. Large grain of natropyrochlore (Pyr) from the Dmytrivka quarry, analyses in Table 2

ся пониженням Nb_2O_5 , TiO_2 . Вважається, що Zr у мінералах групи пірохлору, разом із Nb, Ta, Ti, входить до B-позиції у структурі. Проте, в перерахунках на кристалохімічні формули аналізи збагачених на Zr пірохлорів із фонолітів Октябрського масиву, Nb, Ta і Ti повністю заповнюють B-позицію. Можливо, що підвищений вміст Zr у пірохлорах із фонолітів пов'язаний із наявністю мікрровключень цирконієвих мінералів, що потребує додаткових досліджень.

Мінерали групи пірохлору з інших зразків аґаїтових фонолітів (табл. 1, ан. 26–29) характеризуються загалом низьким вмістом Zr і Ta, але високим (або навіть дуже високим) вмістом REE (до 31 % REE_2O_3), а вміст U_3O_8 в окремих зернах досягає 9,05 %.

Звичайно мінерали групи пірохлору аґаїтових фонолітів за своїм хімічним складом, як видно з наведених результатів, загалом значно відрізняються від типових пірохлорів і потребують детальніших мінералогічних досліджень, оскільки попередні результати лише показують специфічність мінералів групи пірохлору (як і самі аґаїтові фоноліти з незвичними, вже згаданими, силікатними мінералами).

Ta-Nb мінерали маріуполітів. Як зазначено вище, до теперішнього часу було опубліковано чимало аналізів пірохлору з маріуполітів [4, 7, 27] і частково з сієніт-пегматитів [7]. У табл. 1 (ан. 30–32) наведено аналізи натропірохлору з гнейсоподібного маріуполіту, а також з кальціопірохлору содалітизованого пегматоїдного маріуполіту (ан. 33). Мінерал групи пірохлору із гнейсоподібного маріуполіту відрізняється за складом від більшості опублікованих аналі-

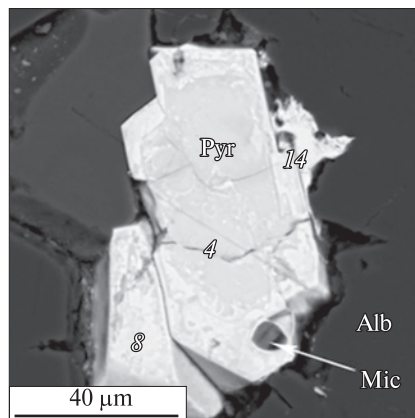


Рис. 5. Скупчення кристалів кальціопірохлору із включенням аніту (Mic) в оточенні альбіту (Alb), Дмитрівський кар'єр, інший фрагмент того ж метасоматиту, аналізи в табл. 2

Fig. 5. Calciopyrochlore segregation with annite inclusion (Mic) in albite (Alb), the Dmytrivka quarry, other section the same metasomatite, analyses in Table 2

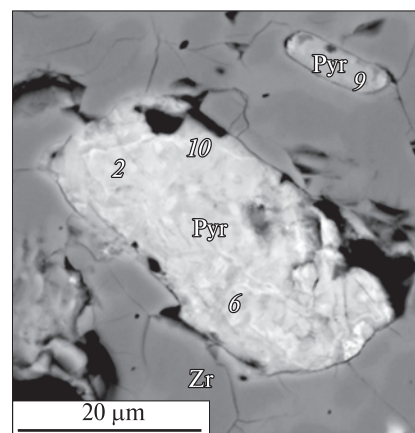


Рис. 6. Включення двох видовжених зерен мінералів групи пірохлору (Pyr) (негативні кристали) в цирконі (Zr), Дмитрівський кар'єр, аналізи у табл. 2

Fig. 6. Two elongated inclusions of pyrochlore's group minerals (Pyr) (negative crystals) in zircon (Zr), the Dmytrivka quarry, analysis in Table 2

зів пірохлорів маріуполітів передусім високим вмістом натрію (10,05–10,85 % Na_2O), рідкісноземельних елементів (12–18 % REE_2O_3) і урану (7,3–12,86 % UO_2) та низьким вмістом танталу (табл. 1, ан. 30–32). Незважаючи на такий високий вміст натрію в розрахованих кристалохімічних формулах (за катіонним методом), суми ($Na + Ca + REE$) і ($Nb + Ta + Ti + Th$) близькі до 2,0 (тобто до стехіометричних значень у мінералах групи пірохлору). За такими особливостями хімізму мінерал групи пірохлору із гнейсоподібного маріуполіту подібний до деяких різновидів цього мінералу із

Таблиця 2. Результати мікрзондового аналізування (EDS) мінералів групи пірохлору з лужних метасоматитів Дмитрівського
Table 2. Microprobe analyses (EDS) of pyrochlore supergroup minerals of alkaline metasomatites from the Dmytrivka quarry

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 ⁽¹⁾	11 ⁽²⁾	12 ⁽³⁾	13 ⁽⁴⁾	14 ⁽⁵⁾	15 ⁽⁶⁾	16 ⁽⁷⁾	17 ⁽⁸⁾	18 ⁽¹⁰⁾
SiO ₂	7,19	20,3	25,12	10,23	14,95	21,05	10,68	6,87	—	—	—	—	—	—	4,49	5,69	—	—
Nb ₂ O ₅	57,11	39,93	28,88	46,55	44,12	38,21	47,01	54,98	45,14	48,42	49,1	47,87	49,03	48,35	44,78	44,22	48,78	47,29
Ta ₂ O ₅	—	0,76	—	—	1,14	0,99	1,49	—	—	1,59	1,25	1,5	1,65	1,4	2,23	2,03	1,65	1,65
TiO ₂	3,4	2,62	2,19	3,17	1,93	2,42	3,02	3,3	4,45	7,52	7,27	7,59	7,64	7,36	7,42	6,47	7,47	7,64
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,56	0,75	—	—	0,5	—	—	—	0,46
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,49	—	—	—	—	—	1,55	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	3,89	10,85	12,25	6,56	8,48	11,49	6,79	4,41	2,95	—	—	—	—	—	1,11	0,93	—	—
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	3,45	3,42	3,32	1,85	3,4	2,79	1,7	2,14	—	6,89	5,39	3,64	6,13	6,19	0,42	0,39	7,06	6,58
K ₂ O	0,19	0,98	1,04	0,43	0,51	1,01	0,49	0,31	—	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—
CaO	7,36	3,18	1,5	2,13	3,71	3,22	2,24	4,37	2,72	5,61	5,33	5,22	5,37	5,51	2,84	3,41	5,41	4,91
MgO	—	—	2,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BaO	0,57	0,77	—	—	1,04	0,77	0,76	1,05	—	—	—	—	—	—	1,7	1,53	—	—
SrO	4,32	3,43	2,05	3,22	4,17	3,22	3,89	5,27	1,16	—	—	—	—	—	—	3,33	—	—
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,71	1,83	1,9	1,78	1,77	1,37	—	2,03	2,02
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,6	3,42	2,9	4,06	3,52	2,45	1,3	3,46	3,6
Ce ₂ O ₃	1,21	0,74	0,88	1,3	0,74	0,87	1,1	0,96	1,77	9,59	9,36	9,66	9,96	9,5	7,65	4,65	9,5	9,89
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,05	—	0,89	—	—	—	0,73	0,71
Nd ₂ O ₃	0,57	0,54	—	—	—	—	0,75	0,73	—	2,79	3,69	2,82	3,57	3,36	1,95	—	3,09	3,15
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Er ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UO ₂	0,54	—	—	—	—	—	0,75	—	0,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ThO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,65	0,64	0,55	1,12	1,25	—	—
PbO	5,08	3,9	9,29	15,23	6,16	3,77	13,91	8,54	32,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	2,02	0,85	—	—	—	—	1,98	—	4,36	3,85	3,55	3,9	4,35	1,28	—	4,57	4,0
Σ	95,58	95,3	89,81	91,56	91,59	90,7	95,17	95,52	99,98 ¹	94,13	92,29	87,3	94,57	92,37	80,8	76,97	93,66	91,9

маріуполітів, аналізи яких нещодавно було опубліковано (табл. 1, ан. 34—43) польськими дослідниками [27]. В останніх вміст Na₂O досягає 8,3—8,9 %, REE₂O₃ — 11 %, UO₂ — 3,14 % (U частіше переважає над Th).

Водночас кальціопірохлор із содалітизованого пегматоїдного маріуполіту (табл. 1, ан. 33) якихось відмінних особливостей хімічного складу не проявляє і подібний до більшості пірохлорів з маріуполітів, аналізи яких було опубліковано у вказаних джерелах.

Отже, мінерали групи пірохлору маріуполітів, які вважають добре вивченими, виявили нові особливості хімізму, що частково пояснюється неоднорідністю їхньої будови та мінливістю вмісних порід, а також різними методами та детальністю дослідження.

Та-Nb мінералізація в лужних метасоматитах. Лужні метасоматити Східного Приазов'я (б. Валі-Тарама, околиці Октябрського масиву, басейн р. Кальміус) ми вважаємо фенітами, пов'язаними з нерозкритими породами карбонатитового комплексу [14, 19]. У Хлібодарівському кар'єрі подібні метасоматити спостерігаються в екзоконтактних ореолах карбонатитових жил або, у випадках виклинування останніх, на їх уявному продовженні [9, 12, 19].

Та-Nb мінералізація в лужних метасоматитах різноманітніша і складніша, ніж у коротко розглянутих вище магматичних породах Октябрського масиву. У лужних метасоматитах діагностовано принаймні власні мінерали Nb і Та трьох груп — пірохлору, колумбіту і фер-

кар'єру і балки Калмицька
and the Kalmytska ravine

19 ⁽¹¹⁾	20 ⁽¹⁸⁾	21 ⁽¹⁾	22 ⁽²⁾	23 ⁽³⁾	24 ⁽⁴⁾	25 ⁽⁵⁾	26 ⁽⁶⁾	27 ⁽⁷⁾	28 ⁽⁸⁾	29 ⁽⁹⁾	30 ⁽¹⁰⁾	31 ⁽¹¹⁾	32 ⁽¹³⁾	33 ⁽¹⁴⁾	34 ⁽²⁾	35 ⁽³⁾	36 ⁽⁴⁾	37 ⁽⁵⁾
3,79	3,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43,7	45,18	45,62	46,22	46,88	45,63	43,62	52,89	50,88	52,67	52,42	54,45	53,87	55,59	48,12	39,38	39,97	37,07	38,74
2,78	—	6,64	6,74	8,91	6,43	6,15	2,65	1,65	1,21	1,04	1,82	1,42	1,56	5,26	11,73	11,54	8,38	12,67
7,16	6,01	9,26	9,42	9,26	9,14	10,1	7,76	8,06	8,11	8,11	8,31	7,71	8,14	6,42	9,87	9,36	10,1	9,64
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,35	—	—	—	2,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,94	1,84	—	1,54
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,68	0,77	—
0,81	0,53	2,2	2,06	2,03	2,33	2,79	1,17	1,3	1,3	1,02	1,05	1,43	1,02	4,54	2,87	2,93	2,57	2,84
—	—	—	0,43	0,53	0,62	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—
0,57	2,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,72	3,39	5,74	5,4	4,98	5,65	5,07	2,95	5,25	5,37	5,26	5,53	5,74	5,75	5,54	3,57	3,65	4,21	3,46
—	—	0,48	0,33	0,33	0,28	0,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,48	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,69	—	—	—	—	—	—	1,02	—	1,1	—	—	—	—	—
—	6,68	—	—	1,77	—	2,5	1,9	—	1,41	1,42	1,84	1,51	1,88	5,31	11,42	6,68	3,52	7,38
—	2,31	1,48	1,78	2,03	1,97	1,14	3,01	2,91	3,48	3,87	3,23	3,14	3,46	2,39	—	—	1,01	—
4,59	6,68	6,29	6,62	6,69	6,79	4,8	8,63	8,81	8,8	9,36	9,69	9,62	9,38	10,5	3,28	3,15	3,88	2,99
—	—	—	1,25	—	1,04	0,7	1,05	0,88	1,11	1,14	1,01	1,18	0,91	1,44	—	—	—	0,78
0,59	2,57	2,12	2,66	2,26	2,88	2,69	2,99	2,87	3,1	3,71	3,11	3,1	3,71	4,78	1,36	1,8	2,09	1,47
—	—	0,75	—	0,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,77	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	—	—	0,66
—	—	0,85	0,73	0,93	0,88	1,56	—	—	—	—	—	—	—	—	1,76	2,1	1,48	1,95
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,31	1,62	1,46	1,58
—	1,46	1,23	1,22	1,12	1,1	1,9	0,63	—	—	—	—	—	—	1,23	2,99	4,33	2,81	4,21
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,64	—	—
1,57	—	2,3	1,95	2,28	2,05	2,79	1,35	1,56	1,59	1,62	1,51	1,1	1,52	—	2,47	2,26	2,08	2,53
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,89	—	1,04	—	—	—	—	—	1,27	—	1,29	1,59	1,49	—	—	—	—	—
70,64	82,04	84,96	87,85	94,47	86,82	88,41	86,99	84,16	89,43	88,95	93,85	91,41	95,52	95,49	98,21	92,55	81,92	92,44

гусоніту. Окрім того, виявлено кілька названих вище мінералів (оксидів, силікатів) із підвищеним або високим вмістом Nb. Найбільшу кількість мінералів Nb і Ta виявлено в суттєво альбітових і мікроклін-альбітових лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру і карбонатитах та фенітах Хлібодарівського кар'єру. Судячи з високого вмісту Nb та спостережень у шліфах, мінерали групи пірохлору наявні в біотитових альбітитах б. Тунікова (центральна частина жили егіринових фенітів). Разом із тим ніобати зрідка трапляються в метасоматитах басейну р. Кальміус, проте їх не виявлено у відомому Петрівсько-Гнутівському рудопрояві рідкісноземельних елементів. Високий вміст Nb (0,15 %) у метасоматитах зафіксовано, за даними Приазовської КГРП, в рідкісноземель-

ному рудопрояві Павлопільський, а у фенітах б. Калмицька діагностовано пірохлор.

