

УДК 549.6 : 548.3 + 553.493.65 (477)

В.М. Хоменко¹, А.А. Вишнеvский¹, С.Н. Стрекозов²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

² Приазовская КГЕ КП "Південукргеологія"
85700, Донецкая обл., Волновахский р-н,
г. Волноваха, Украина, ул. Ленина, 20

ТОРНЕБОМИТ И ГАТЕЛИТ АНАДОЛЬСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ В ПРИАЗОВЬЕ: ПЕРВАЯ НАХОДКА В УКРАИНЕ

Два редких силиката редкоземельных элементов (РЗЭ) — торнебомит и гателит — впервые обнаружены в пределах Украинского щита в Анадольском рудопроявлении (Восточное Приазовье) в образце кварц-гетит-алланитового метасоматита в виде поперечнополосчатых сростков мелких (от 1 до 15 мкм в поперечнике) ламеллоподобных кристаллов. Пространственно выделения гателит-торнебомитовой ассоциации приурочены к краевым частям кристаллов алланита, развитых по периферии крупных корродированных зерен бритолита на их границе с прожилками кварца. К ним приурочены выделения мелких кристаллов флюорита и оторочек, сложенных мелкозернистым бастнезитом. Усредненная эмпирическая формула торнебомита Анадольского рудопроявления в пересчете на 8,5 атомов кислорода имеет вид $(\text{Ce}_{1,01}\text{La}_{0,53}\text{Nd}_{0,31}\text{Pr}_{0,16}\text{Sm}_{0,04})_{2,05}\text{Al}_{0,96}(\text{Si}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{P}_{0,02}\text{O}_4)_2(\text{OH})$. Гателит представлен впервые описанной железистой разновидностью, которая характеризуется очень низким содержанием Mg при высокой концентрации Fe и Mn. Его усредненная формула в пересчете на 21 атом кислорода — $\text{Ca}_{1,06}(\text{Ce}_{1,56}\text{La}_{0,81}\text{Nd}_{0,44}\text{Pr}_{0,26}\text{Sm}_{0,07})_{3,14}\text{Al}_2\text{Al}(\text{Mg}_{0,06}\text{Fe}^{2+}_{0,44}\text{Mn}_{0,14}\text{Al}_{0,07})_{0,71}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_4)_3(\text{O}, \text{F})(\text{OH}, \text{O})_2$. Суммарное содержание оксидов РЗЭ в этих минералах составляет, соответственно, 66,5 и 47,7 %, причем около 85 % этого количества приходится на долю La, Ce и Nd. Показано, что гателит-торнебомитовая ассоциация представляет последний этап эволюции силикатов РЗЭ в низкотемпературном метасоматическо-гидротермальном процессе перед их замещением оксидами, фторидами, фтор-карбонатами и/или силикатами, не содержащими РЗЭ. Образование торнебомита и гателита в Анадольском рудопроявлении связано с разложением алланита при повышении окислительного потенциала в результате реакций с образованием промежуточных обедненных РЗЭ и Fe членов изоморфного ряда алланит — эпидот, кварца и гидроксидов железа.

Ключевые слова: торнебомит, гателит, кристаллохимия, Анадольское рудопроявление, ассоциации минералов РЗЭ.

Введение. Торнебомит $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{Al}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$ — редкоземельный преимущественно церий-лантановый силикат. Впервые был описан как второстепенный минерал церит-алланитовых руд рудника Бастнез (*Västmanland*, центральная Швеция) (Geijer, 1921). Свое название минерал получил в память о директоре Геологической службы Швеции А.Е. Törnebohm (1838—1911). Позже торнебомит был описан в щелочных породах Урала (Свяжин, 1962), в Колорадо (США) (Goddart, Glass, 1940), в фенитах Тувы (Капустин, 1989), во Франции (Bonazzi

et al., 2003), северной Норвегии (Husdal, 2008) и южной Австралии (Wülser et al., 2005).

Гателит $\text{CaCe}_3\text{Al}_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})(\text{Si}_2\text{O}_7) \times (\text{SiO}_4)_3(\text{O}, \text{F})(\text{OH}, \text{O})_2$ — редкоземельный силикат, впервые описан в тальковом месторождении *Trimouns* (Французские Пиренеи) в тесной ассоциации с торнебомитом (de Parseval et al., 1997; Bonazzi et al., 2003). Имя минерал получил в честь Р. Gatel, основателя и президента Французской Ассоциации Микроминералогии. Минералы группы гателита были обнаружены также в редкоземельно-железородном месторождении *Malmkärren* (Norbeg, Швеция) и в гранитных пегматитах северной Норвегии (Bonazzi et al., 2012).

