

УДК 549.66+549.744: 549.02: 549.08: 548.734 (477.62)

В.М. Хоменко¹, Д. Реде², О.О. Косоруков¹, С.М. Стрекозов³

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

² GeoForschungsZentrum
D-14473, Potsdam, Germany, Telegrafenberg

³ Приазовська КГЕ КП "Південукргеологія"
85700, Донецька обл., Волноваський р-н,
м. Волноваха, Україна, вул. Леніна, 20

БРИТОЛІТ, ЦЕРИТ ТА БАСТНЕЗИТ АНАДОЛЬСЬКОГО РУДОПРОЯВУ (СХІДНЕ ПРИАЗОВ'Я)

Анадольський рудопрояв рідкісноземельних елементів (РЗЕ) церієвої групи, розташований у Східному Приазов'ї, відомий незвичайною асоціацією рудних мінералів, серед яких домінує аланіт. Натомість дуже незначну роль відіграють флуоркарбонати РЗЕ, а монацит, тантало-ніобати, циркон практично відсутні. Комплексними дослідженнями з застосуванням методів рентгенівської дифракції, локального мікроаналізу і електронної мікроскопії визначено, що найбільш ранніми мінералами руд є силікати РЗЕ бритоліт та церит, релікти яких у вигляді кородованих зерен у незначній кількості збереглися в ядрах кристалів аланіту. Середній склад бритоліту відповідає кристалохімічній формулі $(Ca_{1,48}Sr_{0,11}REE_{0,27})_{1,86}(Mn_{0,02}REE_{2,98})_3(Si_{2,95}Al_{0,01}P_{0,04})O_{12}(OH, F)$, а цериту — $(REE_{7,46}Y_{0,04}Ca_{1,36}Sr_{0,14})_9(Fe^{3+}_{0,54}Mn^{2+}_{0,19}Mg_{0,04}Al_{0,02}Hf_{0,01})_{0,8}Ca_{0,2}(Si_{5,93}P_{0,07})_6O_{24}(SiO_3OH)(OH, F)_{1,12}$. Вміст лантанодів у цих фазах сягає 67,5–68 % ΣREE_2O_3 . Входження такої кількості РЗЕ у структуру бритоліту компенсується виникненням вакансій в позиції Al. Склад лантанодів характеризується вираженим домінуванням легких елементів за переважного їх співвідношення $Se > La > Nd$ в бритоліті та $Se > Nd > La$ — в цериті. Виявлено дві відміни бастнезиту, які розрізняються за складом, морфологією й асоціацією з іншими рудними фазами. Рання генерація бастнезиту розвивається за рахунок бритоліту і цериту, трапляючись разом з ними у складі включень в аланіті. Її кристалохімічна формула характеризується підвищеним вмістом Ca та домішок Me^{2+} : $(REE_{0,85}Y_{0,01}Ca_{0,15}Sr_{0,003}Pb_{0,01}Mn_{0,001}Fe_{0,002})_{1,026}(CO_3)F$. Малокальцієвий бастнезит $(REE_{0,95}Ca_{0,007}Sr_{0,004})_{0,96} \times (CO_3)F$ утворює мономінеральні включення в аланіті або окремі виділення неправильної форми у гетитовій руді. Характерною рисою цієї відміни бастнезиту є різке зростання в ній частки La, в окремих випадках до $La \geq Se$, і найбільша серед рудних фаз рудопрояву частка РЗЕ (ΣREE_2O_3 до 78 %). Нормовані за хондритом спектри РЗЕ бритоліту, цериту та Ca-бастнезиту практично співпадають. Це свідчить про формування силікатів РЗЕ протягом однієї фази метасоматично-гідротермального рудоутворення та про успадкування їх складу в ході заміщення бастнезитом. Всі вони демонструють різке збагачення легкими елементами церієвої групи та складний характер фракціонування середніх та важких РЗЕ. Ці особливості можуть свідчити про сильно диференційоване корове джерело надходження РЗЕ. Характерною рисою бастнезиту другої генерації є зростання фракціонування лантану, яке відбувалось у ході перекристалізації в низькотемпературному гідротермальному процесі. Обговорюється можливий зв'язок рудогенерувальних флюїдів з диференційованими гранітними інтрузіями, а також модель ранньої стадії рудоутворення.

Ключові слова: рідкісноземельні руди, бритоліт, церит, бастнезит, кристалохімія.

© В.М. ХОМЕНКО, Д. РЕДЕ, О.О. КОСОРУКОВ, С.М. СТРЕКОЗОВ, 2013

ISSN 0204-3548. *Мінерал. журн.* 2013. 35, № 3

11

Вступ. Анадольський або Тавлівський [4] чи Каранський [7] рудопрояв було відкрито у Східному Приазов'ї, у правобережній частині б. Тавла, наприкінці 1980-х рр. За результатами геологічної зйомки виділено рудне тіло переважно епідот-аланітового та кварц-флюорит-аланітового складу, яке простежується в північно-західному напрямку на 900 м. З них близько 350 м відстежується в корінних породах, а решта трасується за геохімічними даними у ґрунтовому шарі. Тіло має нахилене в південно-західному напрямку залягання з кутом нахилу 30—45°. За даними вивчення керну свердловин було встановлено, що потужність рудних тіл коливається від 0,1 до 1,4 м. Структурно рудопрояв приурочений до північно-східного флангу Криворізько-Павлівської тектонічної зони, представленої субвертикальною зоною мілонітизації та дроблення порід з поодинокими дайками камптонітів, діабазів і діабазових порфіритів. Потужність зони мілонітизації коливається від 30 до 60 м.

Рудопрояв перетинає біотитові палеопротерозойські двопольовошпатові граніти та мігматити анадольського комплексу (за даними [4] — граносієніти хлібодарівського комплексу) на ділянці, насиченій численними гранітизованими ксенолітами діорито-гнейсів, тінювих мігматитів токмацького комплексу (2730 млн рр.) та великими, до 1500 м, реститами біотитових, біотит-амфіболових, біотит-гранат-амфіболових гнейсів і піроксенових, амфібол- та гранатвмісних кристалосланців темрюцької світи (AR_3). Усі вмисні породи метасоматично змінені, потужність польовошпатових та аланіт-кварц-епідотових метасоматитів становить 0,5—4 м.

Ділянки зруденіння характеризуються значною мінливістю текстурно-структурних особливостей, речовинного складу та розмірів окремих мінералів. За мінеральним складом виділено кілька різновидів рудних метасоматитів, серед яких переважають аланітові, кварц-аланітові та кварц-флюорит-аланітові. Описані також амфібол-апатит-аланітові, флюорит-апатит-аланітові та інші відміни [2, 4, 6, 7].

Найпоширенішим мінералом метасоматитів та головним компонентом руд є аланіт [2, 6, 7]. Саме ця особливість Анадольського рудопрояву робить його унікальним серед відомих сьогодні родовищ РЗЕ і привертає особливу увагу дослідників до вивчення його мінералогії та реконструкції умов утворення.

Незвичайне поєднання структурно-геологічних і мінералогічних характеристик Анадольського рудопрояву зумовило його віднесення до нової в межах Українського щита (УЩ) гідротермально-метасоматичної рідкіснометалевої аланітової формації [8], яку пов'язують з процесами тектоно-магматичної активізації в пізньому протерозої [7, 8].

Слід констатувати вкрай слабку вивченість речовинного складу руд, хоча саме ця кропітка робота мала б передувати генетичним висновкам. Так, серед інших рідкісноземельних мінералів у рудах попередніми дослідниками були виявлені церит [2, 5], бастнезит [2, 6], паризит [7], бритоліт та неідентифіковані мінерали групи флуоркарбонатів [4]. Разом з тим до останнього часу хімічний склад був визначений, окрім аланіту, лише для цериту ([5], один аналіз), а за допомогою рентгенівських методів було підтверджено наявність у руді лише цериту [5] і бастнезиту [6]. Висновки про присутність у руді решти рідкісноземельних мінералів були зроблені лише в ході оптико-мікроскопічного вивчення шліфів.

Результати комплексного мінералогічного дослідження анадольських руд з застосуванням методів рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії та мікрозондового аналізу, наведені у роботі [9], показали, що в Анадольському рудопрояві найбільші значення концентрації РЗЕ спостерігаються в найбільш ранніх фазах — бритоліті, цериті та у розвитку по них бастнезиті. Ця рання рудна асоціація передувала у часі утворенню основного аланітового зруденіння. Взаємоузгоджене пояснення геохімічних та мінералогічних особливостей рудопрояву є логічним шляхом наближення до розуміння процесу його утворення в цілому. При цьому особливо важливе значення для обґрунтування джерела РЗЕ має вивчення асоціації найбільш ранніх мінералів, яка фіксує початкові *PTX*-умови рудоутворювального процесу.

Метою даної роботи є детальна кристалохімічна характеристика ранніх рідкісноземельних мінеральних фаз Анадольського рудопрояву, аналіз їх хімічної зональності, морфології, співвідношення з іншими ранніми мінералами та з аланітом. Ретельний аналіз цього масиву даних дозволяє отримати інформацію про фізико-хімічні особливості середовища та послідовність кристалізації мінералів-носіїв РЗЕ, а відтак створює базис для розумін-

ня генезису цього незвичайного геологічного об'єкта.

Відбір та підготовка зразків. Зразки рідкісноземельних руд для мінералогічних досліджень були відібрані з валової проби масою 2–3 т з кількох канав, що зберігається на території Приазовської КГП. З огляду на проведену рекультивацию наземних виробок, ця проба наразі є єдиним джерелом для вивчення мінералогії рудопрояву. Вибрано візуально різні відміни масивних руд та зруденілих змінених порід. З кожного зразка вагою 0,5–2 кг було виготовлено два-чотири петрографічних шліфа, після вивчення яких було відібрано дев'ять різних за мінеральним складом та структурою зразків для детальних мінералогічних досліджень. Враховуючи велике розмаїття рудних метасоматитів і мінливість їхнього складу, такий метод відбору потенційно забезпечує навіть більш повне представництво різних мінеральних асоціацій, ніж відбір з обмеженої кількості профілів рудного тіла в канаві.

За мінеральним складом серед вивчених нами зразків можна виділити кварц-аланітові, кварц-флюорит-аланітові, епідот-амфібол-аланітові, гідрогетит-епідот-аланітові та гідрогетит-кварц-флюорит-аланітові відміни руд, причому співвідношення між основними рудоутворювальними мінералами часто докорінно змінюється навіть у межах зразка величиною 5–10 см у перетині.

Для подальшого вивчення мінералів за допомогою електронно-мікроскопічного та мікросондового методів з кожного відібраного зразка було виготовлено від одного до трьох непокритих полірованих шліфів, а з трьох зразків масивних кварц-аланітових, кварц-флюорит-аланітових та гідрогетит-кварц-флюорит-аланітових руд виділено монофракції головних рудоутворювальних мінералів для подальшого вивчення рентгенодифракційними методами.