Мінерали групи пірохлору в лужних метасоматитах б. Калмицька. Єдиною знахідкою ніобатів у метасоматитах басейну р. Кальміус поки є дрібне видовжене (до 6 μm) зерно пірохлору неправильної форми (рис. 3) проміжного складу між кальціо- і натріопірохлором з високим вмістом Pb. Зерно включене в магнезіоарфведсоніті (рис. 3, *a*) і має неоднорідну будову (рис. 3, *b*) та хімічний склад (табл. 2, ан. 1—8). Світлі ділянки мінералу — з низьким вмістом Ta, REE та помірним Ti, Na і K (останні два могли бути частково захоплені пучком мікрозонда з арфведсоніту, що їх оточує). Проте в пірохлорі фіксується досить високий вміст Sr (до 4,3 % SrO). Це зумовлено, очевидно, тим,

Компонент	38 ⁽⁶⁾	39 ⁽⁷⁾	40 ⁽⁸⁾	41 ⁽⁹⁾	42 ⁽¹⁰⁾	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
SiO ₂	—	7,62	6,82	8,04	—	—	—	—	—	—	1,01	—	—	2,18	3,72	4,69	1,13	1,56	1,2
Nb ₂ O ₅	39,38	38,95	39,98	38,81	39,48	57,26	55,95	59,85	51,0	51,86	56,95	55,86	60,08	57,39	50,14	54,83	60,91	59,25	57,77
Ta ₂ O ₅	12,71	—	1,62	—	8,43	2,5	2,05	2,09	2,8	5,26	—	1,36	1,38	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	10,6	9,97	11,3	10,9	10,3	5,3	6,16	4,54	11,66	7,77	7,17	9,27	5,0	18,17	9,94	10,53	17,33	18,27	18,42
SnO ₂	—	—	—	—	—	1,12	1,68	1,66	1,32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	2,42	—	2,78	3,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,58	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,83	1,11	—	—	—
FeO	2,91	2,98	5,22	4,3	3,14	1,39	1,21	1,21	3,27	1,24	0,35	—	1,26	2,55	16,36	16,93	3,13	3,47	3,58
MnO	0,43	—	1,34	1,46	—	—	—	—	0,89	—	0,74	—	—	0,72	1,54	1,83	0,48	—	0,46
Na ₂ O	—	—	—	—	0,39	0,75	0,44	0,98	0,81	—	3,26	4,66	1,48	1,2	0,43	0,50	1,55	1,25	1,09
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,64	0,75	0,71	0,75	0,61	0,45
CaO	3,53	3,78	2,5	2,53	3,54	5,69	5,15	5,4	4,59	2,95	3,25	7,7	2,57	5,01	1,53	0,85	3,75	3,88	3,86
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,14	—	—	1,61	1,56	1,39
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,28	1,21	1,59	1,78	—	—	—
SrO	—	—	—	—	—	—	—	—	0,89	2,58	0,84	1,62	10,47	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	7,37	6,39	5,14	5,83	6,76	—	—	1,01	1,16	2,11	1,51	2,74	2,21	1,18	—	—	1,28	1,6	1,05
La ₂ O ₃	—	1,08	—	—	—	2,53	2,89	2,99	2,83	3,19	3,55	1,75	—	—	—	—	—	—	—
Ce ₂ O ₃	3,63	3,68	1,02	0,88	3,58	10,56	10,83	9,82	9,42	7,99	11,81	5,4	0,77	—	0,62	—	—	—	—
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1,19	1,08	0,98	1,31	—	1,23	0,85	—	—	—	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	1,91	2,04	—	0,71	2,19	4,79	4,19	3,92	4,01	2,37	3,92	2,89	—	—	—	—	—	—	—
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dy ₂ O ₃	2,31	2,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Er ₂ O ₃	1,9	1,81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	3,95	2,92	2,3	2,39	3,26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,68	—	—	0,66	—	—	—	—	—
ThO ₂	2,17	2,78	1,7	1,92	2,12	—	—	—	—	—	1,59	1,0	—	—	3,73	0,82	0,88	0,57	—
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	—	—	1,08	—	—	—	—
F	—	—	1,24	1,3	1,21	—	1,35	—	—	—	4,53	6,36	2,19	—	—	—	—	—	—
Σ	95,19	86,73	82,98	82,28	84,37	93,11	92,93	94,51	95,07	87,32	102,38	102,36	92,7	92,05	95,45 ²	95,3 ³	92,8	92,03	89,27

що пірохлор є одним із мінералів-концентраторів Sr у породі (разом з Na-REE-апатитом, в якому вміст SrO становить 1–2 %).

Мінерали групи пірохлору в лужних метасоматитах кар'єру с. Дмитрівка. Мінерали групи пірохлору в лужних метасоматитах (фенітах) с. Дмитрівка є різноманітнішими за хімічним складом, порівняно з розглянутими вище однійменними мінералами з магматичних порід Октябрського масиву. Серед них переважають пірохлори з підвищеним або високим вмістом REE та низьким або помірним — Ta, Th і U. У деяких зразках виявлено різновиди з високим вмістом Pb, Y і Ti, в окремих зернах зафіксовано високий вміст Sr, Ba і Th, а у поодиноких зразках — високий вміст WO₃. Більшість із проаналізованих мінералів групи пірохлору в ме-

тасоматитах Дмитрівки належать до кальціо- або натріопірохлорів. Більш рідкісними є ітро- і плумбопірохлори.

Мінерали групи пірохлору утворюють окремі кристалики або їх зростки (розміром до 60 μm і більше) (рис. 4, 5), які тісно зростаються з цирконом або трапляються як вклучення у ньому (рис. 6) та інших мінералах. В трьох аналізованих ділянках одного зразка зафіксовано мінерали групи пірохлору різні за вмістом Ta, REE, Y (табл. 2, ан. 10–42).

Вклучені в цирконі або в зростках з ним зерна пірохлору характеризуються високим вмістом Y (до 7–15 % Y₂O₃) та Yb (до 4,3 % Yb₂O₃), а ділянками (світліші на знімку, рис. 5, 6) — доволі високим вмістом Ta₂O₅ (до 12,7 %). Загалом цей мінерал групи пірохлору неодн-

57	58 ⁽³⁾	59 ⁽⁴⁾	60 ⁽⁵⁾	61 ⁽⁶⁾	62 ⁽⁷⁾	63 ⁽⁸⁾	64 ⁽⁹⁾	65 ^(10, 12)	66 ^(12, 15)	67 ^(15, 16)	68 ⁽¹⁶⁾	69	70	71	72	73	74	75
11,49	1,24	0,71	0,96	5,95	3,55	11,49	4,41	4,94	8,45	3,36	3,94	1,84	2,91	1,8	—	—	0,75	0,79
25,46	55,19	53,67	53,96	41,49	48,04	34,66	47,55	44,98	35,48	42,56	49,71	36,32	31,16	36,91	57,28	54,37	60,71	53,24
—	2,15	2,26	2,64	2,15	1,98	2,47	1,77	2,43	1,99	2,31	1,26	—	1,51	—	1,21	—	2,49	2,72
10,71	11,43	11,16	11,11	6,82	8,67	8,72	7,79	8,12	10,38	7,96	8,01	10,26	11,84	8,97	8,72	8,07	7,04	11,11
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,28	—	—	—	3,63	1,85	2,09	2,55	2,67	2,94	2,55	1,49	—	—	—	—	—	—	—
0,74	—	—	—	0,38	—	0,28	0,87	—	—	—	—	0,3	0,32	0,23	—	—	—	—
1,34	1,36	1,48	1,49	1,92	3,45	4,03	1,7	2,08	4,75	1,48	1,81	1,16	2,44	0,87	0,87	0,95	1,62	3,16
—	—	—	—	0,32	1,08	1,32	—	—	1,55	—	—	0,96	2,91	—	—	—	—	1,2
0,84	0,74	0,59	0,82	0,34	—	0,67	0,92	0,43	0,66	0,38	0,5	0,38	0,63	0,27	—	—	1,64	1,05
—	—	—	—	—	—	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,46	6,48	6,49	6,25	6,38	4,69	5,25	5,3	5,97	4,6	5,68	5,47	1,61	0,95	1,4	4,94	4,16	5,76	5,97
0,61	—	—	—	1,04	0,55	0,75	0,81	0,7	0,86	0,88	0,46	—	—	—	—	—	—	—
1,11	—	—	—	1,97	0,99	5,42	1,71	1,75	6,04	1,5	0,8	0,10	1,0	1,0	—	—	—	—
—	2,81	2,03	2,61	6,14	7,13	3,35	7,97	7,56	5,44	5,31	7,39	1,57	1,37	1,21	1,69	1,25	2,45	2,2
—	1,92	1,26	1,5	—	1,84	—	1,65	1,74	—	—	1,46	—	—	—	1,25	—	1,77	1,78
—	1,55	1,88	1,17	0,86	—	—	0,76	0,9	—	0,99	1,11	—	—	—	3,76	4,14	2,17	1,68
—	4,99	5,13	4,78	1,01	2,03	1,49	1,97	1,75	1,36	2,33	2,49	—	—	—	10,17	10,07	7,14	6,3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,26	1,26	—	—
—	2,39	2,71	2,45	0,55	—	0,76	0,75	0,61	—	—	—	—	—	—	3,42	3,38	3,09	2,83
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,61	1,83	2,13	1,57	1,73	2,63	1,89	2,07	1,92	1,42	1,46	1,83	—	—	—	0,96	1,15	—	—
3,03	1,39	0,96	0,87	2,32	2,5	1,3	2,38	2,18	1,72	1,47	2,06	28,94	24,07	29,66	—	—	—	1,07
—	—	1,62	2,14	2,1	1,61	1,4	—	1,04	2,06	—	1,33	—	—	—	1,11	1,37	—	1,69
74,85 ⁴	95,15	94,07	94,33	87,08	92,77	87,33	92,93	91,78	89,86	80,45	91,13	83,34	81,12	82,32	96,65	90,19	96,47	96,81

рідний за складом, а видовженою формою виділення (рис. 6) нагадує кристали вмісного циркону (негативні кристали?). Зауважимо, що вміст Yb у мінералі групи пірохлору виявився навіть вищим (до 4,3 % Yb_2O_3), ніж у вмісному цирконі (0,75 % Yb_2O_3), тоді як концентрація легких лантанодів порівняно низька. Окрім того, для включень мінералів групи пірохлору характерним є підвищений вміст ThO_2 (1,7–2,8 %) за відсутності або невисоким в окремих точках UO_2 (0,64 %). Загалом мінерал групи пірохлору з включень у цирконі виявився аномальним, порівняно з іншими досліджуваними пірохлорами Приазов'я.

Найдетальніше мінерали групи пірохлору вивчено в одному зі зразків (зр. ДМ-11/5) лужних метасоматитів з астрофілітом, егірином та

анітом, в якому було виявлено і проаналізовано різновиди з різним вмістом Ta, Y, REE, Th (табл. 2, ан. 10–42). У цьому зразку мінерали групи пірохлору асоціюють з фергусонітом-(Y) та цирконолітом-(Y) (можливо, перша знахідка останнього в природі [23, 31], що було головною причиною детального мікрозондового дослідження цього зразка).