© В.М. ХОМЕНКО, А.А. ВИШНЕВСКИЙ,
С.Н. СТРЕКОЗОВ, 2013

Ассоциация торнебомита и гателита в контакте с алланитом и более ранним бритолитом была обнаружена нами при детальном изучении редкоземельных алланитовых руд Анадольского рудопроявления (Украинский щит, Восточное Приазовье). Насколько известно авторам, это первая находка торнебомита и гателита на территории Украины и Восточной Европы. Геологическое положение и вещественный состав рудных тел и вмещающих пород Анадольского участка описаны с разной степенью детальности в ряде публикаций (Марченко, 1989; Панов и др., 1991; Кривдик, Седова, 2008; Мельников та ін., 2012; Хоменко та ін., 2013). Рудопроявление расположено в балке Тавла и приурочено к Криворожско-Павловской зоне разломов (Кривдик, Седова, 2008). Вмещающие породы представлены гранитоидами анадольского (PR_2) и/или хлебодаровского (AR_3) комплексов в зоне, насыщенной крупными реститами гнейсов и кристаллосланцев известково-силикатного состава темрюкской свиты (AR_3) (Васильченко и др., 1990; Панов и др., 1991; Марченко, 1994; Кривдик, Седова, 2008).

Рудные метасоматиты образуют узкие (до 1,4 м в поперечнике) вытянутые до 900 м дайкоподобные тела с прожилково-вкрапленным "штокверковым" характером распределения рудной минерализации. Их характерная особенность — разнообразие и изменчивость минерального состава при сохранении в качестве доминирующей рудной фазы алланита (Панов и др., 1991; Марченко, 1994; Хоменко и др., 2012). Полезные компоненты представлены преимущественно лантаноидами цериевой группы ($Ce + La + Nd > 80 \%$).

Кроме алланита, минералы-концентраторы РЗЭ в метасоматитах представлены ранними силикатами — бритолитом и церитом, а также бастнезитом (Марченко, 1989; Хоменко и др., 2012, 2013). Среди нерудных минералов метасоматитов наиболее распространены кварц, халцедон, кальциевый амфибол, эпидот, микроклин, плагиоклаз, кальций-железистый клинопироксен, гетит (гидрогетит) и флюорит. Количественные соотношения между этими основными фазами варьируют в широких пределах, что и предопределяет изменчивость минерального состава метасоматитов Анадольского рудопроявления. Есть сведения о присутствии в них также биотита, хлорита, рибекита и эгирина (Панов и др., 1991).

В некоторых рудах в значительном количестве содержатся апатит и титанит. В качестве акцессорных минералов анадольских руд ранее упоминали манганоильменит, магнетит, галенит, пирит, церуссит, циркон, паризит, гранат (Васильченко и др., 1990; Панов и др., 1991). Большинство этих минералов были определены с помощью оптических методов в шлифах и детально не изучены.

В данной статье приведены результаты исследования состава и морфологии торнебомита и гателита алланитовых руд Приазовья, обсуждены вопросы их генезиса и взаимоотношений с другими минералами РЗЭ, место гателит-торнебомитовой ассоциации в сложном метасоматически-гидротермальном процессе формирования Анадольского рудопроявления.

Материал и методы изучения. *Образцы.* Торнебомит и гателит обнаружены при детальном оптико- и электронно-микроскопическом изучении шлифов, приготовленных из образца кварц-гетит-алланитовой породы. Образец массой 0,75 кг был взят из валовой пробы массивной редкоземельной руды Анадольского рудопроявления. Из него были изготовлены стандартные петрографические шлифы и непокрытые полированные шлифы для дальнейшего изучения состава минералов.

Порода состоит преимущественно из сноповидных скоплений вытянутых до 2—2,5 мм по длинной оси таблитчатых зональных кристаллов алланита, разделенных прожилками кварца и гетитовыми криптокристаллическими массами с включениями отдельных зерен флюорита (рис. 1). В этом образце в центральных частях зерен алланита нами ранее были описаны включения бритолита и церита (Хоменко та ін., 2013). Мелкие таблитчатые кристаллы торнебомита и гателита пространственно тесно связаны друг с другом и, как правило, образуют сростки вблизи контактов более ранних бритолита и алланита с кварцевыми прожилками. К ним приурочены также выделения мелких кристаллов флюорита и оторочек, сложенных мелкозернистым бастнезитом (рис. 2).

Методы исследования. Образцы пород были предварительно изучены стандартными оптическими методами с помощью поляризационного микроскопа при увеличении до 100.