Методи досліджень. *Рентгенодифракційний метод.* Рентгенофазовий аналіз зразків виконано на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 з фільтрованим $\text{CoK}\alpha_{\text{сер}}$ випромінюванням. Як фільтри використано залізну фольгу товщиною 12 мкм. Зйомку рентгенограм здійснювали в діапазоні кутів подвійного відображення 2–80° 2 θ в дискретному режимі з кроком сканування 0,05 2 θ з експозицією 3 с в кожній точці. Положення дифракційних максимумів на порошкових рентгенограмах ви-

значали за допомогою графічної програми *Origin 7.5*. Для якісного аналізу визначення фазового складу досліджених зразків встановлені значення міжплощинних відстаней порівнювали з наведеними для мінералів у файлі *PDF-2* Міжнародного центру з дифракційних даних (*ICDD*) 2003 р. Кількісний вміст мінералів у досліджуваних зразках встановлювали за співвідношенням значень інтенсивності відповідних дифракційних ліній.

Для визначення параметрів елементарних комірок мінералів спершу проводили індексування рентгенограми з використанням даних про параметри ґраток мінералів, зібраних у *PDF-2*. Після знаходження індексів відображень розраховували параметри елементарних комірок мінералів, які уточнювали методом найменших квадратів за допомогою програми *Lattice*.

Відзначимо, що для надійної ідентифікації РЗЕ-вмісних фаз особливе значення має їх "пряме" визначення за допомогою рентгенофазового аналізу, оскільки їх виділення за результатами оптичних методів та/або мікросондового хімічного аналізу залишає без відповіді багато питань. Причиною цього є дрібнозернистість, щільне проростання, відсутність або ненадійність даних щодо низки важливих компонентів (С, Н, F та ін.) і складність та водночас близькість між собою хімічних формул окремих фаз.

Оскільки всі основні рідкісноземельні фази мають дуже велику густину (>4–4,5 г/см³), для їх рентгенівської ідентифікації досліджено виділену в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР) важку фракцію руд (>3,5 г/см³), в якій домінує аланіт, інколи разом з гідрогетитом. Присутність останнього, як і великий вміст заліза в аланіті, зумовлює високий фон і незначну контрастність окремих піків на отриманих дифрактограмах важких фракцій руд. До того ж, у багатьох випадках діагностичні піки різних рідкісноземельних мінералів перекриваються, що додатково утруднює їх визначення.

Враховуючи ці обставини, для попереднього розділення різних мінеральних фаз нами була застосована методика покровокового збагачення попередньо виділених важких фракцій з допомогою магнітного сепаратора. Усього було отримано шість електромагнітних фракцій у порядку зменшення їх магнітної

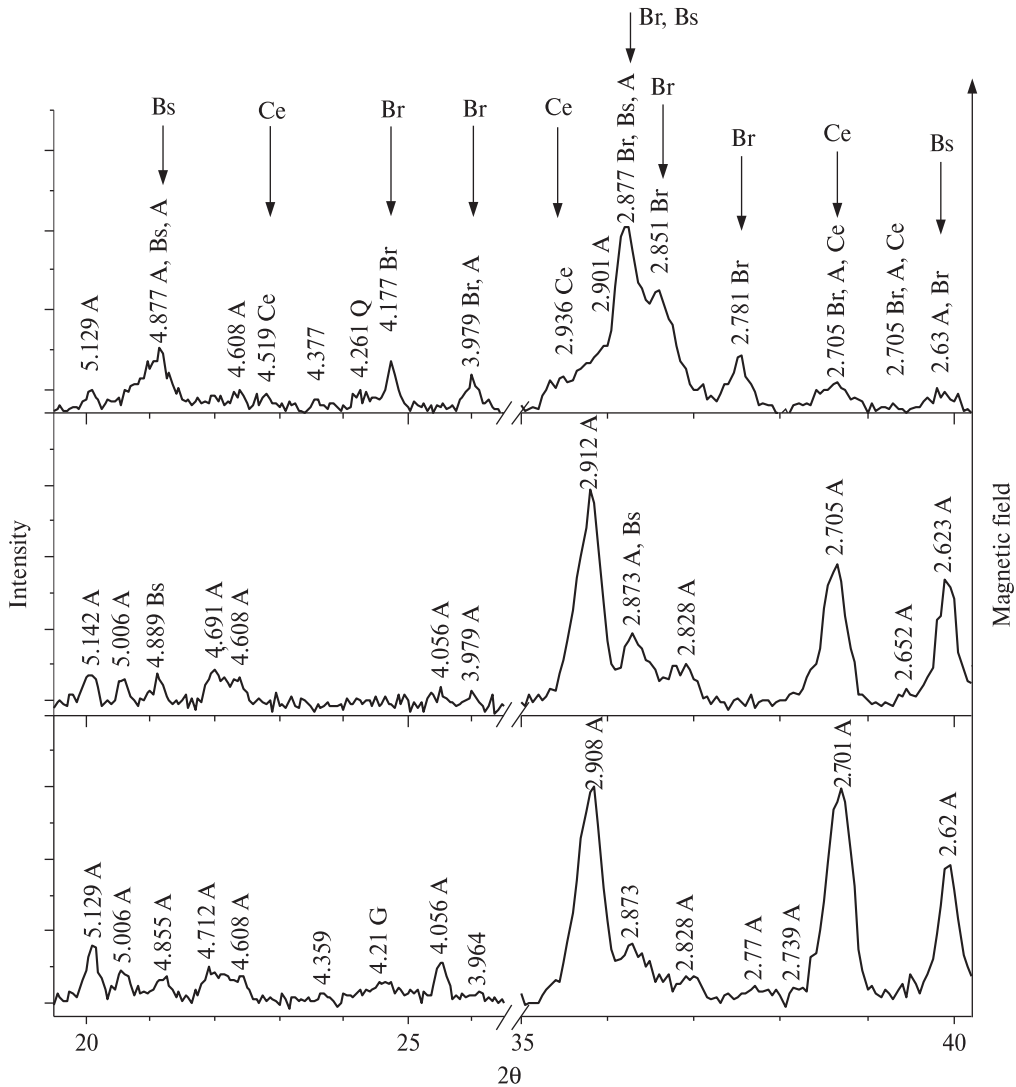


Рис. 1. Порошкові рентгенограми важких фракцій (>3,5 г/см³) багаті аланітової руди після магнітної сепарації: знизу вгору — фракції 2, 4, 6 (див. текст). Діагностичні піки: А — аланіт, Br — бритоліт, Bs — бастнезит, Ce — церит, G — гетит, Q — кварц

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of some heavy fractions (>3.5 g/cm³) selected from the rich allanite ore by the magnetic separation (see text): fraction 2 (the upper), 4 (middle) and 6 (down). Diagnostic peaks: A — allanite, Br — britholite, Bs — bastnäsite, Ce — cerite, G — goethite, Q — quartz

сприйнятливості. Магнітне поле електромагніту створювалось, відповідно, постійним струмом (А) і напругою (V): 1,5 А та 40 V (фракція 1); 2 А та 60 V (фракція 2); 2,5 А та 70 V (фракція 3); 2,2 А та 80 V (фракція 4); 2,6 А та 80 V (фракція 5). Остання, фракція 6 — це немагнітний залишок, зерна якого не притягувались до полюсів електромагніту за максимальної напруги магнітного поля (струм 2,6 А; напруга 80 V).

Електронна мікроскопія. Дослідження форм виділення, типу зональності окремих мінеральних фаз та співвідношень між ними проведено за допомогою растрового електронно-

го мікроскопа *JSM-6700F (JEOL)*, застосовано збільшення до 2200 за напруги 20 kV. Для попереднього визначення мінералів за їх складом застосовано енергодисперсійну приставку для мікроаналізу *JED-2300*.

Електронно-зондовий мікроаналіз. Мікрозондові аналізи рідкісноземельних мінералів виконано на приладі фірми *JEOL (JXA-8500F HYPERPROBE)* у лабораторії *GFZ (Потсдам)*. Інтенсивності ліній характеристичного рентгенівського спектра виміряно за напруги 20 kV, струму через зразок 10⁻⁸ А та за змінного діаметра електронного зонда в залежності від розмірів зерен (сфокусований промінь або

зонд діаметром 1—2 мк). Тривалість накопичення сигналу становила 20 с для піків Fe, Mn та Zr, 30 с — для F, Al, Si, P, Ca, Zn та Sr, 50 с — для Y, лантановидів, Hf, Pb, Th та U. Як еталони використано синтетичні оксиди металів та фосфати РЗЕ. Внесення поправок у розрахунки значень концентрації елементів виконано за допомогою методу *Armstrong-CITZAF* [11].

Результати. Рентгенівське визначення мінералів-концентраторів РЗЕ. На рентгенограмах трьох виділених шляхом магнітної сепарації важких фракцій, що характеризуються найбільшою магнітною сприйнятливістю, домінують піки аланіту. За максимумом 4,20 Е в цих фракціях встановлюється також присутність домішки слабо розкристалізованого гетиту. Типове співвідношення значень інтенсивності дифракційних ліній аланіту близько 5,13 та 4,89 Е в цих пробах становить ~2. Це індикативне співвідношення змінюється з падінням магнітної сприйнятливості фракцій — у фракції 4 (2,2 А та 80 V) воно становить 1 і надалі послідовно зменшується на рентгенограмах фракцій 5 і 6 за рахунок зростання інтенсивності дифракційної лінії в районі 4,88—4,89 Е. Ці зміни можуть бути спричинені появою у фракції 4 достатньої кількості немагнітного РЗЕ-карбонату бастнезиту і подальшим зростанням його частки у фазовому складі зразків з меншою магнітною сприйнятливістю (фракції 5 та 6). Так, у фракції 6 бастнезит вже надійно ідентифікується за інтенсивною лінією 4,88 Е. Слабкіші дифракційні смуги бастнезиту співпадають із дифракційними лініями інших мінералів, що є у зразку немагнітної фракції.

Слабка дифракційна лінія 8,35 Е, а також ряд інтенсивних смуг (4,18; 3,98; 3,533; 3,252; 3,156; 2,877; 2,851; 2,781 Е) на рентгенограмі немагнітної фракції 6 співпадають з дифракційними лініями брیتоліту (*PDF-2, file 77-619*). Інтенсивність усіх характерних піків цього силікату РЗЕ свідчить про його значний вміст у важкій немагнітній фракції.

Присутність на рентгенограмі фракції 6 смуг 6,35; 5,40; 4,52; 3,46; 3,11 та 2,95 Е, які не співпадають з дифракційними лініями бастнезиту, брیتоліту, аланіту та кварцу, свідчить про наявність у важкій немагнітній фракції цериту.