Ітропірохлор (до 15 % Y_2O_3) спостерігався як окремий ізометричний кристалик (табл. 2, ан. 76–81; рис. 7) із неоднорідною будовою, зумовленою наявністю світліших і темніших ділянок. За особливостями хімічного складу світлі ділянки характеризуються вищою концентрацією Y, REE і Nb, нижчою — Si, Ti, Fe і Zr. На відміну від більш розповсюджених натрію- і кальціопірохлорів, ітропірохлор виріз-

Закінчення табл. 2
The End of Table 2

Компонент	76 ⁽²⁾	77 ⁽⁵⁾	78 ⁽⁶⁾	79 ⁽⁹⁾	80 ⁽¹³⁾	81 ⁽¹⁵⁾	82
SiO ₂	6,18	7,68	7,55	4,94	6,1	4,73	—
Nb ₂ O ₅	37,44	30,66	30,18	41,64	33,88	37,32	36,44
Ta ₂ O ₅	—	—	0,84	—	—	—	12,79
TiO ₂	4,14	5,72	8,62	8,71	4,45	2,75	0,09
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	4,69	5,73	5,62	—	4,71	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
FeO	1,45	1,61	4,05	4,14	1,57	1,13	—
MnO	—	0,4	—	—	0,32	0,41	—
Na ₂ O	0,5	—	0,7	0,46	0,38	0,31	—
K ₂ O	0,67	—	0,88	—	—	—	0,03
CaO	1,46	2,03	1,61	2,71	2,0	1,39	0,58
MgO	—	—	—	—	—	—	—
BaO	—	—	0,83	—	0,65	—	—
SrO	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	14,95	10,63	7,29	11,91	12,86	14,4	20,92
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
Ce ₂ O ₃	—	—	—	1,12	—	—	—
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	—	—	—	0,89	—	—	—
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1,25	—
Gd ₂ O ₃	2,39	2,16	0,61	2,11	2,2	3,88	—
Dy ₂ O ₃	3,97	2,58	1,69	4,11	3,11	4,36	—
Er ₂ O ₃	1,42	—	0,79	1,36	1,36	2,2	—
Yb ₂ O ₃	1,15	—	—	—	2,08	2,28	—
UO ₂	—	—	—	—	—	—	2,18
ThO ₂	1,01	1,3	1,88	—	1,4	1,39	0,39
PbO	—	—	1,22	—	1,22	—	0,97
F	—	—	—	0,46	0,38	0,31	0,26
Σ	81,41	70,49	74,36	84,11	78,49	77,8	76,11 ⁵

Примітка. ¹ — в суму входить — 8,35 % WO₃, ² — 0,61 % ZnO; ³ — 0,72 % ZnO; ⁴ — 1,19 % P₂O₅; ⁵ — 1,44 % WO₃, 0,03 % Sb₂O₃, 0,06 % Se₂O₃, 0,05 % Cs₂O. 1–8 — мінерал групи пірохлору, включення в магнезіоарфведсоніті, 1–7 — відповідають точкам аналізування на рис. 3, ан. 8 — аналіз цього зерна (центральна частина) за меншого збільшення; 9 — вольфрамвмісний плумбопірохлор із альбітиту Дмитрівського кар'єру; 10–20 — мінерал групи пірохлору (ан. 10–14, 17, 18 відповідають фторнатріопірохлору), фрагмент більшого (>60 μm) зерна (рис. 4, цифри в дужках відповідають точкам аналізування мінералу) в лужному з астрофілітом метасоматиті Дмитрівського кар'єру (рис. 4); 21–33 — той же зразок, інша ділянка породи, зростки кристаликів кальціопірохлору розміром 50–60 μm (рис. 5), цифри в дужках відповідають номерам точок аналізування мінералу; 34–42 — інша ділянка в тому ж зразку, включення (двох видовжених (негативних?) мінералів групи пірохлору в цирконі (рис. 6), цифри в дужках відповідають номерам точок аналізування мінералу; 43–47 — дрібні зерна кальціопірохлору вклю-

чені в силікати (астрофіліт, альбіт, циркон — ан. 47) із інших фрагментів того ж зразка; 48 — багатий на REE фторнатріопірохлор з іншого зразка метасоматиту з астрофілітом, включення в альбіті; 49 — фторнатріопірохлор із метасоматиту з пероїтом; 50 — фторстронціопірохлор, дрібний кристалик між зернами бафертиситу; 51–57 — дрібнозернисті агрегати збагаченого титаном мінералів групи пірохлору (різні зерна), який по периферії заміщується торієвим фосфатом типу брокіту, а цей агрегат включений в калішпаті (рис. 7); 58–67 — неоднорідне зерно мінералу групи пірохлору (в дужках точки аналізування, рис. 8) між альбітом і бафертиситом (ан. 58, 59, 65, 67 відповідають кальціопірохлору; ан. 60, 61 — фторкальціопірохлору); 69–71 — плумбопірохлор з лужного метасоматиту із астрофілітом; 72, 73 — дрібні зерна мінералу групи пірохлору в метасоматиті з пероїтом; 74, 75 — зерно кальціопірохлору на краю зерна ільменіту; 76–81 — неоднорідний ітропірохлор (цифри в дужках відповідають точкам аналізування на рис. 9); 82 — ітропірохлор із гранітних пегматитів, Онтаріо [32].

Note. ¹ — in total are included 8.35 % WO₃; ² — 0.61 % ZnO; ³ — 0.72 % ZnO; ⁴ — 1.19 % P₂O₅; ⁵ — 1.44 % WO₃, 0.03 % Sb₂O₃, 0.08 % Se₂O₃, 0.05 % Cs₂O. 1–8 — mineral of pyrochlore group, grains included in arfvedsonite-Mg; 1–7 — correspond to analysis points in Fig. 3, an. 8 — analysis of this grain (central part) under a smaller increase; 9 — tungsten-containing plumbopyrochlore in albite of the Dmytrivka quarry; 10–20 — mineral of pyrochlore group (an. 10–14, 17, 18 corresponds to fluorinatropyrochlore) fragment of a larger (>60 μm) grains (Fig. 4, numbers in quote are correspond to analysis points) in alkaline with astrophyllite metasomatite of Dmytrivka quarry (Fig. 4); 21–33 — the same sample, the other area of rock, aggregates of calciopyrochlore crystals 50–60 μm (Fig. 5), the numbers in quotes are correspond of point analysis; 34–42 — another area in the same sample, inclusions (two elongated (negative?) of pyrochlore group mineral in zircon (Fig. 6), the numbers in parentheses correspond to the analysis points; 43–47 — small calciopyrochlore grains included in the silicates (astrophyllite, albite, zircon — an. 47) of the other fragments of the same sample, 48 — enriched in REE fluorinatropyrochlore from other sample of astrophyllite metasomatite, inclusion in albite; 49 — fluorinatropyrochlore from metasomatite with perraultite; 50 — high-Sr fluoropyrochlore, small crystals among bafertisite grains; 51–57 — fine aggregate Ti-rich mineral of pyrochlore group (rare grains), the rim of which are replaced by thorium phosphate (brockite), are included in feldspar (Fig. 7); 58–67 — heterogeneous grain of pyrochlore group mineral (point analysis in quote, Fig. 8) among albite and bafertisite (an. 58, 59, 65, 67 corresponds to calciopyrochlore; an. 60, 61 — fluorcalciopyrochlore); 69–71 — plumbopyrochlore in alkaline astrophyllite metasomatite; 72, 73 — small mineral grains of pyrochlore group in perraultite metasomatites; 74, 75 — calciopyrochlore grain on the edge of ilmenite grain; 76–81 — irregularly ytropyrochlore-(Y) (numbers in quotes are correspond to analysis points in Fig. 9); 82 — ytropyrochlore-(Y) of granite pegmatite, Ontario [32].

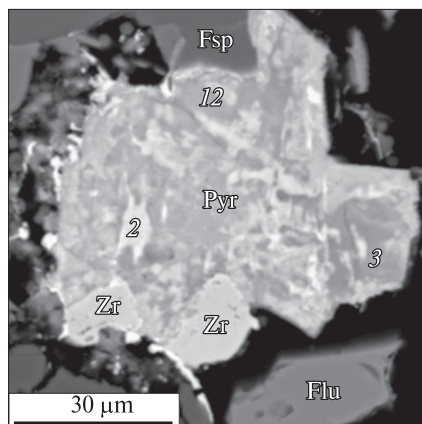


Рис. 7. Неоднорідне зерно іттропірохлору-(Y) (Pyr) у зростках із цирконом (Zr), серед польового шпату (Fsp) і флюориту (Flu), Дмитрівський кар'єр, аналізи в табл. 2
Fig. 7. Heterogeneous yttropyrochlore-(Y) grain (Pyr) and zircon (Zr) between feldspar (Fsp) and fluorite (Flu), the Dmytrivka quarry, analyses in Table 2

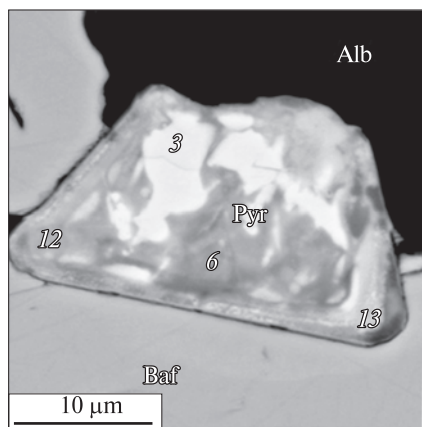


Рис. 8. Неоднорідний мінерал групи пірохлору (Pyr) між альбітом (Alb) і бафертиситом (Baf), Дмитрівський кар'єр, аналізи у табл. 2
Fig. 8. Heterogeneous pyrochlore's group mineral grain (Pyr) between albite (Alb) and bafertisit (Baf), the Dmytrivka quarry, analyses in Table 2

няється високим вмістом REE та переважанням важких лантаноїдів, а також підвищеним вмістом Zr (до 6,35 % ZrO_2), за винятком включень пірохлору в цирконах, і низьким вмістом (до повної відсутності) Та. У типовому іттропірохлорі з гранітних пегматитів Онтаріо (Канада) вміст Y_2O_3 досягає 20,9 % [32]. Варто зазначити, що в аналізі останнього сума головних елементів також виявилася низькою, як і у переважній більшості аналізів іттропірохлору із Дмитрівського кар'єру (табл. 2, ан. 76–81).

У інших пробах лужних метасоматитів Дмитрівки виявлено різновид мінералу групи пірохлору (рис. 8, 9) з високим вмістом REE_2O_3

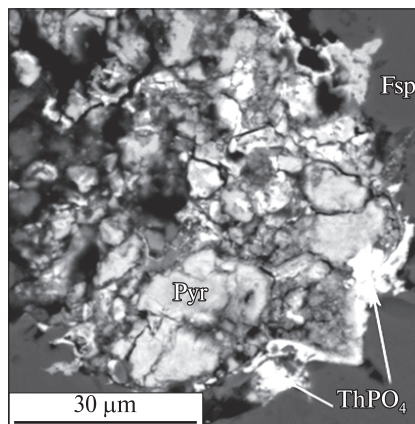


Рис. 9. Скупчення мінералів групи пірохлору (Pyr) зі світлою облямівкою $ThPO_4$, Дмитрівський кар'єр, аналізи в табл. 2

Fig. 9. Segregation of pyrochlore's group minerals (Pyr) with lighter rim of $ThPO_4$, the Dmytrivka quarry, analyses in Table 2

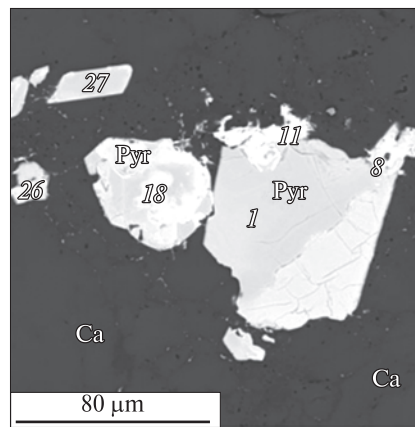


Рис. 10. Скупчення мінералів групи пірохлору (Pyr) в ендоконтактовій частині карбонатитової жили (кальцит (Ca)), Хлібодарівський кар'єр, аналізи у табл. 3

Fig. 10. Segregation of pyrochlore's group minerals (Pyr) in the endocontact part of carbonatite vein (calcite (Ca)), the Khlivodarivka quarry, analyses in Table 3

(20 %) та підвищеним Y_2O_3 (рис. 5), а також різновиди з високим PbO (до 29 %) (табл. 2, ан. 69–71), SrO і BaO (табл. 2, ан. 50, 61, 62; рис. 8), ThO_2 .

Плюмбопірохлор виявлено в піроксен-біотитовому з цирконом альбітиті (зр. *DM-10*), в шліфах із якого спостерігається рясна вкрапленість його дрібних зерен. Це найбагатший на PbO (32,8 %) різновид серед відомих мінералів групи пірохлору в Приазов'ї (табл. 2). В одному із зерен плюмбопірохлору фіксується високий вміст WO_3 (~8 %). Якщо плюмбопірохлори порівняно часто трапляються в природі, зокрема в Приазов'ї і серед розглянутих вище зразків

(табл. 1, 2), то ніобати з підвищеним або високим вмістом вольфраму є досить рідкісними [2, 26, 28]. Разом із тим високий вміст W фіксується в мінералах групи пірохлору із фенітів Хлібодарівського кар'єру, розглянутих нижче. Принагідно зауважимо, що у фергусоніті-(Y) із сієнітів Яструбецького масиву вміст WO_3 досягає 3,3 % [9], що було підтверджено повторними мікрозондовими дослідженнями.

На загальному фоні підвищеного вмісту Ti в мінералах групи пірохлору Дмитрівського кар'єру, як окремий різновид можна виділити збагачений на Ti (9,94–18,42 % TiO_2) мінерал групи пірохлору (рис. 9), що є проміжним різновидом між мінералами груп пірохлору та бетафіту. Згаданий різновид спостерігався як сегрегація окремих зерен у тісному зростанні із остаточно недиагностованою мінеральною фазою типу брукіту ($ThPO_4$). Окрім підвищеного вмісту Ti, такий пірохлор відрізняється майже повною відсутністю REE і низьким вмістом Y, що разом із незначним вмістом Na і Ca обу-

мовлює значний дефіцит катіонів для заповнення A-позиції у структурі мінералу. Згідно з класифікацією [26], такий різновид, так само як дрібні включення мінералів групи пірохлору в астрофіліті (табл. 2, ан. 43–47), можна розглядати як кенопірохлор.

Причину такого розмаїття хімічного складу мінералів групи пірохлору в лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру не з'ясовано. Можливо, воно пов'язано з різними стадіями метасоматичних перетворень. Хоча, як було показано вище, мінерал є досить мінливим за хімічним складом навіть у межах одного зразка метасоматиту (наприклад, зр. DM-11/5-1 — табл. 2, ан. 21–42). Лише в піроксен-біотитовому альбітіті виявлено багатий на вольфрам плюмбопірохлор (табл. 2, ан. 9). Збагачені вольфрамом пірохлори було виявлено і проаналізовано в карбонатитах Хлібодарівського кар'єру.