Сканирующая электронная микроскопия использована в ходе изучения морфологии вы-

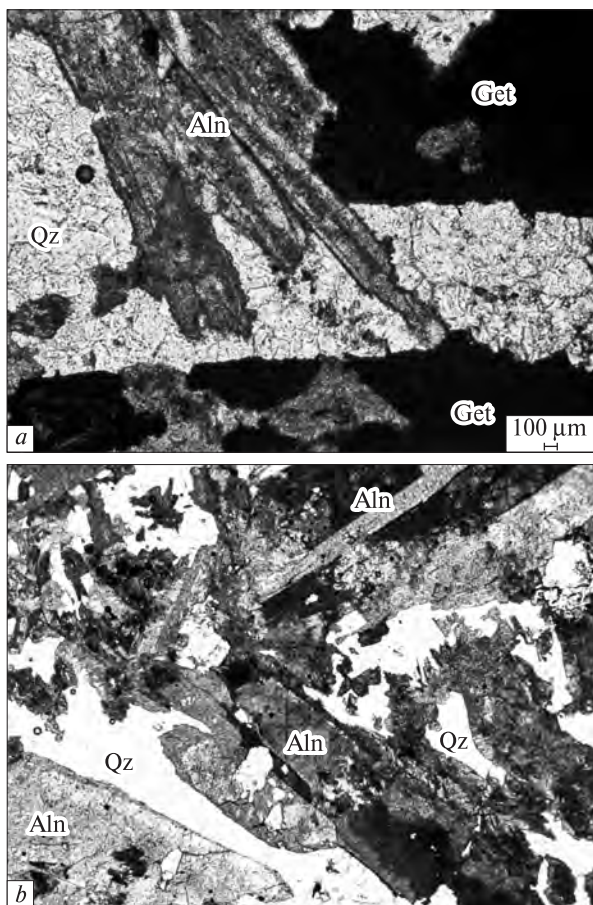


Рис. 1. Кварц-гетит-алланитовые руды под поляризационным микроскопом, ув. 40, без анализатора: *a* — сноповидный сросток кристаллов алланита в кварц-гетитовой массе; *b* — зональные кристаллы алланита с мелкими включениями бритолита и церита, межзерновое пространство заполнено прожилками и выделениями кварца. Aln — алланит, Qz — кварц, Get — гетит (криптокристаллическая пористая масса)

Fig. 1. Quartz-goetite-allanite ore. Microscope with one polarizer, magnification 40: *a* — sheaf-like splice of allanite crystals in quartz-goetite bulk; *b* — zoned allanite crystals with small inclusions of britholite and cerite; intergrain areas are filled in with streaks and grains of SiO₂. Aln — allanite, Qz — quartz, Get — goetite (cryptocrystalline porous)

делений минеральных фаз, их соотношений в агрегатах, характера срастаний и замещений. Химический состав минералов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа. Минералы исследованы *in situ* в непокрытых полированных шлифах с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6700F, оснащенного энергодисперсионной системой для микроанализа JED-2300 (JEOL). Предварительно на поверхность образцов наносили платиновое напыление с толщиной пленки 50 Å.

Получение СЭМ-изображений и определение химического состава образцов выполнено при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда $0,75 \cdot 10^{-10}$ А и диаметре зонда 1–2 мкм. В качестве стандартов при микроанализе использованы чистые металлы — для Si, Ti, Al, Fe, Mn, Zr, Y, Nb, Gd, Sm, а также синтетические Na₃AlF₆, MgO, CaF₂, BaF₂, PbF₂, LaB₆, CeB₆, PrB₆, NdB₆, SrTiO₃ — для Na, Mg, Ca, Ba, Pb, F, La, Ce, Pr, Nd, P и Sr соответственно.

Обычно анализ выполняли в точке, соизмеримой с диаметром зонда. В отдельных случаях применялось площадное сканирование, при котором рентгеновское излучение снимали в области от 10×10 до 20×20 мкм. В обоих случаях время набора спектра характеристического рентгеновского излучения составляло 60 с. Обработку спектров проводили с использованием оригинального программного обеспечения фирмы JEOL. Внесение поправок в результаты измерений и расчет концентраций элементов осуществляли согласно методу ZAF-коррекции.

Европий и тяжелые лантаноиды иттриевой группы не определяли, поскольку их содержание в главных редкоземельных фазах и в целом в рудах Анадольского проявления не пре-

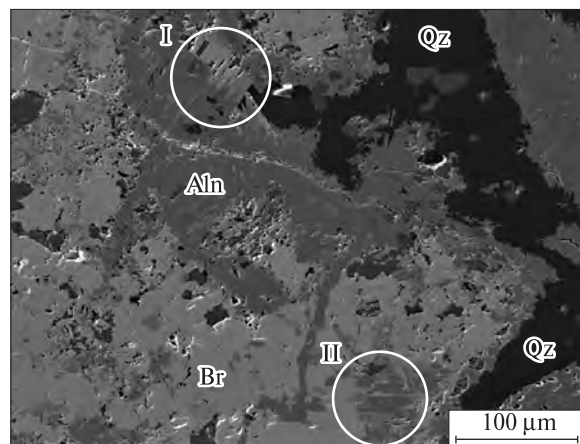


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение участков развития гателит-торнебомитовой ассоциации по периферии крупного остаточного зерна бритолита в кварц-гетит-алланитовой руде (режим BSE). Aln — алланит, Br — бритолит, Qz — кварц. Участки с гателит-торнебомитовой минерализацией околнурены и обозначены римскими цифрами

Fig. 2. BSE image of areas with gatelite-törnebohmite intergrowth placed at the periphery of the resorbed britholite crystal in the quartz-goetite-allanite ore. Aln — allanite, Br — britholite, Qz — quartz. Areas of gatelite-törnebohmite mineralization are contoured and designated by Roman numerals