Віднесення окремих дифракційних смуг до виявлених у фракції 6 немагнітних мінеральних фаз РЗЕ наведено на рис. 1. Слід зазначити, що ця фракція складає незначну частку

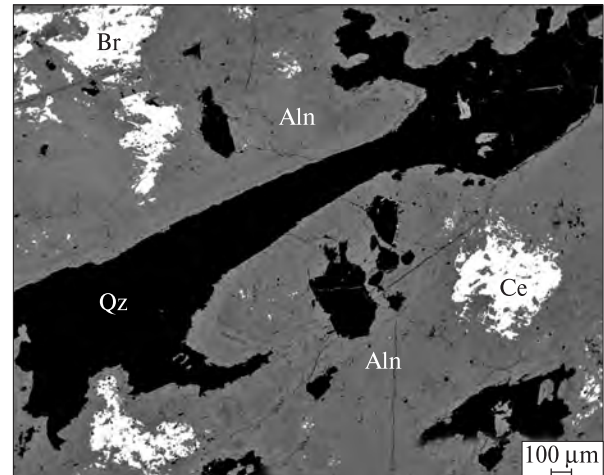


Рис. 2. Великі зональні кристали аланіту основної метасоматично-гідротермальної фази рудоутворення з включеннями залишків первинної рідкісноземельної мінералізації (світлі ділянки). Aln — аланіт, Br — брیتоліт, Ce — церит, Qz — кварц

Fig. 2. BSE image of large zoned allanite crystals representing the main metasomatic-hydrothermal phase of REE ore formation with inclusions of early REE mineralization (light parts). Aln — allanite, Br — britholite, Ce — cerite, Qz — quartz

у загальній масі важкого рудного концентрату (<1 %), а сумарна маса збагачених на другорядні рудні мінерали слабомагнітних фракцій 4—6 становить лише 2—3 % від маси концентрату. Основну масу багаті руди складає аланіт (80—95 %), який концентрується у магнітних фракціях. У руді постійно наявні також нерудні мінерали (до 15 %): кварц, флюорит та крипнокристалічні мінерали групи гетиту-гідрогетиту.

Таким чином, детальне вивчення мінералогії та особливостей будови другорядних мінералів-носіїв РЗЕ відіграє важливу роль насамперед у встановленні генезису і відтворенні процесів формування Анадоельського рудопрояву. Для оптимізації технології збагачення аланітових руд дослідження цих мінералів має другорядне значення.

Кристалохімічні особливості ранніх мінералів РЗЕ. Брیتоліт. Виявлені за допомогою електронно-мікроскопічних та мікрозондових досліджень морфологічні особливості та характер контактів рідкісноземельних мінералів свідчать про багатоетапну історію формування руд. Найбільш ранніми фазами є брیتоліт та церит, наявні у центральних частинах великих ідіоморфних кристалів аланіту у вигляді включень залишків кристалів з явними озна-

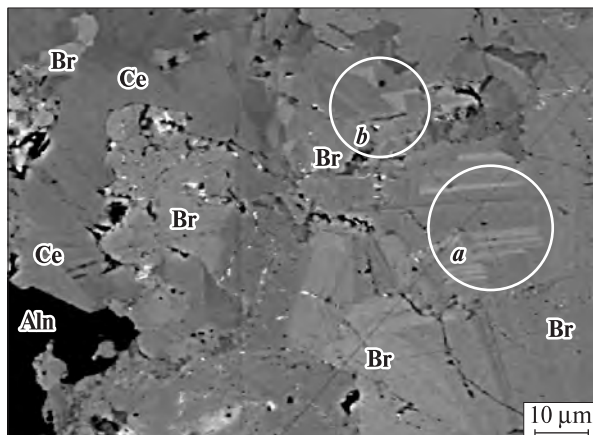


Рис. 3. Фрагмент включення резорбованих кристалів бритоліту в аланіті: приклади лінійної та секторальної зональності кристалів бритоліту (ділянки *a* та *b* відповідно) і співвідношення бритоліту та цериту (ліва верхня частина). Aln — аланіт, Br — бритоліт, Ce — церит

Fig. 3. Detail of altered britholite crystals included in allanite (BSE image): examples of linear and sectorial zonation of britholite crystals (areas *a* and *b*, correspondingly). Relationship between early REE minerals, britholite and cerite, can be seen on the upper left side of the image. Aln — allanite, Br — britholite, Ce — cerite

ками розчинення та заміщення [9]. Часто такі включення дезінтегровані та перетворені у скупчення дрібних зерен (рис. 2). Характерно, що залишки цих ранніх фаз частіше утворюють самостійні включення і рідше спостерігаються разом. В останньому випадку за морфологічними ознаками можна припустити, що церит утворився дещо пізніше бритоліту, оскільки інколи виявлено заповнення церитом резорбованих ділянок у бритоліті (рис. 3).

У залишках монокристалів бритоліту гарно простежується дуже тонка (ширина окремих зон не перевищує 0,5–1 мкм) хімічна зональність — чіткі лінійні зони, перпендикулярні осі *c* (рис. 3). Дослідження окремих зон із допомогою мікрозонда виявило зв'язок цієї зональності з контрастними коливаннями вмісту елементів ізоморфної пари Ca — РЗЕ (головним чином Ce).

Уточнення структури кристалів бритоліту різного складу дозволило визначити основні тенденції розподілу мінералоутворювальних елементів між трьома нееквівалентними структурними позиціями — дев'ятивершинниками *A1*, *A1a* (середня відстань *Me* — O від 2,76 до 2,52 Å відповідно) і семивершинником *A2* (*Me* — O від 2,48 до 2,60 Å). Кількісне співвід-

ношення катіонних позицій у структурі *A1*: *A1a*:*A2* = 1:1:3 [19, 25]. Для Si-бритолітів характер заповнення поліедрів іонами РЗЕ має вигляд $A2 > A1 \approx A1a$ [19].

Локальні аналізи бритоліту (12 точок з чотирьох зразків руди) були перераховані на кристалохімічні формули у розрахунку на 12,5 атомів O відповідно до ідеальної формули $Ca_2REE_3[SiO_4]_3(F, OH)$ (таблиця). Рентгеноструктурне вивчення Sr-бритоліту Хібінського масиву, близького за складом до досліджуваних нами в цій роботі, показало впорядкованість Sr у найбільших позиціях *A1* [3]. Розрахована для усередненого складу кристалохімічна формула бритоліту Анадольського рудопрояву відповідно до цих результатів має вигляд: $(Ca_{1,48}Sr_{0,11}REE_{0,27}\square_{0,14})_2(Mn_{0,02}REE_{2,98})_3 \times [(Si_{2,95}Al_{0,01}P_{0,04})O_{12}(OH, F)]$, де символом \square позначено вакансії в позиції *A1*. У цій формулі не розділені позиції *A1* і *A1a*, оскільки їхні розміри і, відповідно, характер заповнення, суттєво змінюються в залежності від складу бритоліту [25].

Варіації складу бритоліту Анадольського рудопрояву визначаються головним чином заміщенням $(REE^{3+} + SiO_4^{4-}) \rightarrow (Me^{2+} + PO_4^{3-})$. Вміст РЗЕ при цьому суттєво перевищує суму (Ca + Sr) і коливається у межах 3,06–3,6 а. ф. о. (таблиця), що відповідає сумарному вмісту оксидів РЗЕ (ΣREE_2O_3) до 67,5 %. Аналізи показують домінування елементів церієвої групи у формулі лантаноїдів: $(La_{0,64}Ce_{1,67}Pr_{0,19}Nd_{0,63} \times Sm_{0,06}Gd_{0,02}Dy_{0,04}Ho_{0,002}Er_{0,001}Lu_{0,002})_{3,255}$. Вміст Y низький, у межах 0,005–0,03 а. ф. о. Концентрація радіоактивних елементів також дуже низька: 0–0,003 а. ф. о. для Th і нижче межі визначення — для U. З низьким вмістом Th і U пов'язана слабка ступінь метамікстності мінералу, що, як було показано вище, дозволяє отримувати досить якісні дифрактограми бритоліту без попереднього прогрівання зразка.

Серед найбільш характерних особливостей складу бритоліту Анадольського рудопрояву слід відзначити: 1 — дуже високий вміст РЗЕ, що перевищує граничне стехіометричне значення (3 а. ф. о.) і вимагає для дотримання балансу заряду утворення вакансій у позиціях *A1* та/або замішень за оксібритолітовою схемою $Ca + (OH, F) \rightarrow REE + O$ (рис. 4); 2 — домінування легких РЗЕ групи Ce, насамперед Ce, La та Nd, за їх типового співвідношення $Ce > Nd \geq La$; 3 — постійна присутність

Хімічний склад та коефіцієнти кристалохімічних формул (атомів на формульну одиницю, а. ф. о.) рідкісноземальних мінералів ранньої асоціації Анадольського рудопрояву
 Chemical compositions and coefficients of crystallochemical formulas (atoms per formula unit, a. p. f. u.) of early REE minerals from Anatoli ores