Загалом в альбітизованих фенітах (апофенітових альбітитах) Дмитрівського кар'єру та й

Таблиця 3. Результати мікрозондового аналізування мінералів групи пірохлору з рибекіт-альбітових фенітів, жильних
Table 3. Microprobe analyses of pyrochlore group minerals in riebeckite-albite fenites and vein carbonatites of the Khlilodariivka

Компонент	1 ⁽⁹⁾	2 ⁽²⁾	3 ⁽³⁾	4 ⁽⁴⁾	5 ⁽⁵⁾	6 ⁽⁶⁾	7 ⁽⁷⁾	8 ⁽⁸⁾	9 ⁽⁹⁾	10 ⁽¹⁰⁾	11 ⁽¹¹⁾	12 ⁽¹²⁾	13 ⁽¹⁴⁾	14 ⁽¹⁵⁾	15 ⁽¹⁶⁾	16 ⁽¹⁷⁾
SiO ₂	—	—	—	—	—	4,47	2,05	3,68	2,42	3,92	2,87	10,72	2,57	—	2,29	2,46
Nb ₂ O ₅	62,99	63,86	57,21	57,41	64,67	48,78	54,7	52,36	45,09	49,44	51,01	44,4	53,65	64,47	53,77	63,03
Ta ₂ O ₅	0,89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,94	—
TiO ₂	4,39	4,1	6,06	5,62	4,37	5,04	3,79	3,99	3,79	4,47	2,34	2,64	2,29	4,3	3,94	2,14
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	—	1,11	—	—	—	0,9	0,6	2,64	1,18	2,51	4,75	0,86	4,72	—	1,43	3,23
MnO	—	—	—	—	—	0,88	0,46	0,7	0,7	0,72	0,99	0,75	0,53	—	0,98	0,77
Na ₂ O	7,32	3,68	7,06	6,73	6,21	—	1,48	—	—	—	—	—	—	6,42	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	13,7	14,8	13,25	13,68	14,92	5,82	10,02	5,69	10,03	4,49	5,96	4,67	7,26	14,47	5,23	9,74
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SrO	—	—	2,39	2,09	1,76	1,3	1,8	0,97	—	—	—	—	—	2,16	—	—
Y ₂ O ₃	—	1,26	1,3	1,6	1,22	3,44	1,4	4,05	2,18	4,14	3,59	2,11	3,9	1,69	3,31	1,88
La ₂ O ₃	0,84	—	—	—	0,94	1,52	—	1,09	1,09	1,04	1,0	0,94	0,91	—	0,93	0,93
Ce ₂ O ₃	1,96	1,49	1,6	1,64	1,83	6,91	2,19	6,62	4,51	6,97	5,68	3,39	6,36	1,57	4,73	1,94
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1,12	—	0,7	—	0,98	0,94	—	1,39	—	—	—
Nd ₂ O ₃	—	1,11	1,04	1,07	1,21	4,48	0,77	6,17	3,18	4,51	5,74	1,56	5,42	0,86	3,44	0,71
Sm ₂ O ₃	—	0,53	—	—	—	1,23	—	1,26	—	1,32	2,06	—	1,03	—	0,67	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0,92	—	0,85	—	1,36	1,57	—	1,37	—	—	—
Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UO ₂	—	0,56	0,7	—	0,5	2,06	2,39	1,16	1,46	1,96	0,66	6,67	—	—	3,66	2,03
ThO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	—	0,95	0,94	0,86	6,39	—	—	1,17	—	3,18	—	0,84	—	0,73
F	5,91	2,87	5,4	5,25	5,5	—	1,72	—	—	—	—	—	—	5,09	—	—
Σ	97,99 ¹	95,37 ¹	96,01 ¹	96,05 ¹	104,08 ¹	89,75	89,77 ¹	91,93	75,64	89,02	89,15	81,88	91,4 ¹	101,88 ¹	85,34 ¹	89,59

інших проявів Приазов'я збільшується, порівняно з вмісними (навколишніми) фенітами, вміст Nb і Zr та з'являються в значній кількості циркон і мінерали групи пірохлору. Але простежити зміну хімічного складу пірохлору в лужних метасоматитах різних стадій не вдалося.

Мінерали групи пірохлору в карбонатитах і фенітах Хлібодарівського кар'єру. Вперше пірохлор було виявлено і проаналізовано (мікронзондовий аналіз двох зерен) у жильних карбонатитах [9]. Цікавою особливістю цих пірохлорів є підвищений вміст ThO₂ (1,8–1,9 %) за низького UO₂ (0,22 %) і Ta₂O₅. Зафіксовано підвищений вміст REE₂O₃ (9 %). Пізніше пірохлор із цих карбонатитів досліджували детальніше [21]. Серед окремих кристаликів пірохлору виявлено різновиди з високим вмістом ThO₂ (до 8,6 і 9,9 %), який у більшості випадків переважав над UO₂ (хоча в окремих зернах фіксувалося 2–3 % UO₂ та його переважання над ThO₂). Підтвердився раніше відомий низький вміст танталу, тоді як вміст рідкісноземельних

елементів виявився досить варіабельним (сума (La₂O₃ + Ce₂O₃) змінювалася від 1,9 до 7,0 %), в деяких зернах визначено підвищений вміст Y₂O₃ (0,9–2,0 %).

У цій статті вперше наведено результати повного дослідження ніобатів з карбонатитів і фенітів. Останні утворюються в екзоконтактовому ореолі карбонатитової жили. Фенітизації підлягали вмісні чарнокітоїди (переважно ендербіти), а самі феніти складені переважно альбітом, калішпатом та лужним амфіболом рибекіт-арфведсонітової серії. У підпорядкованій кількості є кальцит (подеколи утворює гнізда), ділянками кварц, часто спостерігається апатит. З акцесорних мінералів виявлено мінерали групи пірохлору, колумбіт, монацит, аланіт, ільменіт, пірит, сфалерит, галеніт, циркон, рутил, титаніт, сульфід Co і Ni, (Co, Ni, Fe)AsS, торіаніт, а також подібний до пірохлору недіагностований оксид Nb, Ca, REE, Ti (дрібні включення в лужному амфіболі рибекіт-арфведсонітової серії). Принагідно зауважимо,

карбонатитів Хлібодарівського кар'єру quaggy

17 ⁽¹⁸⁾	18 ⁽¹⁹⁾	19 ⁽²⁰⁾	20 ⁽²¹⁾	21 ⁽²²⁾	22 ⁽²³⁾	23 ⁽²⁴⁾	24 ⁽²⁵⁾	25 ⁽²⁶⁾	26 ⁽²⁷⁾	27 ⁽²⁸⁾	28 ⁽⁷⁾	29 ⁽⁸⁾	30 ⁽⁹⁾	31 ⁽¹⁰⁾	32 ⁽¹¹⁾	33 ⁽¹²⁾	34
2,87	—	—	4,26	0,94	3,83	4,79	5,01	—	—	—	2,57	2,25	1,99	1,99	1,99	0,92	7,21
47,45	65,85	57,61	56,43	75,16	57,08	46,29	47,94	62,01	64,52	63,73	56,39	57,24	62,56	61,79	58,55	62,17	45,38
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,16	—	—	0,98	—
3,65	4,12	5,7	4,05	4,34	3,97	4,74	5,49	3,34	4,64	4,07	4,47	3,15	5,3	5,5	5,1	4,87	0,7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,15	—	—	1,87	0,36	2,2	1,9	0,89	—	—	0,6	4,99	5,26	4,52	3,98	4,13	4,04	1,57
—	—	—	0,59	0,31	0,7	0,66	0,89	—	—	0,35	0,39	0,45	0,54	0,59	0,46	0,75	1,27
—	6,35	6,52	—	—	—	—	—	6,24	6,59	6,01	—	—	—	—	0,31	0	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,44	13,81	14,37	6,1	14,59	7,67	5,97	6,37	15,28	14,34	13,36	11,81	11,28	14,23	13,12	13,71	13,01	5,47
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,28	2,6	1,53	1,93	—	1,32	1,87	4,88	3,29	2,89	—	—	—	—	—	—	—
3,37	2,11	1,37	3,95	2,34	2,53	3,99	2,27	1,73	1,77	1,8	2,21	2,36	1,57	1,18	1,17	1,14	5,13
1,4	—	—	1,58	0,89	—	1,06	1,52	—	—	—	1,27	1,04	1,08	1,13	—	—	—
6,31	1,84	1,45	6,25	2,64	5,45	7,18	5,95	1,85	1,8	3,0	3,75	4,18	2,58	3,11	2,4	2,1	2,98
0,73	—	—	—	—	0,99	1,09	—	—	—	—	—	0,87	—	—	—	—	—
4,58	1,11	0,72	3,73	1,26	3,48	5,17	2,87	0,57	1,24	1,41	1,68	2,02	1,08	1,19	0,87	1,32	3,34
0,68	—	—	—	—	—	0,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,62
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,02
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,5
3,21	—	—	1,76	—	0,91	2,55	2,64	0,49	—	—	3,43	3,96	2,59	0,77	—	1,27	1,96
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,49	2,42	0,96	—
—	—	—	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	4,87	—	—	—	—	1,31	4,47	5,64	4,5	—	—	—	—	—	—	—
85,83	101,8	95,23 ¹	94,17	105,35	88,8	87,46	85,02	100,86	103,82	101,73	92,95	94,06	99,2	95,91	90,90 ¹	93,59	82,15

Компо- нент	35 ^(1c)	36 ^(2c)	37 ⁽³ⁱ⁾	38 ⁽⁴ⁱ⁾	39 ^(5r)	40 ^(6c)	41 ⁽⁷ⁱ⁾	42 ⁽⁸ⁱ⁾	43 ^(9r)	44 ^(10r)	45 ^(11c)	46 ⁽¹²ⁱ⁾	47 ⁽¹³ⁱ⁾	48 ⁽¹⁴ⁱ⁾	49 ^(15r)
SiO ₂	2,94	2,98	1,48	2,16	0,07	2,0	2,06	2,97	0,61	0,05	—	1,95	2,02	1,33	0,04
Nb ₂ O ₅	60,44	55,1	62,41	60,71	65,52	63,83	64,36	50,77	62,67	66,61	63,67	61,84	60,13	64,32	63,12
Ta ₂ O ₅	0,81	—	0,39	0,03	0,07	0,58	0,36	0,24	—	—	0,89	0,68	0,42	0,74	0,18
TiO ₂	4,41	5,5	5,09	5,0	4,83	2,3	2,15	5,19	5,27	4,55	4,42	4,43	4,46	4,6	5,22
ZrO ₂	0,04	0,07	0,28	0,42	0,22	—	—	0,04	0,01	—	0,09	0,08	0,12	0,08	0,09
Al ₂ O ₃	0,14	0,16	0,04	0,08	—	0,11	0,05	0,14	0,05	—	0,03	0,03	0,01	0,06	—
FeO	4,55*	4,79	3,4	4,18	0,01	3,96	3,39	4,6	4,99	0,16	1,19	2,53	2,71	2,36	0,39
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,05	0,07	0,36	0,03	6,75	—	0,44	0,03	0,01	5,15	0,93	0,25	0,04	0,26	5,05
K ₂ O	0,01	—	0,01	0,01	—	0,01	—	—	0,01	—	—	0,01	—	0,01	0,01
CaO	13,31	11,88	13,52	12,31	14,04	14,36	11,37	9,02	8,92	15,94	17,26	11,68	10,3	13,69	12,65
MgO	0,02	0,01	0,02	—	—	0,02	—	0,01	—	—	—	0,02	—	0,03	—
BaO	0,21	—	0,24	—	0,13	0,06	0,08	0,12	0,15	0,08	—	0,11	0,12	0,18	0,11
SrO	0,14	0,04	0,55	0,15	0,97	0,19	0,18	0,12	0,09	0,91	0,75	0,3	0,24	0,34	0,81
Y ₂ O ₃	0,49	0,4	0,14	0,63	0,14	0,1	0,92	0,55	2,04	0,17	0,11	0,21	0,32	0,11	0,16
La ₂ O ₃	0,71	0,16	0,64	1,15	0,79	0,12	0,89	1,31	0,26	0,34	1,01	1,31	1,16	0,9	1,14
Ce ₂ O ₃	2,75	1,99	1,96	5,02	2,71	0,59	2,89	5,05	1,6	2,03	2,78	4,49	5,88	2,88	3,86
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UO ₂	3,17	0,18	1,43	0,76	—	1,96	—	0,02	0,36	0,07	0,03	—	0,03	—	—
ThO ₂	0,31	9,86	0,09	0,18	0,08	0,92	1,34	8,61	0,31	0,94	2,18	2,22	2,33	2,57	1,99
PbO	0,19	0,55	0,25	0,41	0,15	—	0,06	—	—	—	0,13	0,11	—	0,39	0,36
F	—	0,21	0,83	0,31	6,35	0,41	0,82	0,51	0,17	4,52	2,02	0,47	0,44	0,64	4,13
Σ	94,75*	93,86	92,78	93,41	100,16	91,31	90,99	89,09	87,45	99,61	96,64	92,53	90,61	95,22	97,57

Примітка. * — в ан. 35—41 оксид заліза подається як Fe₂O₃, а суму наведено з поправкою на фтор (—O=F₂).
¹ — сума занижена, ймовірно, через підвищений вміст WO₃. 1—27 — скупчення пірохлору в ендоконтакті карбонатитової (кальцитової) жили, цифри в дужках відповідають номерам точок аналізування на рис. 10 (ан. 1—5, 14, 18, 19, 25—27 — відповідають фторкальціопірохлору, ан. 6, 8, 10, 11, 13, 15, 17, 20, 23, 24 — церіопірохлору; ан. 7, 16, 21, 22 — кальціопірохлору); 28—33 — неоднорідне зерно кальціопірохлору в кварц-амфібол-кальцитовій породі, ендоконтакт карбонатитової жили, цифри в дужках відповідають точкам аналізування на рис. 11; 34 — дрібні зерна церіопірохлору в асоціації з колумбітом і монацитом в альбіті з амфібол-альбітового феніту, приконтактова частина з карбонатитовою жилою (табл. 4); 35—48 — кальціопірохлори із карбонатитів (кристалики із протоличних проб [21]; в дужках номери аналізів трьох кристаликів: 1—5 (цифри в дужках) ритмічно-зональний кристалик; 6—10 і 11—15 — два блоково-зональні кристалики; c — центр кристаликів; i — проміжна і r — крайова їхні зони.