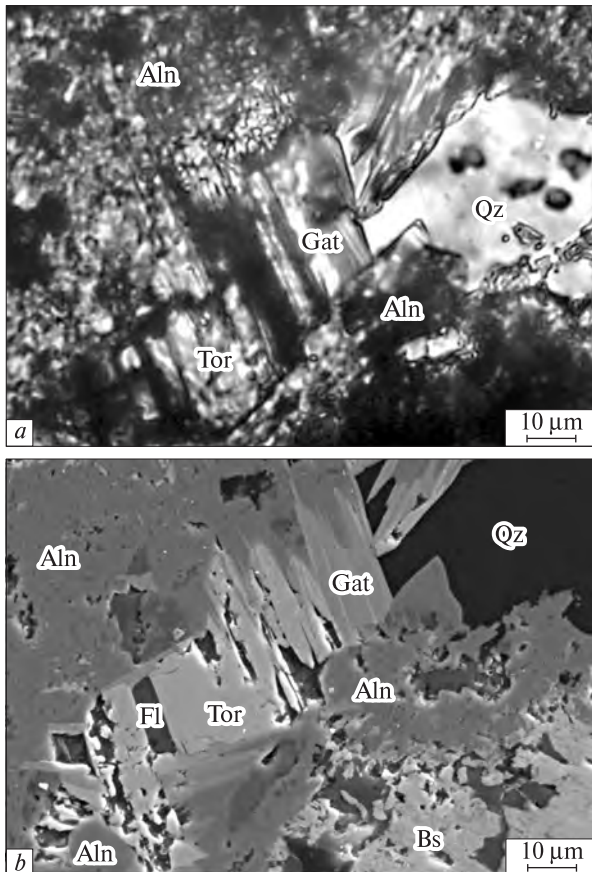


Рис. 3. Ориентированные прорастания торнебоμίта и гателита у контакта алланита с кварцем и бастнезитом (участок I): вид в поляризационном микроскопе при скрещенных николях (а) и в сканирующем электронном микроскопе (режим BSE) (b). Aln — алланит, Тор — торнебоμίт, Gat — гателит, Bs — бастнезит, Qz — кварц, Fl — флюорит

Fig. 3. Oriented fine gatelite-törnebohmite intergrowth near the contact of allanite with quartz and bastnäsite (area I): view in microscope with crossed polarizers (a) and BSE image (electron scanning microscope) (b). Aln — allanite, Tor — törnebohmite, Gat — gatelite, Bs — bastnäsite, Qz — quartz, Fl — fluorite

вышает в сумме 0,5 % (Марченко, 1989, 1994; Панов и др., 1991; Хоменко и др., 2012, 2013). Корректное определение данных элементов при столь низком содержании и близком расположении их пиков не представляется возможным.

В силикатных фазах, в которых кремний многократно преобладает над стронцием, определение последнего не проводили по причине близкого расположения пиков указанных элементов (Si — 1,7398, Sr — 1,8066 keV) и, как следствие, невозможности корректного их разделения (разрешающая способность Si-Li детектора составляет 0,133 keV).

Пересчет состава минералов на кристаллохимические формулы осуществлен по стандартному кислородному методу (Булах, 1967).

Результаты. Торнебомит и гателит обнаружены в образце кварц-гателит-алланитового метасоматита Анадольского рудопроявления в виде поперечнополосчатых сростков мелких (от 1 до 15 мкм в поперечнике) ламеллеподобных кристаллов, развитых локально в пределах отдельных небольших (40—100 мкм) участков. Пространственно выделения гателит-торнебомитовой ассоциации приурочены к краевым частям кристаллов алланита, развитых, в свою очередь, по периферии крупных корродированных зерен более раннего бритолиита на границе с прожилками кварца (рис. 2, 3). Повсеместно в непосредственном контакте с гателит-торнебомитовыми сростками или на расстоянии первых десятков микрометров от них наблюдаются мелкокристаллические выделения бастнезита и зерна флюорита, причем алланит и флюорит иногда образуют вроски-ламели непосредственно в гателит-торнебомитовых агрегатах (рис. 3, b; 4).

Благодаря характерному поперечнополосчатому строению, а также бледной, зеленовато-серой у торнебоμίта и бесцветной у гателита-окраске в петрографических шлифах гателит-

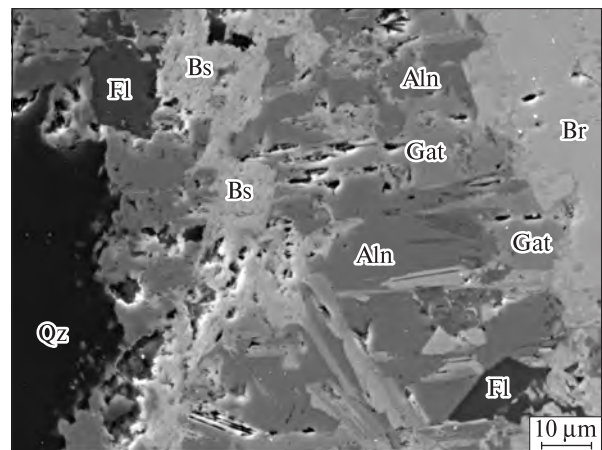


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение (режим BSE) области развития гателит-торнебомитовой ассоциации (участок II). Aln — алланит, Br — бритолиит, Gat — гателит, Bs — бастнезит, Qz — кварц, Fl — флюорит. Светлые тонкие ламели в прорастании с гателитом и алланитом — торнебоμίт