Brimoniim / Britholite																							
Sample*	CaO	SrO	MnO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	HfO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total**	
A2a-2	9,54	1,37	0,39	18,33	32,97	2,72	7,98	0,58	0,06	0,08	0,05	0,05	0,06	0,07	0,24	0	0	0	0,29	22,99	0,47	98,2	
A5-g2	9,28	1,28	0,18	14,30	33,71	3,79	13,68	1,65	0,93	0,10	0,05	0	0,03	0,03	0,19	0,05	0,19	0,14	0,12	22,37	0,09	102,13	
A-6a(6)	9,50	1,17	0,27	11,92	33,77	4,03	13,97	1,45	0,53	0,07	0,07	0,03	0,03	0,03	0,20	0,06	0,10	0,03	0,05	21,25	0,20	98,78	
A-6b(4)	11,53	1,67	0,05	12,40	33,71	3,85	12,48	1,15	0,52	0,09	0,02	0,02	0,02	0,05	0,25	0,03	0,09	0,05	0,03	22,40	0,47	100,84	
Церит / Cerite																							
Sample*	CaO	SrO	MnO	FeO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total	
A2a-2(2)	3,73	N. d.	1,37	1,94	18,70	34,33	3,16	9,95	0,76	0,05	0,10	0,04	0,01	0	0,02	0	0	0,06	0,20	23,49	0,08	98,07	
A5-g2(2)	3,78	1,32	0,50	2,94	14,39	33,06	3,46	12,00	1,27	0,64	0,05	0,06	0,02	0	0,15	0,17	0,12	0,12	0,13	24,35	0,17	98,65	
A-6a(17)	4,73	0,83	0,70	1,95	11,71	32,53	4,02	14,44	1,53	0,64	0,09	0,06	0,01	0,01	0,25	0,10	0,07	0,04	0,04	24,04	0,31	98,16	
A-6b(3)	5,26	0,22	0,45	2,24	10,43	33,38	4,36	14,96	1,36	0,57	0,08	0	0,02	0,04	0,28	0,07	0,01	0,01	0,05	24,06	0,20	98,06	
Ca-бастнезиум / Ca-Bastnäsite																							
Sample*	CaO	SrO	MnO	FeO	PbO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total
A5-g2	3,34	0,13	0,07	0,36	0	13,70	37,92	5,08	18,13	2,29	1,11	0,25	0	0,08	0,03	0,03	0,55	0,20	0,16	0,63	0,47	84,58	
A-6a(4)	4,50	0,15	0,04	0	1,81	14,46	36,89	4,53	16,58	1,60	0,69	0,06	0,04	0	0,02	0,39	0,15	0,15	0,04	0,35	0,24	82,65	
A-6b	5,53	0,09	0,05	0,10	0,47	13,34	38,37	4,86	16,78	1,71	0,81	0,27	0,08	0	0	0,61	0,04	0,17	0,91	0,42	0,42	84,65	
Бастнезиум / Bastnäsite																							
Sample*	CaO	SrO	MnO	FeO	PbO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total
A2(2)	0,21	0,20	0	0	0	35,44	36,79	2,39	5,60	0,04	0,08	0,01	0,04	0,04	0,04	0,02	0	0	0,06	0,96	0,02	81,97	
Brimoniim (12,5 O) / Britholite (12,5 O)																							
Sample*	Ca	Sr	Mn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Yb	Lu	Y	Ta	Hf	Th	Al	Si	P	Total		
A2a-2	1,374	0,107	0,044	0,909	1,623	0,133	0,383	0,076	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,017	0,002	0	0,004	0,046	3,091	0,053	7,828		
A5-g2	1,327	0,099	0,020	0,704	1,648	0,184	0,652	0,077	0,041	0,004	0,002	0,000	0,001	0,013	0,002	0,007	0,004	0,019	2,985	0,011	7,812		
A-6a(6)	1,407	0,094	0,031	0,610	1,714	0,204	0,693	0,070	0,024	0,003	0,003	0,001	0,001	0,015	0,002	0,004	0,001	0,007	2,936	0,023	7,848		
A-6b(4)	1,632	0,128	0,006	0,604	1,631	0,185	0,589	0,052	0,023	0,004	0,001	0,001	0,002	0,018	0,001	0,003	0,001	0,005	2,960	0,053	7,898		
Церит (29 O) / Cerite (29 O)																							
Sample*	Ca	Sr	Mn	Fe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Yb	Lu	Y	Hf	Th	Al	Si	P	Total		
A2a-2(2)	1,271	N. d.	0,371	0,515	2,191	3,998	0,366	1,131	0,084	0,005	0,010	0,004	0,001	0	0,004	0	0,004	0,073	6,978	0,022	17,027		
A5-g2(2)	1,264	0,239	0,132	0,768	1,658	3,782	0,393	1,339	0,137	0,067	0,005	0,006	0,002	0	0,025	0,015	0,008	0,049	6,954	0,046	16,880		
A-6a(17)	1,590	0,151	0,185	0,512	1,359	3,741	0,459	1,617	0,165	0,067	0,009	0,006	0,001	0,001	0,041	0,009	0,005	0,014	6,865	0,082	16,868		
A-6b(3)	1,768	0,039	0,119	0,587	1,207	3,833	0,498	1,676	0,147	0,059	0,008	0	0,002	0,004	0,047	0,006	0	0,020	6,947	0,053	17,015		
Ca-бастнезиум (1,5 O) / Ca-Bastnäsite (1,5 O)																							
Sample*	Ca	Sr	Mn	Fe	Pb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Yb	Lu	Y	Hf	Th	Al	Si	P	Total	
A5-g2	0,108	0,002	0,002	0,009	0	0,152	0,417	0,055	0,195	0,023	0,011	0,003	0	0,001	0,001	0,009	0,001	0,006	0,019	0,012	1,026		
A-6a(4)	0,151	0,003	0,001	0	0,016	0,167	0,422	0,051	0,185	0,017	0,007	0,001	0,001	0	0	0,007	0,001	0,001	0,011	0,006	1,048		
A-6b	0,173	0,002	0,001	0,002	0,004	0,143	0,411	0,051	0,175	0,018	0,008	0,002	0,001	0	0	0,010	0,001	0,005	0,026	0,010	1,043		
Бастнезиум (1,5 O) / Bastnäsite (1,5 O)																							
Sample*	Ca	Sr	Mn	Fe	Pb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Yb	Lu	Y	Hf	Th	Al	Si	P	Total	
A2(2)	0,007	0,004	0	0	0	0,422	0,433	0,028	0,064	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0	0	0,002	0,030	0	0,994		

Примітка. * число у скобках — загальна кількість усереднених аналізів; ** сума включає також незначні домішки оксидів (<0,01 мас. %), що не увійшли до таблиці; N. d. — елемент не визначали. Вміст UO₂, Tb₂O₃, Er₂O₃ та Nb₂O₅ в усіх зразках нижче аналітичної межі визначення.
 Note: * in brackets are numbers of point analyses in each sample; ** total includes minor impurities (<0.01 wt. %) which are not listed in the Table; N. d. — not determined. UO₂, Tb₂O₃, Er₂O₃ and Nb₂O₅ contents were lower than analytical detection limits in all samples studied.

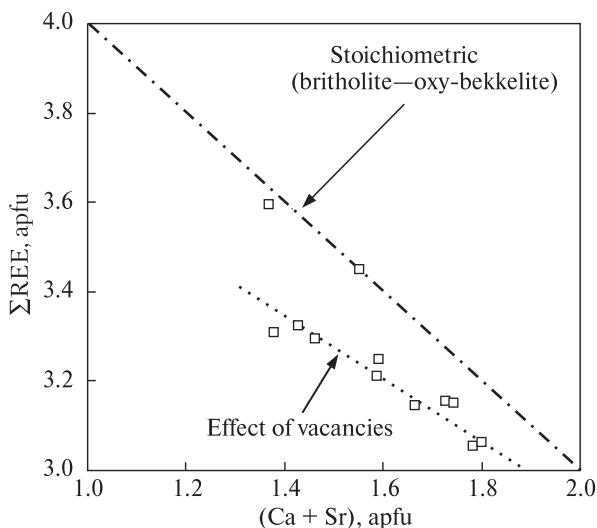


Рис. 4. Кореляція між вмістом РЗЕ та сумою двовалентних катіонів (Ca + Sr) у бритаоліті Анадольського рудопрояву. Два тренди заміщення відповідають компенсації заряду "надлишкових" катіонів РЗЕ за рахунок вакансій (основна схема) та ізоморфізму (OH, F)⁻ → O²⁻

Fig. 4. Variation of REE content versus Me²⁺ sum (Ca + Sr) in britholite from Anadol ores. Two substitution's trends represent "extra" charge compensation by vacancies (main scheme) or by substitution (OH, F)⁻ → O²⁻

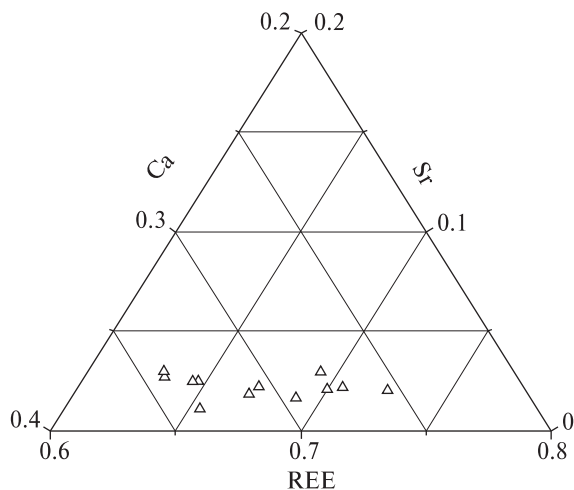


Рис. 5. Склад бритаоліту у координатах REE — Ca — Sr (фрагмент діаграми заселення А-позицій)

Fig. 5. Occupation of A positions in britholite represented in the REE — Ca — Sr ternary system

домішки Sr на рівні 0,1—0,14 а. ф. о., вміст якого не корелює ані з вмістом Ca, ані з сумою РЗЕ (рис. 5). Можливо, він наслідок специфічних рис складу мінералоутворювального середовища на ранній стадії рудогенезу. З кристалохімічної точки зору відсутність негативної кореляції між Ca та Sr може бути пояснена

тим, що основний тип заміщення у бритаоліті Анадольського рудопрояву Ca²⁺ → REE³⁺ має місце здебільшого в семивершинниках A2 та/або в дев'ятивершиннику A1a, тоді як Sr концентрується в найбільшій позиції A1.

Церит. Силікат легких лантаноїдів церит відомий від початку XIX ст., але досі встановлений у поодиноких геологічних об'єктах, які, тим не менш, охоплюють широкий спектр РТХ-умов мінералоутворення: від докембрійських пегматитів і карбонатитів до скарнів, метасоматизованих метаморфітів та гідротермальних жил [14]. Це вказує як на широкий діапазон умов кристалізації, так і на легкість заміщення цериту іншими стійкішими фазами.

Церит у метасоматитах Анадольського рудопрояву вперше був описаний Е.Я. Марченком [5]. В рудах Анадольського прояву трапляється, як і бритаоліт, у вигляді включень сильно розчинених, насичених дрібними порами і частково заміщених флуоркарбонатами РЗЕ дезінтегрованих зерен у центральних частинах кристалів аланіту (рис. 6) та флюориту. У ході збагачення руд він разом з бритаолітом і карбонатами РЗЕ накопичується у важкій немагнітній або слабوماгнітній (завдяки просторанню з аланітом) фракціях. За характером співвідношень з іншими мінералами руд церит з бритаолітом утворює пару найбільш ранніх мінералів-носіїв зруденіння. Він утворився одночасно з бритаолітом або одразу після нього впродовж першої фази метасоматичного рудоутворення, про що свідчать їхня просторова і хімічна близькість (рис. 2, 3).

Результати мікрозондових аналізів (24 точки у чотирьох зразках руд) свідчать про відносну сталість складу цериту в межах одного кристала. Інколи проявляється слабка зональність, однак, на відміну від бритаоліту, вона полягає у поступовому незначному зменшенні вмісту РЗЕ від центральних частин до периферії та фіксується лише завдяки мікрозондовим дослідженням.

Особливості хімічного складу цериту пов'язані з його структурою. За аналогією з парою бритаоліт—апатит, церит (ідеальна формула (Ce, Ca)₉(Fe³⁺, Mg, Al)(SiO₄)₆(SiO₃OH)(OH, F)₃) можна розглядати як силікат, ізоструктурний з вітлокітом, Ca₉Mg(PO₄)₆(PO₃OH) [23]. На можливість заміщень в аніонній частині вказує постійна присутність фосфору в аналізах цериту Анадольського рудопрояву (до

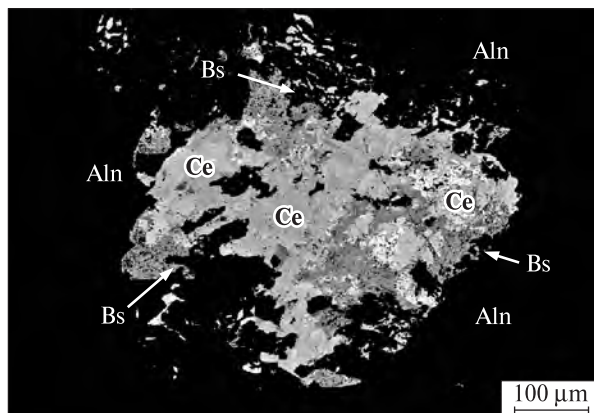


Рис. 6. Мікрофотографія включення залишків ранньої асоціації РЗЕ мінералів — цериту (основна маса) та бастнезиту (темніші приконтактні ділянки, іноді наростання ідіоморфних кристалів на рештки цериту) в кристали аланіту. Aln — аланіт, Bs — бастнезит, Ce — церит

Fig. 6. BSE image of resorbed early REE minerals included in allanite (Aln) crystal. Cerite (Ce, light areas) forms bulk of the inclusion, whereas bastnäsite (Bs, darker areas) replaces and overgrows cerite at the rim of the inclusion

0,5 % P_2O_5) та коливання дефіциту суми оксидів, що може вказувати на присутність типових для вітлокіту вакансій в позиціях ОН-груп. Кристалічна ґратка цериту вміщує три великі близькі за розмірами нееквівалентні позиції з середніми відстанями $Me - O$ від 2,55 до 2,59 Å, а також малі октаедри ($Me - O = 2,07$ Å) у пропорції 3:3:3:1. "Великі" позиції вміщують катіони легких REE, Ca, Sr. В ідеалі вони є дев'ятивершинниками ($8O + OH$), які, втім, можуть деградувати до восьмивершинних додекаедрів у процесі утворення вакансій на місці ОН [23]. Малі октаедри заселяються переважно три- або двовалентними катіонами Al, Fe, Mg, Mn.