Note. * — in 35—41 analyses, iron oxide is presented as Fe₂O₃, the sum is indicated by fluorine correction (—O=F₂).
¹ — probably, decreased total content are caused by increased content of WO₃. 1—27 — pyrochlore segregation in the endocontact zone of carbonatite (calcite) vein, numbers are corresponded of point analysis on Fig. 10 (an. 1—5, 14, 18, 19, 25—27 — are corresponds to fluorcalciopyrochlore, an. 6, 8, 10, 11, 13, 15, 17, 20, 23, 24 — ceriopyrochlore; an. 7, 16, 21, 22 — calciopyrochlore); 28—33 — non-uniform calciopyrochlore grains in quartz-amphibole-calcite rocks, endocontact of carbonatite veins, numbers are corresponded of point analysis in Fig. 11; 34 — small ceriopyrochlore grains in albite from amphibole-albite fenite, endocontact part of carbonatite vein; pyrochlore in the association with columbite (Table 4) and monazite; 35—48 — calciopyrochlores from carbonatites (grains of crushed rock [21]; numbers in the quotes are corresponded of 3 crystal analysis: 1—5 (numbers in brackets) oscillatory-zoned crystal, 6—10 and 11—15 — two block-zone crystals; c — the center of the crystals; i — intermediate and r — their regional zones.

що лужні метасоматити (феніти), розкриті Дмитрівським кар'єром, утворюються по гранітах так званого дмитрівського типу, складених мікрокліном, плагіоклазом, кварцом, роговою обманкою та біотитом, тобто суттєво відрізняються від вихідних порід (ендербітів) Хлібодарівського кар'єру. Можливо, це є одним з факторів, який зумовив петрохімічні особливості складу та мінералогічні відмінності лужних метасоматитів (фенітів) описуваних проявів (розташованих недалеко один від одного).

Мінерали групи пірохлору утворюють дрібні включення (особливо у фенітах), в альбіті, кальциті, рибекіті та інших мінералах. У карбонатитах трапляються більші кристалики розміром до 100–200 μm , досліджені детальніше. За результатами мікрозондового дослідження вони виявилися неоднорідними за хімічним складом (табл. 3, рис. 10, 11). Згідно з новими результатами мікрозондового дослідження, ці мінерали групи пірохлору виявилися подібними до таких із жильних карбонатитів Хлібодарівського кар'єру (результати щодо яких опубліковано раніше) за низьким вмістом Ta і неоднорідним розподілом REE: їх вміст у більшості точок аналізу з центральної частини кристалів помірний або низький, хоча спостерігаються і збагачені REE (до 16 %) ділянки по периферії зерен (табл. 3, ан. 8). У мінералах групи пірохлору з карбонатитів доволі високий вміст ітрію (до 4,0 %, а в церіопірохлорі з феніту — до 5,13 % Y_2O_3), який загалом позитивно корелює з концентрацією REE (табл. 3, ан. 34). У деяких зернах пірохлорів зафіксовано високий вміст SrO (4,88 %) (табл. 3, ан. 25).

Розподіл U і Th теж неоднорідний: спостерігаються ділянки кристаликів, в яких U переважає над Th і навпаки. Виявлено ще цікаву особливість хімізму та парагенезису досліджуваного різновиду мінералу з групи пірохлору: збагачений торієм різновид пірохлору асоціює з практично безторієвим монацитом (в більшості мікрозондових аналізів останнього Th не зафіксовано). По краях одного з кристалів (рис. 10) виявлено ділянки з високим вмістом UO_2 (6,67 %) і PbO (6,39 %) (табл. 3, ан. 7, 12). На жаль, Th у цьому зерні не визначали.

Проте цікавою особливістю хімізму мінералів групи пірохлору з карбонатитів виявився високий вміст WO_3 (до 9 %), зафіксований частото (табл. 3). Зазначимо, що в колумбіті із феніту в ендоконтакті карбонатитової жили також зафіксовано вміст WO_3 — 1,25 і 1,49 %. Окрім

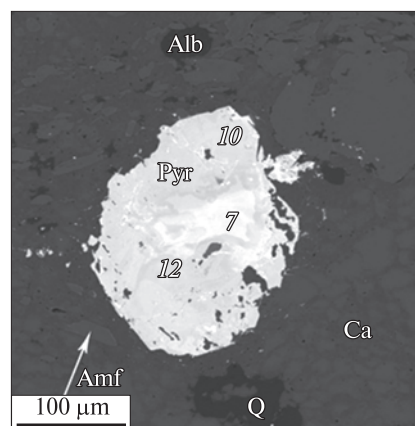


Рис. 11. Неоднорідне зерно кальціопірохлору (Pyr) в ендоконтактовій частині карбонатитової жили (альбіт (Alb), кальцит (Ca), кварц (Q), лужний амфібол (Amf), Хлібодарівський кар'єр), аналізи у табл. 3

Fig. 11. Heterogeneous grain of calciopyrochlore (Pyr) in the endocontact part of carbonatite vein (albite (Alb), calcite (Ca), quartz (Q), alkaline amphibole (Amf)) from the Khibodarivka quarry, analyses in Table 3

того, під час досліджень інших зразків фенітів з Хлібодарівського кар'єру виявлено шееліт [24]. За даними [27], у пірохлорах з маріуполітів вміст WO_3 становить 0,3–0,7 % (табл. 1). Вище було згадано про вольфрамвмісний фергусоніт із сієнітів Яструбецького масиву. Ймовірно, вольфрам у ніобатах трапляється значно частіше, ніж це відмічено в опублікованих поодиноких результатах аналізування. Прикладом цього можуть бути ніобати з гранітних пегматитів Онтаріо, в тому числі й ітропірохлор, в якому вміст WO_3 становить 1,44 % (табл. 2, ан. 82), а в інших ніобітах досягає 3,74 % [32]. Вольфрамвмісні пірохлори потребують спеціальних досліджень із точнішим визначенням вольфраму. Таким чином, різновид пірохлору з карбонатитів Хлібодарівського кар'єру виявився доволі цікавим мінералом з великої надгрупи пірохлору.

Колумбіт лужних метасоматитів. Цей ніобат трапляється рідко в метасоматитах Дмитрівського і Хлібодарівського кар'єрів. Колумбіт виявлено у двох зразках (по одному в метасоматитах названих кар'єрів). У лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру колумбіт спостережено лише як мікроскопічні включення в ільменіті. Можливо, ці включення утворилися в процесі субсолідусних змін ільменіту і подібні до ексклюзійних утворень. Оскільки включення дуже дрібні, то під час мікрозондового дослідження електронним пучком захоплюва-

ли і матричний ільменіт. Визначено такі головні оксиди у двох включеннях, %: Nb_2O_5 — 28,6 і 26,6; FeO — 22,9 і 20,6; MnO — 14,4 і 16,11; TiO_2 — 35,5 і 36,6 відповідно. Зазначимо, що в матричному ільменіті вміст Nb_2O_5 становить лише 0,9—1,0 %, тоді як MnO практично такий же (14,4—15,0 %), як в аналізах включень колумбіту.

Подібні дрібні включення колумбіту виявлено в ільменіті з феніту Хлібодарівського кар'єру, %: Nb_2O_5 — 31,6 і 16,4; FeO — 31,9 і 39,0; MnO — 3,8 і 3,4; TiO_2 — 33,7 і 43,3 відповідно. У вмісному ільменіті зафіксовано, %: 0,66 Nb_2O_5 і 2,36 MnO .

Отже, включення колумбіту та матричний ільменіт із лужних метасоматитів Дмитрівського і Хлібодарівського кар'єрів відмінні за хімічним складом, що проявляється передусім у різному вмісті MnO (значно вищому в Дмитрівці). Очевидно, це зумовлено вищою лужністю метасоматитів Дмитрівського кар'єру. Разом із тим у рибекіт-альбітовому феніті Хлібодарівського кар'єру, що утворився на контакті карбонатитової жили, було виявлено дрібні зерна колумбіту серед альбіту (табл. 4). На цій же ділянці феніту виявлено дрібні зерна пірохлору (табл. 3, ан. 34), а також велике видовжене (до 0,4 мм) зерно монациту та дрібні кристалики циркону. У колумбіті і пірохлорі не

Таблиця 4. Результати мікрозондового аналізування колумбіту з амфібол-альбітового феніту (приконтактова зона із карбонатитовою жилою)

Table 4. The microprobe analysis of columbite from amphibole-albite fenite (near contact with carbonatite vein)

Компонент	1	2	3	4
Nb_2O_5	78,72	79,72	75,33	76,00
Ta_2O_5	—	—	—	—
FeO	17,53	17,32	15,54	17,46
MnO	3,5	3,86	3,0	3,34
MgO	—	—	—	0,36
TiO_2	1,37	0,72	2,07	1,68
Y_2O_3	1,51	1,45	1,6	0,98
CaO	—	—	2,31	—
Σ	103,88 *	103,07	99,85	101,32 *

Примітка. 1 — дрібні зерна колумбіту, включення в альбіті і кальциті. Колумбіт асоціює із пірохлором і монацитом. * — суму надано з урахуванням WO_3 (сканові визначення).

Note. 1 — small columbite grains, inclusion in albite and calcite. Columbite is associated with pyrochlore and monazite. * — the sum is given taking into account WO_3 (scan definition).

зафіксовано танталу (про низький вміст Та в пірохлорах йшлося вище). Однак цікавою особливістю колумбіту є наявність у ньому вольфраму (у двох із чотирьох зерен вміст WO_3 становить 1,0—1,5 %). Вище увагу привернуто до високої концентрації вольфраму в деяких пірохлорах із карбонатиту Хлібодарівського кар'єру. Окрім того, колумбіт характеризується невисоким вмістом MnO (3,0—3,9 %) і підвищеним Y_2O_3 (1,0—1,6 %) та TiO_2 (табл. 4). Загалом, як зазначено вище, колумбіт є доволі рідкісним мінералом у досліджуваних лужних метасоматитах, його не виявлено і в жильних пірохлорвмісних карбонатитах Хлібодарівського кар'єру. Однак колумбіт є характерним мінералом карбонатитів Чернігівського масиву (Західне Приазов'я), де він асоціює з фергусонітом-Се та мінералами групи пірохлору.

Фергусоніт-(Y) є третім діагностованим і проаналізованим ніобатом у лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру (якщо першим вважати пірохлор, точніше мінерали групи пірохлору, а другим — колумбіт). Фергусоніт-Y є доволі рідкісним мінералом і утворює дрібні включення в астрофіліті, ільменіті та пероїті (табл. 5). Аналіз фергусоніту-Y, на якому меншою мірою проявився вплив вмісного мінералу (включення в астрофіліті, табл. 5, ан. 1) і який добре розраховується на кристалохімічну формулу, вміст головних оксидів такий, %: Nb_2O_5 — 47,48; Y_2O_3 — 33,68; Se_2O_3 — 2,4; Nd_2O_3 — 2,08; Yb_2O_3 — 7,15, тобто це суттєво ітрієвий вид фергусоніту (0,78 Y ф. о.) у кристалохімічній формулі, розрахований на три катіони, зі значним вмістом Yb (0,09 ф. о.), а легкі лантаніди відіграють другорядну роль (0,07 ф. о.). В інших двох аналізах (табл. 5, ан. 2, 3) значно менше Y_2O_3 (19,5—20,9 %) і суттєва концентрація важких лантанідів (Dy, Er, Yb). Окрім того, в аналізах підвищений або високий вміст ZrO_2 (3,7—7,8 %). У фергусоніті з включення в ільменіті також понижений вміст Y_2O_3 (19,99 %) і значний — важких лантанідів (Dy, Er, Yb). Високий вміст TiO_2 (14,46 %), ймовірно, зумовлений захопленням пучком мікрозонда вмісного ільменіту. Зауважимо, що в останньому низька концентрація Nb_2O_5 (0,86 %), як це спостерігалось в ільменітах із включеннями колумбіту. Разом з тим, у лужних метасоматитах трапляються ільменіти без видимих включень ніобатів зі значно вищим вмістом ніобію (до 5,9 Nb_2O_5).

Інші мінерали з високим та підвищеним вмістом ніобію. Виявлено кілька таких мінералів, їхній перелік наводився вище. Головним чином це титанові, або з підвищеним вмістом останнього, мінерали — рутил, псевдорутил, ільменіт, титаніт, а також складні оксиди чи силікати з Ti, Y, Ca, Fe, Zr.