Fig. 4. BSE image of allanite, gatelite and törnebohmite striated crystals (area II). Aln — allanite, Br — britholite, Gat — gatelite, Bs — bastnäsite, Qz — quartz, Fl — fluorite. Light minute lamellae in oriented intergrowths with gatelite and allanite — törnebohmite

Химический состав торнебоhmита, гателита и ассоциирующих с ними алланита и бастнезита Анадольского
Chemical composition of closely associated törnebohmit, gatelite, allanite and bastnäsite from Anadol ores, %

Oxides Mineral	Area	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO
Törnebohmit	1(4)	22,12	9,55	0,05	0,02	0,00	0,70	0,47
		20,56—23,02	8,79—9,97	0—0,11	0—0,07	—	0,61—0,75	0,45—0,49
	2(4)	22,38	9,92	0,37	0,03	0,02	0,65	0,10
		21,84—22,67	9,4—10,58	0,26—0,48	0—0,12	0—0,06	0,42—0,96	0—0,31
Gatelite	1(3)	26,80	14,17	3,24	1,15	0,31	5,41	0,38
		26,66—27,04	13,95—14,35	2,54—4,42	0,95—1,52	0—0,92	5,33—5,46	0—0,64
	2(4)	27,62	15,94	2,58	0,70	0,14	5,65	0,30
		27,11—28,43	15,5—16,28	2,14—2,81	0,5—0,79	0—0,46	4,96—6,16	0—0,63
Allanite I	1(2)	31,07	17,35	8,14	2,62	0,33	10,02	0,04
		30,87—31,27	16,06—18,64	6,78—9,50	2,43—2,81	0,27—0,38	9,72—10,32	0—0,07
	2(3)	30,43	11,00	15,10	2,40	0,81	9,18	B. d.
		30,04—30,77	10,85—11,13	13,54—15,92	2,09—2,82	0,54—0,97	8,95—9,32	"
Allanite II	1	34,16	18,66	14,57	1,06	0,05	15,58	"
	2	31,08	17,93	7,88	1,74	0,95	9,84	0,00
Bastnäsite**	1	1,91	0,10	0,19	0,06	B. d.	3,95	0,42
	2(2)	0,31	0,09	0,14	B. d.	"	3,43	0,65
		0,22—0,4	0,03—0,15	0,12—0,16	"	"	2,97—3,88	0,15—1,14

Atoms Mineral	Area	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Ba
Törnebohmit (8.5 O)	1	1,918	0,984	0,004	0,003	0,000	0,068	0,008
	2	1,920	1,015	0,023	0,000	0,004	0,063	0,002
Gatelite (21 O)	1	4,882	3,040	0,495	0,177	0,083	1,056	0,027
	2	4,904	3,332	0,384	0,105	0,036	1,075	0,021
	B***	5,057	3,062	0,321	N. d.	0,513	1,091	N. d.
Allanite I (12.5 O)	1	2,994	1,968	0,660	0,214	0,047	1,034	0,001
	2	3,091	1,317	1,289	0,206	0,123	0,999	0,000
Allanite II (12.5 O)	1	3,053	1,964	1,094	0,080	0,007	1,492	0,000
	2	2,974	2,021	0,633	0,141	0,135	1,009	0,000
Bastnäsite (O + F = 4.0)	1	0,066	0,004	0,005	0,002	B. d.	0,145	0,006
	2	0,011	0,004	0,004	0,000	"	0,132	0,009

Примечания. Приведены средние значения и пределы колебаний состава минералов в двух участках образца. В скобках 1,77 % (Shen, Moore, 1982). Все Fe принимается как двухвалентное (Bonazzi et al., 2003). N. d. — не определялось; B. d. — определялся; Y₂O₃ — b. d., кроме бастнезита. ** F: 9,43 % — в участке I и 9,21 % (8,96—9,45) — в участке II; CO₂: 21,40 % — 0,49 % — в участке I и 0,34 % (0,22—0,45) — в участке II. *** Гателит из месторождения Trimouns (Bonazzi et al., 2003).