Варіативність структури цериту обумовлює, з одного боку, його значну ізоморфну ємність, а з іншого — складність розрахунку кристалохімічної формули внаслідок невизначеності загальної суми і типу лігандів. Перерахунок середньої кількості катіонів, за даними всіх мікрозондових аналізів цериту, на 29 атомів О (ідеальна модель) виявляє надлишок кремнію та кальцію відносно кількості відповідних структурних позицій і дефіцит малих катіонів у октаедрах. Відомо, що надлишковий Ca відіграє роль компенсатора у випадку утворення дефіциту сумарного заряду катіонів через зменшення загальної кількості тривалентних катіонів (рис. 7). За даними рентгеноструктурних

досліджень, Ca займає в структурі цериту міжвузлові позиції, утворюючи тісний зв'язок з групами ОН [23].

Надлишок кремнію ми пов'язуємо з захопленням у процесі аналізу кремнезему з численних мікропор, що утворились в результаті неповного розчинення цериту (рис. 6). Корекція кількості SiO_2 на 0,9—1,3 % до стехіометричних значень ($Si + P = 7$ а. ф. о.) дозволила отримати усереднену формулу цериту Анадольського рудопояву у вигляді $(REE)_{7,46} \times Y_{0,04} Ca_{1,36} Sr_{0,14})_9 (Fe^{3+}_{0,54} Mn^{2+}_{0,19} Mg_{0,04} Al_{0,02} \times Hf_{0,01})_{0,8} Ca_{0,2} (Si_{5,93} P_{0,07})_6 O_{24} (SiO_3 OH)(OH, F)_{1,12}$. Прийнятий алгоритм розрахунку призводить до появи вакансій на місці ОН-груп у зв'язку з необхідністю дотримання балансу зарядів. Дійсна кількість таких вакансій буде залежати від реального співвідношення різновалентних іонів Fe, Mn та Ce у структурі мінералу.

Загальний вміст REE_2O_3 в цериті Анадольського рудопояву коливається в межах 63—68 %. Близько половини цієї величини припадає на оксид Ce_2O_3 , а сума $Ce_2O_3 + La_2O_3 + Nd_2O_3$ перевищує 90 % суми оксидів РЗЕ.

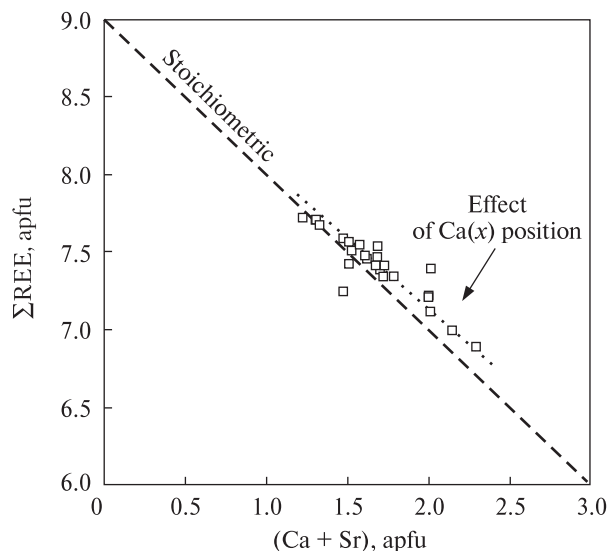


Рис. 7. Кореляція між сумою двовалентних катіонів (Ca + Sr) та вмістом РЗЕ у цериті Анадольського рудопояву. Зі зменшенням вмісту REE^{3+} простежується відхилення від стехіометричної пропорції внаслідок компенсації заряду за рахунок входження "надлишкового" Ca у міжвузлові позиції [23]

Fig. 7. Variation of total REE content with sum of big 2^+ cations (Ca + Sr) in cerite from Anadol ore. Deviation from stoichiometric proportion with total REE decrease is caused by charge compensation with Ca in regular vacancies of cerite structure [23]

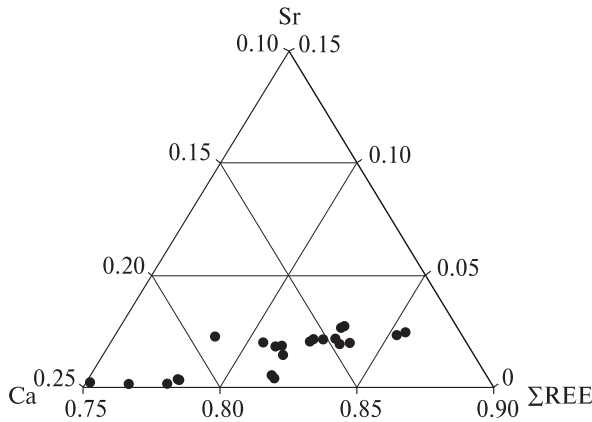


Рис. 8. Склад цериту Анадоляського рудопояву в координатах REE — Ca — Sr (діаграма заселення великих REE позицій)

Fig. 8. Composition of cerite from Anadol ore represented in the REE — Ca — Sr ternary system (occupation of the big REE site in the cerite structure)

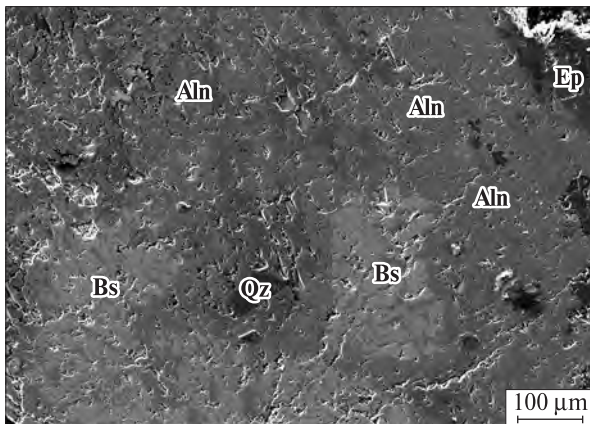


Рис. 9. Мікрофотографія резорбованих кристалів бастнезиту (псевдоморфози по бритоліту та/або цериту?) в аланіті. Aln — аланіт, Bs — бастнезит, Ep — епідот, Qz — кварц

Fig. 9. BSE image of resorbed bastnäsite crystals (pseudomorphoses on britholite and/or cerite?) in allanite. Aln — allanite, Bs — bastnäsite, Ep — epidote, Qz — quartz

Усереднена формула лантаноїдів — $(La_{1,43} \times Ce_{3,78} Pr_{0,45} Nd_{1,56} Sm_{0,15} Gd_{0,06} Dy_{0,01} Ho_{0,005} Yb_{0,001} \times Lu_{0,001})_{7,45}$. Як і у бритоліті, спостерігається домінування церієвої групи, хоча пропорції між окремими елементами у цих мінералах дещо різні (таблиця). Y_2O_3 наявний у невеликій кількості (0—0,6 %), що в середньому відповідає 0,037 а. ф. о.

Особливістю цериту Анадоляського рудопояву, яка вирізняє його з-поміж проаналізованих досі зразків [14, 23 та ін.], є високий вміст заліза (до 2,5 % FeO) та марганцю на

фоні дуже низького вмісту інших малих катіонів — Al та Mg (таблиця).

На загал, за переліченими компонентами церит близький до описаного вище бритоліту, від якого відрізняється, насамперед, постійною наявністю Fe, більшим вмістом домішок Mn, Mg, Al та суттєво меншим — Ca та Sr. Дефіцит суми оксидів вказує на вміст OH та/або F на рівні 1—2 %, що добре узгоджується з даними, отриманими шляхом класичного хімічного аналізу [5, 14].

Характер заповнення катіонами великих структурних позицій у проаналізованих зразках цериту відображено на трикутній діаграмі (рис. 8). З цього рисунку видно, що за зростання вмісту кальцію у цериті спостерігається тенденція до зменшення кількості лантаноїдів і, на відміну від бритоліту (рис. 5), стронцію. Це свідчить про взаємний ізоморфізм великих двовалентних катіонів і розташування Ca та Sr в однотипних структурних позиціях. Їхня сумарна концентрація контролюється дефіцитом PЗЕ.

Бастнезит. Флуоркарбонат бастнезит (ідеальна формула $Ce(CO_3)F$) розвивається по ранніх PЗЕ-силікатах бритоліту та цериту, утворюючи реакційні облямівки та заміщуючи їх (рис. 6). Інколи він набуває форми ідіоморфних кристалів, що наростають на залишки ранніх фаз, але частіше має вигляд пористої дрібнокристалічної маси, можливо, в суміші з іншими флуоркарбонатами, що містить дуже дрібні вclusions неідентифікованих мінералів. Часто залишки первинних силікатів PЗЕ не зберігаються і бастнезит фіксується у вигляді окремих резорбованих кристалів (рис. 9). Нами зафіксовані поодинокі випадки збереження кородованих пористих зерен бастнезиту в охристій масі серед пізніх низькотемпературних мінералів (рис. 10). Існування таких відокремлених від аланіту виділень бастнезиту дозволяє припустити існування пізньої генерації цього мінералу, що утворилась після кристалізації аланіту або одночасно з ним.

Оскільки зерна бастнезиту здебільшого утворюють вclusions у центральних частинах кристалів аланіту, це свідчить, що він кристалізувався раніше від основної маси аланіту. Тому ми розглядаємо бастнезит як вторинну по відношенню до цериту і бритоліту мінеральну фазу, що завершує формування ранньої рудної асоціації мінералів PЗЕ. У процесі заміщення силікатів PЗЕ бастнезитом виносять-

ся кремній та більшість літофільних елементів, отже саме в цій фазі досягається максимальна концентрація РЗЕ ($\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ до 78 %). Бастнезиту не властива зональність, варіації його хімічного складу, вірогідно, зумовлені особливостями первинних фаз та реакцій заміщення.