Схоже на те, що в лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру є ще один недиагностований Ti-Nb мінерал з підвищеним вмістом FeO 19–22 % і підпорядкованим Y, Ca; вміст Nb₂O₅ в якому досягає 32 %, а TiO₂ — 24 %.

Окрім того, в інших зразках трапляється Y-Ti-Nb мінерал з непостійним вмістом SiO₂ (13–30 %), що може свідчити про його належність до складного силікату. Вміст Nb₂O₅ в цьому мінералі досягає 23,5 %, а TiO₂ в межах 9,6–15,5 %. У мінералі постійно фіксується підвищений вміст Y₂O₃ (5,3–8,5 %) і незначний — FeO (1,6–6,4 %). Можливо, цей Y-Ti-Nb-силікат є п'ятим власним мінералом Nb.

В одній ділянці метасоматиту було зафіксовано дрібне зерно мінералу (на контакті пероїту з альбітом) з високим вмістом, %: Nb₂O₅ — 26,18; Y₂O₃ — 16,62; TiO₂ — 26,87. У ньому низький вміст FeO (0,55 %) і MnO (1,1) та помірний — SiO₂ (10,4 %). Останній, можливо, захоплений пучком мікрозонда з альбіту.

Як вказано вище, ці мінерали не діагностовані. Попередньо виділено Fe-Ti-Nb-оксид з домішкою Y і Ca та силікат Y-Ti-Nb. Ці мінерали потребують додаткових спеціальних досліджень, зважаючи на дрібний розмір їхніх зерен. До того ж вони спостерігаються на контакті різних мінералів. Так, згаданий Fe-Ti-Nb-оксид утворюється на контакті агрегату ільменіту та псевдорутилу з калішпатом, або ільменіту з альбітом та анітом (рис. 12). Подібний реакційний характер утворення спостерігається для згаданого Y-Ti-Nb-силікату, який приурочений до контакту альбіту і флюориту або рутилу (рис. 13), альбіту і флюориту. Описуваний Y-Ti-Nb мінерал утворює тоненькі (близько 5 μm) облямівки на контакті названих мінералів, що утруднює його мікрозондове дослідження. На прикладі останніх двох (або трьох) і розглянутих вище мінералів видно, якою складною є мінералогія Nb і Ta в лужних породах Східного Приазов'я. Nb і Ta входять ізоморфно, інколи у значній кількості, до кількох мінералів лужних метасоматитів. Як правило ці мінерали з високим вмістом титану, який ізоморфно заміщується Nb і Ta. У метасомати-

тах вивчено і проаналізовано такі титанові та титанвмісні мінерали: ільменіт, рутил, псевдорутил, баотит, бафертисит, астрофіліт, хейтманіт, розенбушит, цирконоліт. Варто зазначити, що вміст Nb і Ta не завжди залежить від вмісту титану. Більшість із названих мінералів заслуговують на окремий опис і опублікування. У цій статті обмежимося тільки зазначенням вмісту Nb і Ta в цих мінералах. Очевидно, в деяких метасоматитах Дмитрівського кар'єру значна або переважна частина Nb ізоморфно входить у названі вище титанові оксиди і силікати. Лише в тих різновидах метасоматитів (альбітитах), де фемічними мінералами є тільки низькотитанистий біотит (аніт) та егірін (зр. DM-10), ніобій концентрується в пірохлорі (останній виявився з високим вмістом Pb (табл. 2, ан. 9)).

Визначено такий вміст Nb в титанових мінералах метасоматитів, %: ільменіт — 0,44–5,9 (частіше 1–2); рутил — 2,4–10,7; псевдору-

Таблиця 5. Склад фергусоніту-(Y) із лужних метасоматитів Дмитрівського кар'єру
Table 5. Fergusonite-(Y) composition from alkaline metasomatites in the Dmytrivka quarry

Компонент	1	2	3
SiO ₂	—	4,6	2,74
Nb ₂ O ₅	47,45	39,3	44,48
Ta ₂ O ₅	1,79	—	—
TiO ₂	1,35	4,12	1,17
ZrO ₂	—	7,78	3,7
FeO	1,0	0,82	0,44
MnO	0,41	0,62	—
CaO	—	0,56	0,24
Y ₂ O ₃	33,68	19,51	20,85
La ₂ O ₃	—	—	—
Ce ₂ O ₃	2,4	—	—
Pr ₂ O ₃	—	—	—
Nd ₂ O ₃	2,08	—	—
Gd ₂ O ₃	—	1,38	1,08
Dy ₂ O ₃	1,8	5,27	5,32
Er ₂ O ₃	1,88	6,84	6,61
Yb ₂ O ₃	7,15	7,54	6,39
Σ	101,99	98,33	94,02

Примітка. 1 — дрібне включення фергусоніту-(Y) в астрофіліті; 2, 3 — дрібне включення (інший зразок) фергусоніту-(Y) в силікатах (пероїт). Прочерк — нижче межі чутливості методу.

Note. 1 — small inclusion of fergusonite-(Y) in the astrophyllite; 2, 3 — small inclusions (other sample) of fergusonite-(Y) in silicates (perraultite). Dash — below the detection limits.

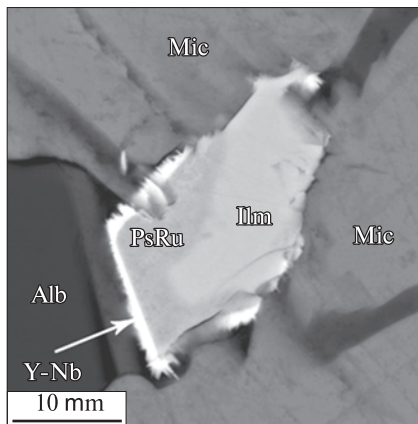


Рис. 12. Реакційний Y-Nb мінерал на краях зерен ільменіту (Ilm) і псевдорутилу (PsRu) в альбіт (Alb)-слюдистій (Mic) масі, Дмитрівський кар'єр

Fig. 12. Reactionary Y-Nb mineral on the ilmenite (Ilm)-pseudorutile (PsRu) aggregate in albite (Alb)-mica (Mic) rock, the Dmytrivka quarry

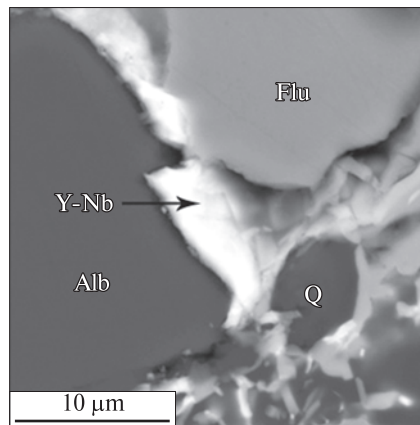


Рис. 13. (Y, Ca)(Nb, Fe)O на контакті флюориту (Flu) і альбіту (Alb), Дмитрівський кар'єр

Fig. 13. (Y, Ca)(Nb, Fe)O between fluorite (Flu) and albite (Alb), the Dmytrivka quarry

тил — 1,8–7,0, зрідка 13,8; баотит — 3,9–6,9, інколи 17,9 (баотит-Nb); пероїт — 1,8–3,2, змінений пероїт — 8,2; Y-цирконоліт — 3,5–8,0; бафертисит — 0,6–1,05; розенбушитоподібний мінерал — 1,8–2,4, інколи на краю зерна до 8,0; цзиньшацзяніт — 2,0–2,7; хейтманіт — до 1,3; астрофіліт-куплетський — 1,0–2,2. Треба вказати, що в агпайтових фонолітах Zn-куплетський характеризується вищим вмістом Nb₂O₅ — до 5,0 і 7,7 %.

У лужних метасоматитах (фенітах) Петрівсько-Гнутівського рідкісноземельного рудопрояву, де ніобатів не було виявлено, рутил у всіх аналізах має підвищений вміст Nb₂O₅ (до 4,3 %). Зазначимо, що рутил в апокварцитових

фенітах б. Тунікова, де також не виявлено ніобатів, характеризується окрім підвищеного або високого вмісту Nb₂O₅ (до 5,1 %), ще й підвищеним Cr₂O₃ (до 1,6 %). У титаніті з цих метасоматитів вміст Nb₂O₅ досягає 6,7 %. Пояснення такої незвичної асоціації елементів в рутилі (Nb і Cr) наводилося нами раніше [17].

Як зазначено вище, в лужних метасоматитах басейну р. Кальміус ніобати раніше не відмічалися, виняток становить знахідка пірохлору в б. Калмицька. Ця знахідка, підвищений вміст Nb в рутилі метасоматитів Петрівсько-Гнутівського рудопрояву, а також високий вміст Nb в рудопрояві Павлопільський свідчить, на нашу думку, про спорідненість всіх лужних метасоматитів на площі від Хлібодарівського кар'єру: б. Валі-Тарама та околиць Октябрського масиву — на заході до відслонень на берегах р. Кальміус та його приток (балок Калмицька, Чернеча, Вербова) — на сході, і належність їх до фенітів (та апофенітових альбітитів) з рідкісноземельною (феніти) та цирконій-ніобієвою мінералізацією (альбітити).

Обговорення результатів і деякі петрогенетичні висновки. Значне переважання мінералів групи пірохлору над іншими ніобатами в лужних магматичних породах Октябрського масиву та лужних метасоматитах Східного Приазов'я (Дмитрівський і Хлібодарівський кар'єри, б. Калмицька) зумовлено, вочевидь, високою лужністю (і перенасиченістю лугами) цих порід. По суті мінерали групи пірохлору, які майже завжди мають у своєму складі натрій і практично не містять алюмінію, є також перенасиченими лугами ("агпайтовими") мінералами, що узгоджується з хімізмом вмісних порід. Колумбіт, як другий за значенням ніобат, більш властивий різноманітним сублужним гранітам та пов'язаним з ними пегматитам (наприклад, кам'яномогильського комплексу в Приазов'ї та подібних гранітоїдів у Північно-Західній частині Українського щита (УЩ) [25]. До того ж колумбіти в таких гранітах найчастіше є низькотанталовими, тоді як у лужних і особливо перенасичених лугами породах мінерали групи пірохлору можуть бути високотанталовими. Цікаво, що найбільш збагачені танталом різновиди пірохлору, результати аналізів яких наведено вище (табл. 1–3), виявлено в магматичних і метасоматичних перенасичених лугами породах (агпайтові фоноліти та дайкові мікрофойїти, метасоматити з егірином, астрофілітом).

Окрім того, мінерали групи пірохлору в породах з коефіцієнтом аґаїтності більшим від одиниці ($(Na + K)/Al > 1$) або в асоціації з лужними піроксенами можуть бути також високотанталовими, хоча побутує думка про суттєво ніобієвий склад мінералів у лужних породах. Такими є пірохлори в еґрин- та рибекітвмісних пержанських гранітах [3], у сьовітах Чернігівського карбонатитового масиву [1, 9, 20]. Цікаво, що саме у сьовітах, де наявні лужні піроксени (еґрин-саліти), виявлено багаті на Та і U мінерали групи пірохлору, тоді як у бейфорситах (з флогопітом і олівіном) більш поширеними є ферґусоніт-(Се) і колумбіт, а підпорядковані їм пірохлори є низькотанталовими і низькоурановими. Тобто Та і U концентруються переважно у високотемпературних пірохлорах лужних (перенасичених лугами) порід. У сьовітах Чернігівського масиву, що містять багаті на Та і U мінерали групи пірохлору (ґатчетоліти), спостерігається також високий вміст Та відносно Nb [6, 16]. Окрім того, в переважній більшості карбонатитів цього масиву вміст U переважає над Th [6].

Вважається, що мінерали групи мікроліту (танталові аналоги пірохлору) утворюються в пегматитах і гранітах пізніше за колумбіти [2], очевидно, на пізньо- або постмаґматичній стадії їх автометасоматичних перетворень (альбітизація). У карбонатитах мінерали групи пірохлору можуть заміщуватися колумбітом [1], хоча останній може утворюватися і самостійно (бейфорсити Чернігівського масиву).