Notes. Mean values and variation limits are given for minerals from two separated areas of the sample. In brackets are number of assumed as divalent on the basis of crystal chemical considerations (Bonazzi et al., 2003). N. d. — not determined; B. d. — below below detection limit in all minerals except of bastnäsite. ** F: 9.43 % — in area I, and 9.21 % (8.96—9.45) — in area II; CO₂: 0.49 % — in area I, and 0.34 % (0.22—0.45) — in area II. *** Gatelite from Trimouns (Bonazzi et al., 2003). Normalized to Σ_{cat} =

рудопроявления, %

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	P ₂ O ₅	Sum*
0,10	15,29	32,59	5,83	11,54	1,54	0,12	0,28	100
0—0,23	14,49—17,31	31,59—33,34	4,66—7,39	10,2—12,43	0,78—2,82	0—0,49	0—0,84	100
0,18	17,78	32,93	5,15	9,10	0,99	0,05	0,37	100
0—0,42	16,47—19,12	31,89—34,02	4,89—5,34	7,65—10,52	0,64—1,6	0—0,20	0—0,87	100
0,11	12,35	23,09	4,39	7,13	1,50	B. d.	0,00	100
0—0,19	11,79—12,7	22,19—23,99	3,81—5,02	6,79—7,72	0,87—1,99	"	0—0,01	100
0,15	12,12	23,82	3,61	6,64	0,72	"	B. d.	100
0—0,39	11,53—13,36	23,13—24,29	3,22—4,09	5,38—7,39	0,24—1,0	0—0,12	"	100
0,11	8,25	14,93	2,45	3,97	0,75	B. d.	N. d.	100
0—0,21	7,74—8,76	14,37—15,48	2,2—2,7	3,7—4,23	0,48—1,01	"	"	100
0,25	9,78	15,60	2,17	2,92	0,24	0,12	"	100
0—0,76	9,34—10,19	15,17—15,93	2,04—2,40	1,97—3,82	0—0,53	0—0,35	"	100
B. d.	3,00	6,64	1,89	3,04	1,34	B. d.	B. d.	100
0,00	9,32	14,95	2,84	2,43	0,53	0,51	N. d.	100
0,57	13,07	28,85	5,14	11,03	2,30	B. d.	0,33	99,53
0,16	12,62	29,68	6,21	13,29	2,32	"	0,10	99,29
0,07—0,24	10,94—14,30	28,65—30,72	6,20—6,23	12,86—13,71	2,13—2,52	"	0—0,19	98,69—99,88

Pb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	P	Sum of cations
0,002	0,457	1,007	0,165	0,378	0,062	0,000	0,010	5,055
0,005	0,595	1,005	0,160	0,247	0,021	0,000	0,053	5,059
0,005	0,830	1,542	0,292	0,464	0,094	0,000	0,001	12,987
0,007	0,794	1,550	0,233	0,421	0,044	0,002	0,000	12,908
N. d.	0,542	1,356	0,145	0,754	0,109	N. d.	N. d.	13,000
0,003	0,293	0,527	0,086	0,136	0,025	0,000	"	7,988
0,007	0,367	0,581	0,080	0,106	0,008	0,004	"	8,178
0,000	0,099	0,218	0,062	0,097	0,041	0,000	"	8,207
0,000	0,329	0,524	0,099	0,083	0,017	0,016	"	7,982
0,005	0,166	0,364	0,064	0,135	0,027	B. d.	0,010	1,004
0,002	0,167	0,391	0,081	0,171	0,029	"	0,003	1,011

указано количество точечных анализов. H₂O не определялась. Теоретическое содержание воды в торнебомите — ниже пределов чувствительности метода. * Суммы оксидов в анализах силикатов РЗЭ нормализованы к 100 %; SrO не в участке I и 20,6 % (20,59—20,6) — в участке II; SrO: 0,30 % — в участке I и 0,16 % (0,14—0,18) — в участке II; Y₂O₃: Нормализовано на $\Sigma_{cat} = 13$. Dy: 0,009; Y: 0,035; Nb: 0,006.

the point analyses. H₂O was not determined. The theoretical water content in törnebohmit is 1.77 % (Shen, Moore, 1982). Fe detection limits. * Sums of oxides in analyses of REE-silicates were normalized to 100 %; SrO was not analyzed, and Y₂O₃ was 21.40 % — in area I, and 20.6 % (20.59—20.6) — in area II; SrO: 0.30 % — in area I, and 0.16 % (0.14—0.18) — in area II; Y₂O₃: 13. Dy: 0.009; Y: 0.035; Nb: 0.006.

торнебомитовые сростки четко выделяются под микроскопом на фоне густоокрашенных, плеохроирующих в буро-зеленых и коричневых тонах кристаллов алланита. Изучить детально оптические свойства торнебомита и гателита не удалось вследствие очень малых размеров отдельных кристаллов и тесного сращения этих минералов. По литературным данным (Свяжин, 1962; Капустин, 1989), торнебомит оптически двуосный положительный, $2V = 18-40^\circ$, для него характерна сильная дисперсия оптических осей. Гателит — двуосный моноклинный (Bonazzi et al., 2003), другие оптические свойства не были определены.

Кристаллы гателита и торнебомита хорошо различаются при электронно-микроскопическом изучении, где гателит выглядит темнее за счет меньшего содержания тяжелых элементов. На полученных в режиме *BSE* изображениях обращают на себя внимание также более темные участки в алланите (алланит II) в непосредственной близости или в прорастании с торнебомитом и гателитом (рис. 3, *b*; 4). Эти четко оконтуренные участки отличаются по составу от алланита I (основной массы). Судя по их локализации и форме выделений, они образовались позднее и генетически связаны с процессом формирования торнебомита и гателита.