Особливості хімічного складу бастнезиту, за даними мікрозондових аналізів у восьми точках чотирьох зразків руд (таблиця), дозволяють розділити вивчені зразки на дві групи — власне бастнезит, що характеризується максимально наближеним до стехіометричного співвідношенням основних компонентів, і мінерал з підвищеним вмістом Са, аналізи якого на діаграмі Са — ΣREE розташовані трохи нижче від лінії бастнезит — синхізит приблизно на 1/3 відстані між бастнезитом та паризитом (рис. 11). Окрім Са, характерною ознакою цієї відмінності є наявність домішок SiO_2 (до 0,6 %), P_2O_5 (0,15—0,47), PbO (до 3,5) і MnO , а також дещо менший вміст легких лантанодів у порівнянні зі зразками бастнезиту (таблиця).

Коефіцієнти кристалохімічних формул катіонних частин бастнезиту та його кальцієвої відмінності були розраховані на умовні 1,5 атоми кисню ($\text{CO}_3^{2-} = \text{O}^{2-}$, $\text{F}^- = 1/2 \text{O}^{2-}$) (таблиця). Середній вміст катіонів у кожній з відмін можна представити у вигляді: $(\text{REE}_{0,95}\text{Ca}_{0,007} \times \text{Sr}_{0,004})_{0,96}$ — бастнезит, $(\text{REE}_{0,85}\text{Y}_{0,01}\text{Ca}_{0,15} \times \text{Sr}_{0,003}\text{Pb}_{0,01}\text{Mn}_{0,001}\text{Fe}_{0,002})_{1,026}$ — Са-бастнезит. Склад лантанодів у бастнезиті відповідає формулі $(\text{La}_{0,42}\text{Ce}_{0,44}\text{Pr}_{0,03}\text{Nd}_{0,06}\text{Sm}_{0,001}\text{Gd}_{0,001} \times \text{Ho}_{0,001})_{0,95}$, а у Са-бастнезиті — $(\text{La}_{0,16}\text{Ce}_{0,42} \times \text{Pr}_{0,05}\text{Nd}_{0,19}\text{Sm}_{0,02}\text{Gd}_{0,008}\text{Dy}_{0,001}\text{Ho}_{0,001})_{0,85}$. З наведеного видно, що загальний вміст РЗЕ у бастнезиті, у порівнянні з Са-бастнезитом, зростає внаслідок заміщення Са передусім легкими лантанодами — La і, дещо меншою мірою, Ce, а кількість важких лантанодів у бастнезиті навіть зменшується.

Домішка Th в зразках обох груп дуже незначна (на рівні 0,001 а. ф. о.), уран відсутній. Низький вміст радіоактивних ізотопів у бастнезиті Анадольського рудопрояву, успадкований від бритоліту і цериту, зберігає кристалічні ґратки цих зазвичай рентгеноаморфних мінералів у неметаміктному стані. У свою чергу, неушкодженість структури дозволяє ідентифікувати ці мінерали за допомогою рентгенівського методу без попереднього прожарювання (див. вище), що полегшує їх ідентифікацію.

Всі зразки Са-бастнезиту тісно пов'язані з залишками цериту, які вони безпосередньо за-

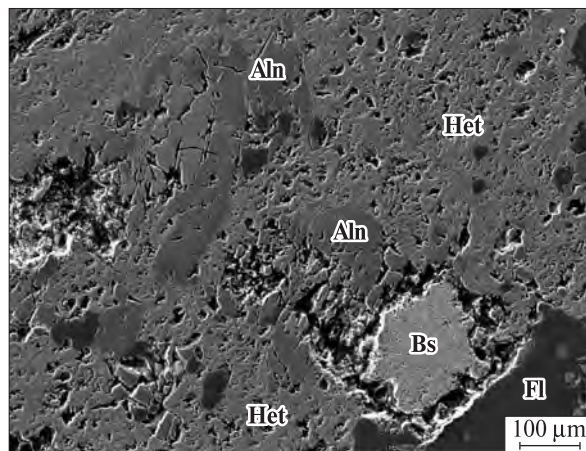


Рис. 10. Залишки резорбованих кристалів бастнезиту та аланіту у пористій масі мінералів пізньої низькотемпературної фази вилугування. Aln — аланіт, Bs — бастнезит, Fl — флюорит, Het — гетит-гідрогетит (криптокристалічна пориста маса)

Fig. 10. BSE image of resorbed bastnäsite and allanite crystals in porous bulk of late low-temperature leaching phase minerals. Aln — allanite, Bs — bastnäsite, Fl — fluorite, Het — goethite-hydrogoethite (cryptocrystalline porous)

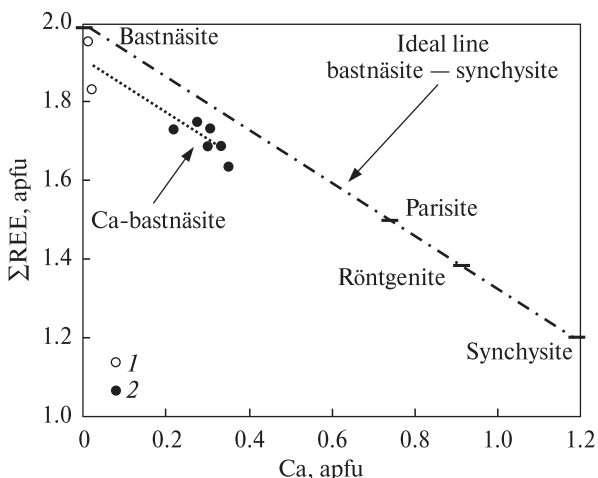


Рис. 11. Розташування зразків флуоркарбонатів РЗЕ Анадольського рудопрояву на лінії бастнезит — синхізит на діаграмі Са — ΣREE : 1 — бастнезит, 2 — Са-бастнезит. Кількість атомів металів у формулах перерахована на 3O^{2-} . Рисками на лінії позначений стехіометричний склад окремих мінеральних видів

Fig. 11. Samples of bastnäsite from Anadol ores on the line of Ca — REE fluorcarbonate mineral series in Ca — ΣREE coordinates: 1 — bastnäsite, 2 — Ca-bastnäsite. Numbers of atoms were calculated on the basis of 3O^{2-} in formulas. Ideal compositions of REE fluorcarbonate minerals are shown as dashes

міщують (рис. 6). Натомість аналізи "чистого" бастнезиту отримані по зернах флуоркарбонатів, відокремлених від реліктів первинних РЗЕ-силікатів (рис. 9, 10). Такі морфологічні

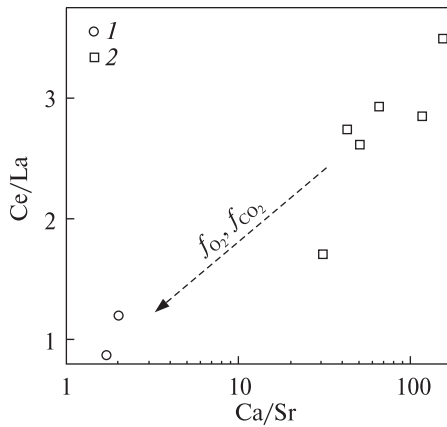


Рис. 12. Кореляція між співвідношеннями легких лантаноїдів Ce/La та двовалентних катіонів Ca/Sr у флуоркарбонатах Анадольського рудопрояву: 1 — бастнезит, 2 — бастнезит-паризит

Fig. 12. Correlation of Ce/La ratio with Ca/Sr ratio in fluorcarbonates from Anadol locality: 1 — bastnäsite, 2 — bastnäsite-parisite

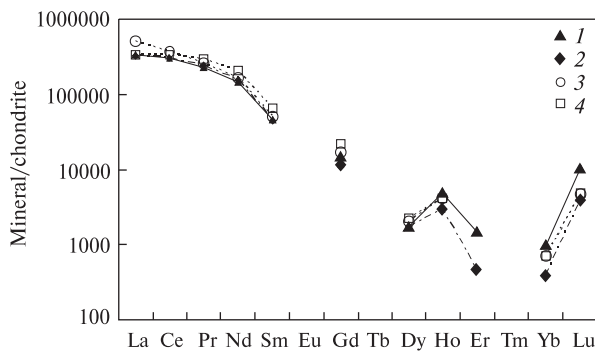


Рис. 13. Нормовані за хондритом спектри РЗЕ бритоліту (1), цериту (2), бастнезиту (3) та Са-бастнезиту (4) Анадольського рудопрояву (середні значення). Для хондриту використано дані [10].

Fig. 13. Chondrite-normalized REE patterns of britholite (1), cerite (2), bastnäsite (3) and Ca-bastnäsite (4) from Anadol ores (mean values). Chondrite data were taken from [10]

ознаки дозволяють пов'язувати виявлені особливості хімічного складу мінералів групи бастнезиту з успадкуванням ними складу силікатів РЗЕ в процесі їх заміщення флуоркарбонатами. Напевно, під дією збагаченого вуглекислою флюїду з часом відбувається перекристалізація Са-бастнезиту, в ході якої структура мінералу "очищується" від домішок. Результати аналізів свідчать, що цей процес супроводжується помітним збагаченням бастнезиту на La, аж до його переважання над Ce ($La > Ce$), а також деяким збільшенням вмісту Cs за одночасного різкого збідніння на Са (рис. 12).

Відомо, що структура бастнезиту складається з шарів атомів Ce, F та CO_3 , які чергуються у площині (0001) у пропорції 1:1 [24]. Атоми РЗЕ у ній знаходяться в дев'ятивершинному поліедри CeO_6F_3 з середньою відстанню Ce — O(F) 2,51 Å. Структури таких флуоркарбонатів РЗЕ, як паризит, рентгеніт та синхізит, можуть бути виведені із шаруватої структури бастнезиту шляхом додавання до неї прошарків $[Ca(CO_3)]$ у різних пропорціях: $(CeF):(CO_3):[Ca(CO_3)] = 2:2:1$ у паризиті, $3:3:2$ у рентгеніті та $1:1:1$ у синхізиті.

Характерною рисою цих мінералів є здатність утворювати взаємні проростання завдяки спільним структурним елементам, що дозволяє розглядати їх як єдину структурно-хімічну серію [21]. Однакова будова шарів у площині (0001) забезпечує однакову поверхню росту флуоркарбонатів РЗЕ. Відхилення хімічного складу частини проаналізованих зерен бастнезиту в бік Са-вмісного паризиту є цілком закономірним реагуванням їх шаруватої структури на певні фізико-хімічні умови, зокрема на підвищений вміст Са у флюїді в процесі розчинення цериту.

Розподіл лантаноїдів у ранніх мінералах Анадольського рудопрояву. Нормовані за хондритом спектри РЗЕ бритоліту та цериту практично повністю співпадають. Цей факт є додатковим аргументом на користь висновку щодо одночасного формування обох мінералів або принаймні протягом однієї ранньої фази метасоматично-гідротермального рудотворення. В обох силкатах РЗЕ спостерігається різке збагачення легкими елементами церієвої групи та складний характер фракціонування середніх та важких РЗЕ, що проявляється в максимумах Ho та Lu (рис. 13). Ці особливості можуть свідчити про сильно диференційоване корове джерело надходження РЗЕ.