Переважає більшість досліджуваних мінералів групи пірохлору, в тому числі і збагачені на Та і U (іноді на Th), розташовуються в полі групи пірохлору на трикутних діаграмах Nb — Та — Ti (рис. 14) і Ca + Na — U + Th — REE + Y (рис. 15) і лише деякі з них можна віднести

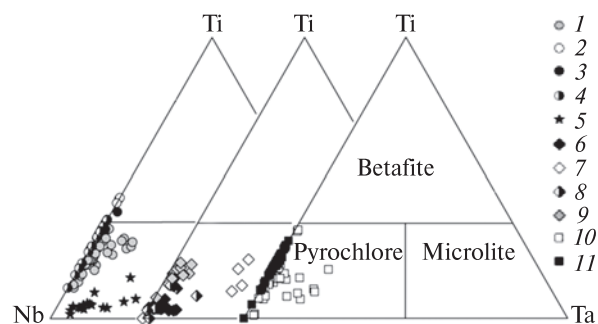


Рис. 14. Класифікаційна діаграма мінералів надгрупи пірохлору (B-позиція, в атомних одиницях) [28]: Дмитрівський кар'єр: 1 — мінерали групи пірохлору; 2 — мінерали групи пірохлору збагачені титаном; 3 — плумбопірохлори; 4 — ітропірохлори-(Y); 5 — мінерали групи пірохлору із пержанських гранітів; Октябрський масив: 6 — дайковий мікрофойїт (зр. ВТ-4); 7 — аґаїтові фоноліти; 8 — мариуполіти; 9 — із мариуполітів за [27]; 10 — Чернігівський масив [20]; 11 — Хлібодарівський кар'єр

Fig. 14. Classification diagram for pyrochlore super group minerals (B-site, atomic units) [28]: the Dmytrivka quarry: 1 — typical minerals of pyrochlore group; 2 — enriched in Ti minerals of pyrochlore group; 3 — plumbopyrochlore; 4 — ytropyrochlore-(Y); 5 — minerals of pyrochlore group from Purga granites; the Oktyabrsky massif: 6 — dike microfoyaite (sp. ВТ-4); 7 — agpaitic phonolites; 8 — mariupolites; 9 — of mariupolites by [27]; 10 — the Chernihiv massif [20]; 11 — the Khlibodarivka quarry

до ґатчетолітів, а суттєво збагачені REE — до мариньякітів (рис. 15). Відмінними від мінералів групи пірохлору є багаті на Рb різновиди — плумбопірохлори, а також багаті на Sr різновиди (рис. 16) і, частково, на Ва. Не зовсім зрозумілою є наявність у деяких метасоматитах ітропірохлору, властивого гранітним пегматитам. У типових маґматичних породах Октябрського та карбонатитах Чернігівського масивів мінерали групи пірохлору характеризуються низьким вмістом Y, а серед рідкісно-

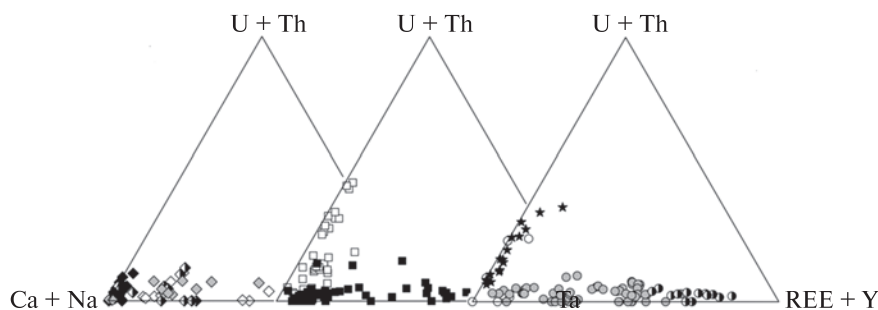


Рис. 15. Співвідношення деяких елементів (A-позиція, в атомних одиницях) у мінералах групи пірохлору із лужних порід Східного Приазов'я. Умовні позначення див. рис. 14

Fig. 15. The some elements regularity (A-site, atomic units) in minerals of pyrochlore group from alkaline rocks from Eastern Azov area. Legend see Fig. 14

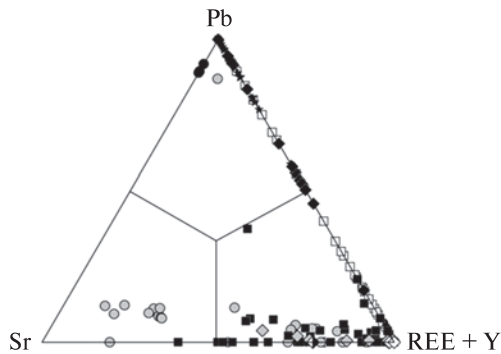


Рис. 16. Особливості співвідношення Sr, Pb, Y та REE (А-позиція, в атомних одиницях) у мінералах групи пірохлору із лужних порід Східного Приазов'я. Умовні позначення див. рис. 14

Fig. 16. The features Sr, Pb, Y and REE distribution (A-site, atomic units), in minerals of pyrochlore group from alkaline rocks from Eastern Azov area. Legend see Fig. 14

земельних елементів переважають легкі лантаноїди. Як згадано вище, Y в Y-ніобатах (пірохлор, фергусоніт), можливо успадкований із вихідних гранітоїдів.

Загалом для типових лужних порід властива мінералізація легких лантаноїдів. Так, навіть фергусоніт, який раніше вважали селективно ітрієвим ніобатом, у карбонатитах Чернігівського масиву є виключно церієвим. Водночас у досліджуваних лужних метасоматитах Східного Приазов'я трапляється, хоча і дуже рідко, фергусоніт-(Y) (табл. 5). Однак цей мінерал відіграє цілком підпорядковану роль у балансі рідкісноземельних елементів та ітрію в метасоматитах. Як згадувалося вище, Y може бути успадкованим із заміщуваних гранітів. Ймовірно, подібним чином утворився також цирконоліт-(Y) (можливо, перша знахідка цього мінералу) [31]. Таке ж гібридне походження мають збагачені або багаті на Y деякі пірохлори апогранітоїдних лужних метасоматитів (фенітів). Загалом же в головних мінералах рідкісноземельних елементів, а також у пірохлорах з лужних метасоматитів і магматичних порід Східного Приазов'я переважають легкі лантаноїди, як це властиво більшості лужних порід. На жаль, залишилися недослідженими мінерали Nb і Ta в апофенітових біотитових альбітитах б. Тунікова, у шліфах яких попередньо діагностуються мінерали групи пірохлору, а за даними спектральних аналізів у породі фіксується високий вміст Nb. У подібних апофенітових біотитових альбітитах Чернігівського масиву [17] наявні мінерали групи пірохлору та колумбіт. У цих альбітитах луж-

ний піроксен заміщується біотитом, тобто знижується лужність породи (зменшується коефіцієнт агпайтності), що, очевидно, призводить до заміни пірохлору колумбітом. Подібні аналогії виявляються, якщо порівнювати лужні породи (головним ніобатом є пірохлор), з одного боку, та сублужні граніти і їх пегматити (переважає колумбіт), — з другого. Такі ж або подібні мінерали частково досліджено в суттєво альбітових фенітах (екзоконтакти карбонатитових жил) у Хлібодарівському кар'єрі (табл. 3, 5).

Прийнято вважати [30], що барієві, калієві, частково стронцієві, а також багаті на Ce різновиди мінералів групи пірохлору утворюються внаслідок вторинних низькотемпературних процесів (у тому числі вивітрювання). Це не зовсім узгоджується з нашими результатами. Різновиди пірохлорів з високим вмістом REE, Sr і Ba спостерігаються у високотемпературних метасоматитах Дмитрівського кар'єру (табл. 2), з високим вмістом REE_2O_3 — у Октябрському масиві, з високим вмістом Sr (до 4,9 % SrO) — в карбонатитах Хлібодарівського кар'єру. На жаль, в опублікованих аналізах пірохлорів Чернігівського масиву вміст Sr не визначали.

У породах Октябрського масиву наявні лужні породи як міаскітового (фойяїти, сієніти), так і агпайтового ряду (фоноліти, маріуполіти). Ще більша варіабельність порід Чернігівського карбонатитового масиву — агпайтові піроксеніти, карбонатити, біотит-нефелінові сієніти, феніти, апофенітові альбітити.

Особливою різноманітністю відзначаються мінерали групи пірохлору Дмитрівського кар'єру, лужні метасоматити якого характеризуються значною варіабельністю мінерального і хімічного складу (переважно це мезолейкократові породи сієнітового складу, головними мінералами яких є альбіт і мікроклін, егірин і лужний амфібол, іноді мінерали групи куплетськіту — астрофіліту). Проте порівняно часто трапляються суттєво альбітові породи з підвищеним вмістом Zr і мінералів групи пірохлору, рідше суттєво мікроклінові, а також меланократові (суттєво егіринові) метасоматити з молібденовою мінералізацією. Вважається [17], що заміщення лужнопольовошпатових фенітів альбітитами відбувається у процесі еволюції лужних флюїдів (підвищенням їх кислотності і збагаченням водою).

Отже, мінерали групи пірохлору з високим вмістом REE, Sr і Ba можуть утворюватися як в

магматичних породах, так і у високотемпературних метасоматитах [30].

Отримані результати мікрозондового дослідження мінералів Nb і Ta (а також інших мінералів — Ti, Mn, Y, REE) у лужних метасоматитах Східного Приазов'я та магматичних породах Октябрського масиву показали їхнє значне розмаїття. Це зумовлено високою та варіабель-

ною лужністю порід, а також еволюцією лужних магматичних порід та флюїдів, які їх супроводжують [6, 9, 17].

Можна вважати, що в процесі подальших мікрозондових досліджень лужних магматичних і метасоматичних порід Приазов'я (і УЩ) буде виявлено цікаві різновиди мінералів рідкісних елементів або їхні нові види.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г.* Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1981. — 227 с.
2. *Горжеская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И.* Титано-тантало-ниобаты. — М. : Недра, 1974. — 344 с.
3. *Бучинская К.М., Нечаев С.В.* Тантал-ниобиевая минерализация Пержанского рудного узла (Украинский щит) // Минерал. журн. — 1994. — 16, № 1. — С. 15—29.
4. *Донской А.Н., Шаркин О.П.* Геохимия малых элементов метасоматитов Октябрського щелочного массива // Геохимия и рудообразование. — 1986. — № 14. — С. 74—81.
5. *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.
6. *Дубина О.В.* Геохімія лужних порід Українського щита : автореф. дис. ... д-ра геол. наук ; НАН України, Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка. — К., 2015. — 42 с.
7. *Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П.* Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. — М.-Л. : Наука, 1965. — 204 с.
8. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Эвдиалитсодержащие агапитовые фonoлиты и дайковые нефелиновые сиениты Октябрського массива // Геохимия. — 1988. — № 8. — С. 1133—1139.
9. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
10. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Геохимические и петрологические особенности щелочных пород Октябрського массива // Геохимия. — 1998. — № 4. — С. 362—371.
11. *Кривдик С.Г., Моргун В.Г., Дубина О.В.* Типи лужних метасоматитів Українського щита та фації їх глибинності // Геохімія та рудоутворення. — 2012. — Вип. 31—32. — С. 4—11.
12. *Кривдик С.Г.* Про генезис лужних метасоматитів Українського щита // Геохімія та рудоутворення. — 2013. — Вип. 33. — С. 3—17.
13. *Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Шаригін В.В., Дубина О.В.* Мінерали лужних порід України // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2012. — 9. — С. 7—34.
14. *Кривдик С.Г., Шаригін В.В., Моргун В.Г., Дубина О.В.* Апокварцитові феніти Східного Приазов'я (петрологія, мінералогія, металогенія) // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 4. — С. 99—113.
15. *Кривдик С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В.* Еволюція хімізму фемічних мінералів в Октябрському масиві лужних порід (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн. — 2014. — 36, № 4. — С. 5—19.
16. *Кривдик С.Г., Дубина А.В., Козарко Л.Н.* Геохимические особенности Черниговского карбонатитового массива (Украина, Приазовье) // Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма : Материалы XXIX междунар. конф. (Судак-Москва, 14—22 сент., 2012). — М., 2012. — С. 82.
17. *Кривдик С.Г.* Апофенітові альбітити Українського щита // Геохімія та рудоутворення. — 2017. — Вип. 38. — С. 58—69.
18. *Минералогия Приазовья* / Ред. Е.К. Лазаренко. — Киев : Наук. думка, 1981. — 432 с.
19. *Моргун В.Г.* Петрологія лужних метасоматитів Східного Приазов'я (Український щит) : автореф. дис. ... канд. геол. наук. — К., 2012. — 20 с.
20. *Нечелюстов Г.Н., Пожарицкая Л.К.* Эволюция состава пироклора в одном из карбонатитовых комплексов Восточно-Европейской платформы // Минерал. журн. — 1986. — 8, № 5. — С. 38—48.
21. *Сорохтина Н.В., Кривдик С.Г.* Особенности состава пироклора из карбонатитов массива Хлебодаровка, Украина // Щелочной магматизм Земли : Материалы XXV Всерос. сем. с участием стран СНГ (Санкт-Петербург, 23—26 мая 2008 г.). — СПб., 2008. — С. 147—149.
22. *Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Поспелова Л.Н., Дубина А.В.* Zп-куплетскит и хендриксит в агапитовых фonoлитах Октябрського массива, Приазовье, Украина // Докл. АН РАН. — 2009. — 425, № 6. — С. 810—815.
23. *Шарыгин В., Кривдик С.* Новые минералы в щелочных метасоматитах Дмитровки (Приазовье) // Мінералогія: сьогодні і майбуття : Матеріали Восьмих наук. читань ім. акад. Є. Лазаренка (Львів-Чинадієве, 11—14 верес. 2014) / Відп. ред. О.І. Матковський. — Львів : Вид-во Львів. нац. ун-ту, 2014. — С. 167—170.
24. *Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Карманов Н.С., Нигматулина Е.Н.* Хлорсодержащий аннит из эндербитов Хлебодаровки, Приазовье, Украина // Мінерал. журн. — 2014. — 36, № 4. — С. 77—94.