Средний химический состав и пределы колебаний содержания оксидов в торнебомите и гателите из двух изученных сростков, а также состав и кристаллохимические формулы находящихся в тесной ассоциации с ними алланита и бастнезита приведены в таблице. Полученные результаты хорошо согласуются с идеальными формулами торнебомита и гателита (Shen, Moore, 1982; Bonazzi et al., 2003), что наряду с типичными формами выделений и минеральной ассоциацией позволяет уверенно идентифицировать оба минерала. Как следует из таблицы, усредненная эмпирическая формула торнебомита Анадольского рудопроявления в пересчете на 8,5 атомов O имеет вид $(\text{Ce}_{1,01}\text{La}_{0,53}\text{Nd}_{0,31}\text{Pr}_{0,16}\text{Sm}_{0,04})_{2,05}\text{Al}_{0,96}(\text{Si}_{0,96} \times \text{Al}_{0,02}\text{P}_{0,02}\text{O}_4)_2(\text{OH})$, а гателита в пересчете на 21 атом кислорода — $\text{Ca}_{1,06}(\text{Ce}_{1,56}\text{La}_{0,81}\text{Nd}_{0,44} \times \text{Pr}_{0,26}\text{Sm}_{0,07})_{3,14}\text{Al}_2\text{Al}(\text{Mg}_{0,06}\text{Fe}^{2+}_{0,44}\text{Mn}_{0,14} \times \text{Al}_{0,07})_{0,71}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_4)_3(\text{O}, \text{F})(\text{OH}, \text{O})_2$. Суммарное содержание оксидов РЗЭ в них составляет, соответственно, 66,5 и 47,7 %. В обоих минералах отмечаются незначительные

примеси Ba и Pb, а в торнебомите — также Fe и Ca (таблица). Некоторый избыток РЗЭ и дефицит двухвалентных металлов в формуле гателита могут быть связаны как с частичным захватом при анализе мелких вростков торнебомита, так и с особенностями структуры данного минерала, на чем подробнее остановимся ниже.

В сравнении с литературными данными (Geijer, 1921; Goddard, Glass, 1940; Свяжин, 1962; Капустин, 1989), торнебомит Приазовья характеризуется большим суммарным содержанием РЗЭ при более выраженном селективном обогащении церием на фоне некоторого дефицита Si и меньшего количества примесей Al, Ca. Гателит Анадольского рудопроявления представлен впервые описанной железистой разновидностью минерала, которая характеризуется очень низким содержанием Mg при высокой концентрации Fe и Mn. Эти особенности состава свидетельствуют о широких пределах изоморфизма в октаэдрических позициях гателита. Состав РЗЭ гателита Анадольского рудопроявления отличается от описанных ранее образцов из месторождения *Trimouns* более выраженным обогащением легкими лантаноидами цериевой группы (таблица).

Обсуждение и выводы. Структурные особенности и кристаллохимия гателита и торнебомита. Структура торнебомита состоит из цепочек соединенных ребрами Al-октаэдров (Al—O = 1,90 Å), связанных между собой двумя типами кремнекислородных тетраэдров. Крупные катионы РЗЭ заполняют две десятивершинные позиции со средними расстояниями Me—(O,OH) 2,64 и 2,68 Å, которые формируют слои в плоскости (001) (Shen, Moore, 1982). Подобно таким силикатам РЗЭ, как бритолит и церит, у торнебомита есть фосфатный структурный аналог — годкенит $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$, что связано с распространенностью в природных процессах гетеровалентного изоморфизма $[\text{Ca}(\text{PO}_4)]^- \leftrightarrow [\text{REE}(\text{SiO}_4)]^-$. Этим объясняется тот факт, что в отличие от гателита, в изученных нами кристаллах торнебомита постоянно присутствуют следы фосфора (таблица).

В основе более сложной структуры гателита также лежат вытянутые вдоль оси *b* цепочки соединенных ребрами октаэдров. Они связаны в трехмерный каркас посредством трех изолированных тетраэдров SiO_4 и одной группы Si_2O_7 . Крупные пустоты в этом каркасе

(А-позиции) со средними расстояниями $Me-O$ от 2,52 Å (восьмивершинник А1) до 2,64 Å (10-вершинник А2) заполнены катионами Са (А1) и РЗЭ цериевой группы (А2—А4). Большие деформированные октаэдры М1 и М3 в гателите, подобно структуре эпидота, образуют цепочки с "дополнительными" октаэдрами. Мелкие октаэдры М2а и М2б, межатомные расстояния в которых ($M2-O \approx 1,89$ Å) предполагают их полное заполнение атомами Al, слагают цепочки наподобие цепочек из октаэдров М2 в эпидоте и Al-октаэдров в торнебомите (Bonazzi et al., 2003; Shen, Moore, 1982). Межатомные расстояния в позициях М1 и М3 структуры гателита (1,93 и 2,09 Å соответственно) предполагают их смешанное заселение, преимущественно катионами Al (М1) и Me^{2+} (М3). Кремнекислородные группы Si_2O_7 и тетраэдр Si3 очень близки к соответствующим тетраэдрам в структуре алланита, в то время как Si4 и Si5 можно соотнести с тетраэдрами в структуре торнебомита (Bonazzi et al., 2003).