Дуже високий вміст РЗЕ в бритоліті та цериті зумовлений особливостями структур цих мінералів, які здатні накопичувати їх рудні концентрації. При цьому співвідношення різних лантаноїдів у бритоліті має успадковувати основні риси їх розподілу у материнському розплаві або флюїді, оскільки три великі нееквівалентні структурні позиції A1, A1a та A2 сприятливі для входження всього спектра лантаноїдів. Певне порушення "материнських" співвідношень РЗЕ у бритоліті можливе за умови одночасної або більш ранньої кристалізації іншої фази, здатної вибірково накопичу-

вати в собі елементи ряду La — Lu. У цериті збагачення легкими лантанідами відносно важких має більш контрастний характер, ніж у бритоліті (рис. 13). Це можна пояснити геометричною однорідністю великих структурних позицій, сприятливих для РЗЕ групи Се.

Наведені на рис. 13 спектри РЗЕ мінералів групи бастнезиту свідчать про їх тотожність до нормованих спектрів РЗЕ бритоліту та цериту, за рахунок яких і утворився бастнезит. Єдиною невеликою відміною бастнезиту від Са-бастнезиту і ранніх силікатів РЗЕ є зростання фракціонування лантану.

Обговорення та висновки. Проведені детальні мінералогічні дослідження підтверджують розмаїття мінеральних асоціацій Анадольського рудопрояву, їх контрастність на дуже малих відстанях (перші мілі- та сантиметри), значну мінливість хімічного складу мінеральних фаз та його зміни у процесі росту окремих мінеральних індивідів. Характерні навколорудні зміни [2, 6, 7] та широко розвинуті процеси розчинення-заміщення мінералів (рис. 3, 6, 9), аж до формування низькотемпературних криптокристалічних гідроцитит-кремнеземних мас (рис. 10), поряд зі встановленим широким температурним інтервалом рудоутворення [1] дозволяють підтримати висновок про складне (можливо, багатостадійне) метасоматично-гідротермальне походження Анадольського рудопрояву. Раніше цей висновок базувався здебільшого на структурно-геологічних та петрографічних даних [6—8].

Важливою особливістю складу аланітової руди є дуже низький вміст Th, U, Zr, Hf, Ta, Nb, REE_y, що відображається практично у повній відсутності (за виключенням поодиноких кородованих зерен-реститів) циркону, тантало-ніобатів, монациту та інших мінералів-концентраторів цих елементів. З іншого боку, характерною рисою складу руд є висока концентрація таких металів, як Fe, Mn, Sr, Pb, Zn. З точки зору мінералогії, привертає увагу домінування серед рідкісноземельних фаз руд аланіту (Се) та мала частка карбонатів. Це вирізняє даний рудопрояв з-поміж інших відомих родовищ РЗЕ [20].

Завдяки проведеним дослідженням встановлено, що найбільш ранніми мінералами рудопрояву є бритоліт і церит. Вони майже не містять торію й урану, отже можуть бути діагностовані у збагаченій важкій немагнітній фракції руди за допомогою рентген-дифракційних ме-

тодів. *PT*-параметри їх кристалізації, найімовірніше, мають вищі значення, ніж *PT*-умови формування аланіту, оскільки бритоліт і церит як ранні утворення зазвичай "законсервовані" у кристалах аланіту у вигляді включень з явними ознаками розчинення. Верхньою температурною межею кристалізації аланіту можна вважати температуру його дисоціації — близько 850 °С [1]. Таким чином, значення 800—850 °С слід вважати можливою верхньою межею температури початку процесів рудоутворення. Високотемпературному режиму метасоматозу відповідає також розвиток зон калішпатизації, альбітизації та амфіболізації у змінених породах навколо рудного тіла [2, 6].

Мікротермометричне вивчення флюїдних включень у бастнезиті з постмагматичного родовища Бастнез (Швеція) показало, що він кристалізувався зі збагаченого на CO₂ водного флюїду з поміркованою концентрацією солей за температури близько 400 °С [17]. На цьому родовищі, як і в Анадольському рудопрояві, бастнезит є вторинною фазою по відношенню до цериту, що дозволяє дійти висновку про вищі значення температури кристалізації цериту та бритоліту. Отже, можна зробити припущення, що рання стадія зруденіння Анадольського рудопрояву формувалась у температурному інтервалі 800—400 °С.

Утворення F-вмісних кальцієвих ранніх мінералів РЗЕ свідчить, що їхня кристалізація відбувалась з F-флюїду за умов низької активності CO₃²⁻. Заміщення бритоліту та цериту бастнезитом відбувається в два етапи, через проміжну фазу Са-бастнезиту. Цей процес показує, що мінералоутворювальний флюїд з часом збіднювався на Са. Одночасно в процесі заміщення ранніх силікатів РЗЕ флуоркарбонатами відбувається зменшення співвідношення Се/La (рис. 12), що може бути наслідком окиснення Се до Се⁴⁺ в умовах росту активності кисню. Однаковий характер розподілу лантаніодів у первинних і вторинних мінералах раннього етапу рудоутворення доводить їх прямиий генетичний зв'язок та свідчить, що на етапі метасоматичного заміщення ранніх силікатів мобільність РЗЕ була досить обмежена і вони перевідкладались у складі флуоркарбонатів на відстані перших або перших десятків мікрон. Мобілізація і перенос LREE на такі самі малі відстані у процесі заміщення бритоліту-(Се) бастнезитом були описані у вулканічних породах Італії [13].

Нормовані за хондритом спектри лантановід ранніх рудних фаз демонструють дуже високий ступінь збагачення на легкі РЗЕ церієвої групи та ускладнений розподіл важких елементів. Це типові показники глибокої диференційованості рудоутворювального флюїду [22]. Подібні риси розподілу РЗЕ (тетрад-ефект) властиві багатьом збагаченим на F та сильно зміненим гранітним інтрузіям. У таких диференційованих породах тетрад-ефект відмічено також у спектрах REE пізніх рідкісноземельних мінералів [12].

Характерною рисою бастнезиту другої генерації Анадольського рудопрояву є зростання фракціонування лантану, що, імовірно, відбувалось під час перекристалізації у низькотемпературному гідротермальному процесі.

Багато відомих родовищ REE з бастнезитом, флуорбритолітом та церитом пов'язані з інтрузіями лужних порід [26]. Однак малі концентрації Na, Nb, Zr, Ba, P та вуглецю — елементів, притаманних флюїдам лужно-карбонатитового походження, з одного боку, та типових для дериватів гранітів HREE, Y, Th, Mo, Sn, Cu, Be — з іншого, вказують на специфічні умови формування мінералоутворювального флюїду Анадольського рудопрояву. Про його можливий зв'язок з диференційованими гранітними або лужно-гранітними магмами може свідчити висока концентрація в руді таких металів, як Sr, Pb, Zn. Заслуговує на особливу увагу і ретельний аналіз подібності геологічної позиції та практично повного збігу асоціацій і навіть складу рідкісноземельних мінералів Анадольського рудопрояву з дрібними комплексними Fe-REE родовищами типу Бастнез у докембрійських породах Скандинавії [15, 17] та з генетично різнорідними Fe-REE-Cu-Au родовищами типу *Olympic Dam* [16]. Характерною рисою цих родовищ є приуроченість мінералізації РЗЕ до невеликих покладів магнетитових руд у метаморфізованих вулканогенно-осадочних породах на контакт з масивами гранітоїдів [18]. Можна припустити, що гетитові прошарки в Анадольському рудному тілі є сильно вивітрілими та окисненими у приповерхневих умовах залишками аналогічних високозалізистих метаморфітів.

Особливості мінерального і хімічного складу силікатного зруденіння, що переважає, та його структурно-геологічна прив'язка до зони мілонітизації гранітизованих реститів метаморфічних порід дозволяють запропонувати

як робочу гіпотезу схему утворення ранньої силікатної асоціації Анадольського рудопрояву за рахунок надходження по розлому у приповерхневу зону збагачених легкими РЗЕ, Sr та Pb, можливо, також Mn і Zn, суттєво фторидних помірно лужних флюїдів з відносно невеликим вмістом CO₂ та фосфору.

У насичених поверхневими окисними водами подрібнених кристалосланцях відбувається: 1 — окиснення флюїду, що призводить до різкого зменшення рухомості Fe, Pb, а згодом — також частково Mn, Ce; 2 — зв'язування F у флюориті та інших фазах внаслідок реакції з Ca реститів метаморфічних порід, вивільнення РЗЕ з фторидно-карбонатних комплексів та кристалізація силікатів РЗЕ під час зв'язування їх з Si гранітоїдів та метаморфітів; 3 — збільшення у залишковому флюїді активності CO₂, що призводить до заміщення ранніх силікатів РЗЕ флуоркарбонатами, яке супроводжується виділенням ранньої генерації кварцу. Більш рухливі луги утворюють зовнішній фронт альбітизації та калішпатизації навколо рудного тіла.

Автори статті вважають своїм приємним обов'язком висловити щире подяку Ю.О. Литвиненку (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ) за допомогу у вивченні мінералів на електронному мікроскопі, А.І. Гурненку (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ) за кропітку роботу зі збагачення та розділення важких фракцій руд, В.В. Ріпенку (Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ) і Г.М. Клименку (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ) за допомогу в кристалохімічних розрахунках, а також С.Г. Кривдіку (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ) за корисну дискусію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бельський В.М., Кульчицька Г.О., Возняк Д.К., Гречановська О.Є. Хімічний склад аланіту як індикатор флюїдного режиму формування Анадольської "дайки" (Приазовський мегаблок Українського щита) // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 1. — С. 50—59.
2. Васильченко В.В., Галицький В.В., Кривонос В.П., Марченко Е.Я. Новый тип флюорит-апатит-ортитовых метасоматитов (докембрий Украинского щита) // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 7. — С. 5—7.
3. Генкина Е.А., Малиновский Ю.А., Хомяков А.П. Кристаллическая структура Sr-содержащего бритолиита // Кристаллография. — 1991. — 36, вып. 1. — С. 39—43.