25. Шеремет Е.М., Кривдик С.Г., Седова Е.В. Редкометальные граниты Украинского щита (петрология, геохимия, геофизика и рудоносность) / Ред. А.Н. Пономаренко, А.В. Анциферов. — Донецк : Ноулидж, 2014. — 250 с.
26. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Giere R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // *Canad. Miner.* — 2010. — **48**. — P. 673—698.
27. Dumańska-Słowik M., Pieczka A., Tempesta G., Olejniczak Z., Heflik W. "Silicified" pyrochlore from nepheline syenite (mariupolite) of the Mariupol Massif, SE Ukraine: A new insight into the role of silicon in the pyrochlore structure // *Amer. Miner.* — 2014. — **99**. — P. 2008—2017.
28. Hogarth D.D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group // *Amer. Miner.* — 1977. — **62**. — P. 403—410.
29. Morozewicz J. Der Mariupolit and seine Blutsverwandten // *Miner. und Petrogr. Mitt., Neue Folge.* — 1930. — Bd 40, H. 5—6. — P. 335—436.
30. Nasraoui M., Bilal E. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages // *Journal of Asian Earth Sciences.* — 2000. — **18**. — P. 237—251.
31. Sharygin V.V. Y-REE-dominant zirconolite-group mineral from Dmytrovka metasomatites, Azov Sea region, Ukrainian Shield // *Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism : 30th Intern. Conf. (29 Sept.—02 Oct., Antalya, Turkey).* — Antalya, 2014. — P. 156—158.
32. Tindle A.G., Breaks F.W. Oxide minerals of the separation rapids rare-element granitic pegmatite group, Northwestern Ontario // *Canad. Miner.* — 1998. — **36**. — P. 609—635.
33. Zurevinski S.E., Mitchell R.H. Extreme compositional variation of pyrochlore-group minerals at the Oka Carbonatite complex, Quebec: evidence of magma mixing? // *Canad. Mineral.* — 2004. — **42**. — P. 1159—1168.

Надійшла 28.06.2017

REFERENCES

1. Glevasskiy, E.B. and Kryvdik, S.G. (1981), *Dokembryiskiy karbonatitoviy kompleks Priazoviya*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 227 p.
2. Gorzhevskaya, S.A., Sidorenko, H.A. and Ginzburg, A.I. (1974), *Titano-tantalo-niobaty*, Nedra, Moscow, RU, 344 p.
3. Buchinskaya, K.M. and Nechaev, S.V. (1994), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 16, No. 1, Kyiv, UA, pp. 15-29.
4. Donskoy, A.N. and Sharkin, O.P. (1986), *Geokhimiya i rudoobrazovanie*, No. 14, Kyiv, UA, pp. 74-81.
5. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G. and Sharygin, V.V. (2014), *Geokhimiya*, No. 10, Moscow, RU, pp. 907-923.
6. Dubyna, O.V. (2015), *Geokhimiya luzhnyh porid Ukrainського shchita*, Abstr. of D. Sc. geol. dis., Kyiv, UA, 42 p.
7. Eliseev, N.A., Kushev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965), *Proterozoiskiy intruzivnyi kompleks Vostochnogo Priazoviya*, Nauka, Moscow-Leningrad, RU, 204 p.
8. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1988), *Geokhimiya*, No. 8, Moscow, RU, pp. 1133-1139.
9. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrologiya shchelochnyh porod Ukrainського shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
10. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1998), *Geokhimiya*, No. 4, Moscow, RU, pp. 362-371.
11. Kryvdik, S.G., Morgun, V.G. and Dubyna, O.V. (2012), *Geokhimiya ta rudoutvorenniya*, Vyp. 31-32, pp. 4-11.
12. Kryvdik, S.G. (2013), *Geokhimiya ta rudoutvorenniya*, Vyp. 33, Kyiv, UA, pp. 3-17.
13. Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Sharygin, V.V. and Dubyna, O.V. (2012), *Zap. Ukr. mineral. tov-va*, Vol. 9, pp. 7-34.
14. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Morgun, V.G. and Dubyna, O.V. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35, No. 4, pp. 99-113.
15. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Amashukeli, Yu.A. and Dubyna, O.V. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 5-6, Kyiv, UA, pp. 5-19.
16. Kryvdik, S.G., Dubyna, O.V. and Kogarko, L.N. (2012), *Materialy XXIX mezhdunar. konf., Rudnyi potencial shchelochnogo, kimberlitovoho i karbonatitovogo magmatizma*, Sudak-Moscow, 14-22 sent., Moscow, RU, p. 82.
17. Kryvdik, S.G. (2017), *Geokhimiya ta rudoutvorenniya*, Vyp. 38, Kyiv, UA, pp. 58-69.
18. Lazarenko, E.K., Lavrinenko, L.F., Buchinskaya, N.I., Galiy, S.A., Voznyak, D.K., Galaburda, Yu.A., Zatsiha, B.V., Ivanova, A.V., Kvasnytsya, V.M., Kulchytska, H.O., Kuts, V.P., Melnikov, V.S., Pavlyshyn, V.I. and Turkevich, G.I. (1981), in Lazarenko, E.K. (ed.), *Mineralogiya Priazoviya*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 432 p.
19. Morgun, V.G. (2012), *Petrology of alkaline metasomatites in the East Avov area (Ukrainian Shield)*, PhD geol. sci. dis., Kyiv, UA, 20 p.
20. Nechelyustov, G.N. and Pozharizkaya, L.K. (1986), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 8, No. 5, Kyiv, UA, pp. 38-48.
21. Sorokhtina, N.V. and Kryvdik, S.G. (2008), *Materialy XXV Vseros. seminar s uchastiem stran SNG, May, 23-26*, St. Petersburg, RU, pp. 147-149.
22. Sharygin, V.V., Kryvdik, S.G., Pospelova, L.N. and Dubyna, O.V. (2009), *Dokl. AN RAN*, Vol. 425, No. 6, Moscow, RU, pp. 810-815.
23. Sharygin, V. and Kryvdik, S. (2014), *Materialy 8 nauk. chytan' im. akad. Ye. Lazarenka, Lviv-Chynadieve, 11-14 veres. 2014*, in Matkovskiy, O.I. (ed.), *Vyd-vo I. Franko Lviv Nat. Univ.*, Lviv, UA, pp. 167-170, available at: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Minzb_2014_64_1_19.
24. Sharygin, V.V., Kryvdik, S.G., Karmanov, N.S. and Nigmatulina, E.N. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 4, Kyiv, UA, pp. 77-94.
25. Sheremet, E.M., Kryvdik, S.G. and Sedova, E.V. (2014), *Redkometalnye granity Ukrainського shchita (petrologiya, geokhimiya, geofizika i rudosnost)*, in Ponomarenko, O.M. and Antsiferov, A.V. (eds), *Noulidzh, Donetsk, UA*, 250 p.

26. Atencio, D., Andrade, M.B., Christy, A.G., Giere, R. and Kartashov, P.M. (2010), *Canad. Miner.*, Vol. 48, pp. 673-698.
27. Dumańska-Słowik, M., Pieczka, A., Tempesta, G., Oleiniczak, Z. and Heflik, W. (2014), *Amer. Miner.*, Vol. 99, pp. 2008-2017.
28. Hogarth, D.D. (1977), *Amer. Miner.*, Vol. 62, pp. 403-410.
29. Morozewicz, J. (1930), *Miner. und Petrogr. Mitt., Neue Folge.*, Bd 40, H. 5-6, pp. 335-436.
30. Nasraoui, M. and Bilal, E. (2000), *Journal of Asian Earth Sciences*, Vol. 18, pp. 237-251.
31. Sharygin, V.V. (2014), *30th Intern. Conf., 29 Sept. - 02 Oct.*, Antalya, Turkey, pp. 156-158.
32. Tindle, A.G. and Breaks, F.W. (1998), *Canad. Miner.*, Vol. 36, pp. 609-635.
33. Zurevinski, S.E. and Mitchell, R.H. (2004), *Canad. Miner.*, Vol. 42, pp. 1159-1168.

Received 28.06.2017

С.Г. Кривдик¹, В.В. Шарыгин^{2,3}, А.В. Дубина^{1,4}, В.Г. Моргун¹, Л.Л. Томурко¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. Н.П. Семененко НАН України
03142, г. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net

² Федер. гос. бюджет. учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
630090, г. Новосибирск, РФ, пр-т Акад. Коптюга, 3

³ Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования
Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, РФ, ул. Пирогова, 1
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

⁴ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Учебно-научный институт "Институт геологии"
03022, г. Київ, Україна, ул. Васильковская, 90
E-mail: dubyna_a@ukr.net

Ta-Nb МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ ВОСТОЧНОГО ПРИАЗОВЬЯ (УКРАИНА)

Приведены результаты микрзондового исследования минералов Nb и Ta в щелочных магматических и метасоматических породах Восточного Приазовья. В Октябрьском массиве исследованы минералы супергруппы пироклора в биотит-эгириновых дайковых микрофойяитах, агпаитовых фонолитах и мариуполитах. В щелочных метасоматитах (фенитах) сел Дмитровка и Хлебодаровка, а также балки Калмыцкая (приток р. Кальмиус) минералы группы пироклора служат главными концентраторами Nb и Ta, подчиненное значение имеют колумбит и фергусонит-(Y). В минералах группы пироклора преобладают собственно пироклоры с низким или умеренным содержанием Ta, REE, Y, Zr, U, Th, Pb, но сравнительно часто встречаются разновидности с высоким содержанием этих элементов (Ta₂O₅ до 13–24 %, REE₂O₃ (до 13–30), Y₂O₃ (до 7–15), ZrO₂ (до 12), UO₂ (до 14), ThO₂ (до 10), PbO (до 15–33 %). В карбонатитах Хлебодаровского карьера пироклор представлен низкотанталовыми разновидностями с переменным содержанием REE, Y, Th. В мариуполитах и фонолитах Октябрьского массива выявлены как низкотанталовые, так и высокотанталовые пироклоры с повышенным и высоким содержанием Zr и U, тогда как в щелочных метасоматитах Дмитриевского карьера пироклор имеет разнообразный состав, включая высокоиттриевые разновидности. Преобладание минералов группы пироклора над другими ниобатами объясняется высокой щелочностью вмещающих пород. Значительная часть Nb изоморфно входит в титановые и титаносодержащие силикаты и оксиды (%): ильменит (до 6), рутил (до 10,7), псевдорутил (до 13), баотит (до 7–18), цирконолит-(Y) (до 8), куплетскит (до 5–8).

Ключевые слова: щелочные породы, минералы группы пироклора, колумбит, фергусонит-(Y).

*S.G. Kryvdik*¹, *V.V. Sharygin*^{2,3}, *O.V. Dubyna*^{1,4}, *V.G. Morgun*¹, *L.L. Tomurko*¹

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: kryvdik@ukr.net

² V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy,
Siberian Branch of the RAS
3, Acad. Koptyug Ave., Novosibirsk, Russia, 630090

³ Novosibirsk State University
1, Pirogov St., Novosibirsk, Russia, 630090
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

⁴ Taras Shevchenko Kyiv National University
Educational-scientific institute "Institute of Geology"
90, Vasylkivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022
E-mail: dubyna_a@ukr.net

Ta-Nb MINERALIZATION IN THE ALKALINE ROCKS OF THE EASTERN AZOV AREA (UKRAINE)

New results of investigation of Nb and Ta mineralization in the magmatic and metasomatic rocks of the Eastern Azov area are presented. The pyrochlore super group minerals in the biotite-aegirine dike microfoyaite, agpaitic phonolites and mariupolites of the Oktyabrsky massif are investigated. In addition to "usual" pyrochlores typical of mariupolites of the Oktyabrsky massif the relatively high-tantalum (13.2 % Ta₂O₅) pyrochlore with high content of ZrO₂ (up to 6.7 %) is identified in microfoyaite. The minerals of pyrochlore super group contain a high concentration of rare earth elements (up to 19 % REE₂O₃) and variable concentration of U and Th. In the agpaitic phonolites two types of minerals of pyrochlore group are distinguished: 1) Ta-rich (up to 23.8 % Ta₂O₅) and high-Zr (11.6 % ZrO₂); 2) REE-rich (up to 31 % REE₂O₃) varieties. The first type is distinguished by high content of Zr (as for pyrochlore) as well as by high content of Ta. Pyrochlore in gneiss-like mariupolites is characterized by high content of sodium (10.05–10.85 % Na₂O), rare earths (12–18 % REE₂O₃) and uranium (7.3–12.86 % UO₂) in contrast to mariupolite ones. In the alkaline metasomatites (fenites) from the Dmytrivka and Khlivodarivka quarries and Kalmytska ravine (the tributary of the Kalmius River) the pyrochlore group minerals are the main Nb-Ta-hosted minerals, while columbite and fergusonite-(Y) play a subordinate role. Pyrochlore is most predominant among the pyrochlore group minerals. Low or moderate content of Ta, REE, Y, Zr, U, Th, Pb is typical for minerals of pyrochlore group, but varieties with high concentration (%) of these elements occur there comparatively often: Ta₂O₅ (to 13–24), REE₂O₃ (up to 13–30), Y₂O₃ (up to 7–15), ZrO₂ (up to 12), UO₂ (up to 14), ThO₂ (up to 10), PbO (up to 15–33). Varieties with increased or high REE content (19 %) and low or moderate Ta, Th and U content prevail among minerals of pyrochlore group in the alkaline metasomatites (fenites) of the Dmytrivka quarry. Species with high Pb content (up to 29 % PbO) and separate grains with high content of SrO and BaO, ThO₂ are also found in some samples. The predominance of pyrochlore group minerals over other niobates is explained by high alkalinity of the hosted rocks. Columbite is quite rare in metasomatites of the Dmytrivka and Khlivodarivka quarries. Fergusonite-(Y) is also quite rare mineral, and it was analyzed as small inclusions in astrophyllite, ilmenite and perraultite only in alkaline metasomatites of the Dmytrivka quarry. A significant portion of Nb is isomorphically included in titanium and titanium-containing silicates and oxides (%): ilmenite (up to 6), rutile (up to 10.7), pseudorutile (up to 13), baotite (up to 7–18), zirconolite-(Y) (up to 8), kupletskite (up to 5–8).

Keywords: alkaline rocks, pyrochlore group minerals, columbite, fergusonite-(Y).