4. *Кривдик С.Г., Седова Е.В.* Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопоявление Восточного Приазовья // *Наук. пр. ДонНТУ.* — 2008. — № 7. — С. 151—154.
5. *Марченко Е.Я.* Первая находка церита в метасоматитах докембрия Украинского щита // *Докл. АН УССР. Сер. Б.* — 1989. — № 1. — С. 14—16.
6. *Марченко Е.Я.* Ортитовые метасоматиты — новый тип редкоземельного оруденения // *Минерал. журн.* — 1994. — **16**, № 5/6. — С. 84—89.
7. *Панов Б.С., Ивантишина О.М., Кривонос В.П., Полуновский Р.М.* Новое проявление акцессорной ортитовой минерализации в Приазовье // *Докл. АН УССР.* — 1991. — № 4. — С. 97—101.
8. *Панов Б.С., Панов Ю.Б.* Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометалльной области Украинского щита // *Минерал. журн.* — 2000. — **22**, № 1. — С. 81—86.
9. *Хоменко В.М., Косоруков О.О., Стрекозов С.М., Клименко Г.М.* Кристалохімія, морфологія та послідовність утворення рідкісноземельних мінералів Анадольського рудопояву (Приазов'я) // *Тези доп. наук. конф. "Теоретичні питання і практика дослідження метасоматичних порід і руд" (до 70-річчя В.С. Монахова) (Київ, 14—16 берез., 2012 р.)*. — К., 2012. — С. 83—85.
10. *Anders E., Grevesse N.* Abundances of the elements: meteoric and solar // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1989. — **53**. — P. 197—214.
11. *Armstrong J.T.* Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments // *Electron probe quantification* / Eds K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury. — New York: Plenum Press, 1991. — P. 261—315.
12. *Bau M.* Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous fluids: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // *Contribs. Mineral. and Petrol.* — 1996. — **123**. — P. 323—333.
13. *Della Ventura G., Williams C.T., Cabella R. et al.* Britholite-hellandite intergrowths and associated REE-minerals from the alkali-syenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Latium, Italy): petrological implications bearing on REE mobility in volcanic systems // *Eur. J. Miner.* — 1999. — **11**. — P. 843—854.
14. *Förster H.-J.* Cerite-(Ce) and thorian synchysite-(Ce) from the Niederbobritzsch granite, Erzgebirge, Germany: Implications for the differential mobility of the LREE and Th during alteration // *Can. Miner.* — 2000. — **38**. — P. 67—79.
15. *Gejer P.* The geological significance of the cerium mineral occurrences of the Bastnas type Sweden // *Arch. Miner. ochr. Geol.* — 1963. — **3**. — P. 99—105.
16. *Hitzman M.W., Oreskes N., Einaudi M.T.* Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-REE deposits) // *Precamb. Res.* — 1992. — **58**. — P. 241—287.
17. *Holtstam D.* The Bastnäs-type REE deposits // *The Bastnäs-type REE-mineralisations in north-western Bergslagen, Sweden — a summary with geological background and excursion guide* / Ed. U.B. Andersson. — Sveriges geol. undersökning, 2004. — P. 13—22.
18. *Holtstam D., Broman C.* Lanthanide mineralizations of Bastnäs type: overview and new data // *GFF.* — 2002. — **124**. — P. 230—231.
19. *Kalsbeek N., Larsen S., Rösbo J.G.* Crystal structure of rare earth elements rich apatite analogues // *Z. Kristallogr.* — 1990. — **191**. — P. 249—263.
20. *Kanazawa Y., Kamitani M.* Rare earth minerals and resources in the world // *J. Alloys and Compounds.* — 2006. — **408—412**. — P. 1339—1343.
21. *Landuyt J.V., Amelinckx S.* Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of the bastnasite-synchysite series // *Amer. Miner.* — 1975. — **60**. — P. 351—358.
22. *Masuda A., Agaki T.* Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China // *Geochem. J.* — 1989. — **23**. — P. 245—253.
23. *Moore P.B., Shen J.* Cerite, $\text{RE}_9(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})(\text{SiO}_4)_6 \times (\text{Si}_3\text{O}_7\text{OH})_3$: its structure and relation to whitlockite // *Amer. Miner.* — 1983. — **68**. — P. 996—1003.
24. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* The atomic arrangement of bastnasite-(Ce), $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$, and structural elements of synchysite-(Ce), rontgenite-(Ce), and parisite-(Ce) // *Ibid.* — 1993. — **78**. — P. 415—418.
25. *Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G., Parodi G.C.* On the symmetry and crystal chemistry of britholite: New structural and microanalytical data // *Ibid.* — 2001. — **86**. — P. 1066—1075.
26. *Rare Earth Minerals. Chemistry, origin and ore deposits* / Eds A.P. Jones, F. Wall, C.T. Williams. — London: Chapman & Hall, 1996. — 372 p.

Надійшла 13.03.2013

*В.М. Хоменко, Д. Реде,
А.А. Косоруков, С.Н. Стрекозов*

БРИТОЛИТ, ЦЕРИТ И БАСТНЕЗИТ АНАДОЛЬСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ПРИАЗОВЬЕ)

Анадольское рудопоявление редкоземельных элементов (РЗЭ), расположенное в Восточном Приазовье, известно необычной ассоциацией рудных минералов, среди которых доминирует алланит. Флюоркарбонаты РЗЭ играют второстепенную роль, а монацит, тантало-ниобаты и циркон практически отсутствуют. Комплексные исследования руд с помощью методов рентгеновской дифракции, микроанализа и электронной микроскопии показали, что наиболее ранними рудными минералами являются бритолит и церит, реликтовые зерна которых в небольшом количестве сохранились в ядрах кристаллов алланита. Средний состав бритолита соответствует кристаллохимической формуле $(\text{Ca}_{1,48}\text{Sr}_{0,11}\text{REE}_{0,27})_{1,86}(\text{Mn}_{0,02}\text{REE}_{2,98})_3[(\text{Si}_{2,95} \times \text{Al}_{0,01}\text{P}_{0,04})\text{O}_{12}](\text{OH}, \text{F})$, а церита — $(\text{REE}_{7,46}\text{Y}_{0,04} \times \text{Ca}_{1,36}\text{Sr}_{0,14})_9(\text{Fe}^{3+}_{0,54}\text{Mn}^{2+}_{0,19}\text{Mg}_{0,04}\text{Al}_{0,02}\text{Hf}_{0,01})_{0,8} \times \text{Ca}_{0,2}(\text{Si}_{5,93}\text{P}_{0,07})_6\text{O}_{24}(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH}, \text{F})_{1,12}$. Общее содержание лантаноидов в этих фазах достигает 67,5—68 % $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$. Высокое содержание РЗЭ в структуре бритолита компенсируется вакансиями в позициях Al. В составе РЗЭ резко преобладают легкие элементы с характерными соотношениями $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$ в

брилолите и $Ce > Nd > La$ — в церите. Выделены две генерации бастнезита, различные по составу, морфологии и ассоциации с другими рудными фазами. Бастнезит ранней фазы замещает брилолит и церит. Эти минералы встречаются вместе в составе сложных включений в алланите. Ранний бастнезит характеризуется высоким содержанием кальция и Me^{2+} : $(REE_{0.85}Y_{0.01}Ca_{0.15}Sr_{0.003}Pb_{0.01}Mn_{0.001}Fe_{0.002})_{1.026}(CO_3)F$. Поздний низкокальциевый бастнезит $(REE_{0.95}Ca_{0.007} \times Sr_{0.004})_{0.96}(CO_3)F$ образует мономинеральные включения в алланите или отдельные зерна неправильной формы в гетитовой руде. В нем резко повышена доля La, в некоторых случаях до $La \geq Ce$, а также отмечено наиболее высокое содержание PЗЭ (ΣREE_2O_3 до 78%). Нормированные по хондриту спектры PЗЭ брилолита, церита и Ca-бастнезита совпадают. Это указывает на кристаллизацию ранних силикатов PЗЭ в одной фазе метасоматически-гидротермального процесса и наследование их состава при замещении бастнезитом. Спектры PЗЭ демонстрируют резкое обогащение легкими лантаноидами и сложный характер фракционирования средних и тяжелых PЗЭ, что может свидетельствовать о сильно дифференцированном коровом источнике PЗЭ. Поздний бастнезит при перекристаллизации в низкотемпературных гидротермальных условиях обогащается лантаном. Обсуждается возможная связь рудогенерирующих флюидов с дифференцированными гранитными интрузиями.

Ключевые слова: редкоземельные руды, брилолит, церит, бастнезит, кристаллохимия.

*V.M. Khomenko, D. Rhede,
O.O. Kosorukov, S.M. Strekozov*

BRITHOLITE, CERITE AND BASTNÄSITE IN ANADOL ORE OCCURRENCE (EASTERN AZOV AREA)

Anadol occurrence of cerium group REE ores is located in the eastern part of the Azov region. It is known for unusual association of REE minerals: allanite dominates in the ores whereas REE fluorcarbonates play minor role and monazite, tantalum-niobates, zircon are virtually absent. Comprehensive studies by X-ray diffraction, microanalysis, and electron microscopy revealed that the earliest ore mi-

nerals are REE silicates britholite and cerite, whose relic grains in small amounts remained in the cores of allanite crystals. The average britholite and cerite compositions correspond to formulas $(Ca_{1.48}Sr_{0.11}REE_{0.27})_{1.86}(Mn_{0.02} \times REE_{2.98})_3[(Si_{2.95}Al_{0.01}P_{0.04})O_{12}](OH, F)$ and $(REE_{7.46} \times Y_{0.04}Ca_{1.36}Sr_{0.14})_9(Fe^{3+}_{0.54}Mn^{2+}_{0.19}Mg_{0.04}Al_{0.02}Hf_{0.01})_{0.8} \times Ca_{0.2}(Si_{5.93}P_{0.07})_6O_{24}(SiO_3OH)(OH, F)_{1.12}$, respectively. Total content of lanthanides in these phases reaches 67.5–68% ΣREE_2O_3 . High REE amount in britholite structure is compensated by vacancies in positions A1. REE composition is characterized by a pronounced dominance of light elements, the preferred ratio of main lanthanides is $Ce > La > Nd$ in britholite and $Ce > Nd > La$ in cerite. Two bastnäsite varieties were found which differ in composition, morphology and association with other ore phases. Early bastnäsite generation substitutes britholite and cerite. Usually all these minerals are observed together in complex inclusions in allanite. Early bastnäsite is characterized by crystal-chemical formula with a high content of Ca and Me^{2+} impurities: $(REE_{0.85}Y_{0.01}Ca_{0.15}Sr_{0.003}Pb_{0.01}Mn_{0.001} \times Fe_{0.002})_{1.026}(CO_3)F$. Late low-calcium bastnäsite, $(REE_{0.95} \times Ca_{0.007}Sr_{0.004})_{0.96}(CO_3)F$, forms individual inclusions in allanite or separate grains of irregular shape in goethite ore. A characteristic feature of this bastnäsite generation is a sharp increase in La portion, in some cases, to $La \geq Ce$, and the highest total REE content among ore mineral phases (ΣREE_2O_3 up to 78%). Chondrite-normalized REE patterns of britholite, cerite and Ca-bastnäsite coincide. This indicates crystallization of the early REE silicates in the same phase of metasomatic-hydrothermal ore formation and the following of their composition during replacement by bastnäsite. They all show a sharp enrichment in cerium group lanthanides and complex fractionation patterns of medium and heavy REE. These features may indicate a strongly differentiated crust source of REE. A characteristic feature of late bastnäsite generation is growing fractionation of lanthanum, which took place during fluorcarbonate recrystallization in low-temperature hydrothermal process. The possible relationship of ore-forming fluid with differentiated granite intrusions, as well as a model of early stage of ore formation are discussed.

Keywords: rare-earth ores, britholite, cerite, bastnäsite, crystal chemistry.