Типичная для гателита тесная ассоциация с алланитом и торнебомитом и способность этих минералов образовывать характерные тонкие прорастания объясняется родственностью их структур и близостью химического состава (Bonazzi et al., 2003; Bonazzi et al., 2012). Структура гателита может быть представлена в виде закономерного чередования модулей структуры эпидота (алланита) и торнебомита в соотношении 1 : 1 (Bonazzi et al., 2003). Соответственно, гателит, наряду с вестманландитом $CaREE_3Al_2Mg_2(Si_2O_7)(SiO_4)_3(OH)_2F$, может быть рассмотрен как член полисоматической серии эпидот — торнебомит. Исследование структур минералов этой серии показало возможность чередования модулей эпидота и торнебомита в любой последовательности, поскольку их сочленение не вызывает существенных структурных деформаций. Следовательно, энергетически устойчивыми могут быть также разупорядоченные и отклоняющиеся от идеальной пропорции 1 : 1 последовательности модулей (Bonazzi et al., 2003). Именно этим могут быть объяснены отмеченные выше отклонения состава гателита от идеальной кристаллохимической формулы (таблица).

Рассмотренные выше особенности строения гателита и торнебомита находят свое отражение в их составе. Особенно наглядно изменение соотношения основных компонентов вы-

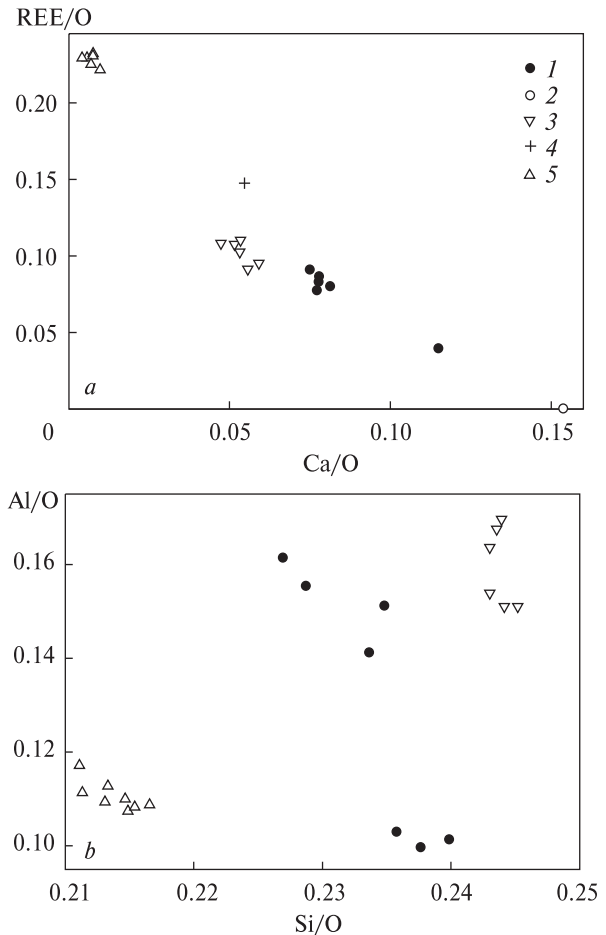


Рис. 5. Вариации состава минералов ассоциации алланит—гателит—торнебомит Анадоляского рудопроявления в координатах Ca — Σ REE (а) и Si — Al (б). Для сравнения приведен состав гателита из *Trimouns* (Bonazzi et al., 2003): 1 — алланит, 2 — эпидот, 3 — гателит, 4 — гателит из *Trimouns*, 5 — торнебомит. Значения формульных коэффициентов (а. ф. е.) элементов в различных минералах нормированы по числу атомов кислорода в соответствующих кристаллохимических формулах

Fig. 5. Compositions of closely associated allanite, gatelite and törnebohmite from Anadol ores in coordinates Ca — Σ REE (a) and Si — Al (b). Composition of gatelite from *Trimouns* (Bonazzi et al., 2003) is represented for comparison: 1 — allanite, 2 — epidote, 3 — gatelite, 4 — gatelite *Trimouns*, 5 — törnebohmite. Values of atomic coefficients (apfu) in different minerals are oxygen-normalized

глядит в ряду алланит — гателит — торнебомит (рис. 5, б). В этой последовательности растет содержание РЗЭ и уменьшается — Са, причем гателит и торнебомит демонстрируют узкие пределы замещения $Ca \leftrightarrow REE$. Находящийся в ассоциации с ними алланит, напротив, представлен как обогащенной РЗЭ более ранней генерацией, так и более поздней генерацией алланит-эпидота (рис. 5, а).

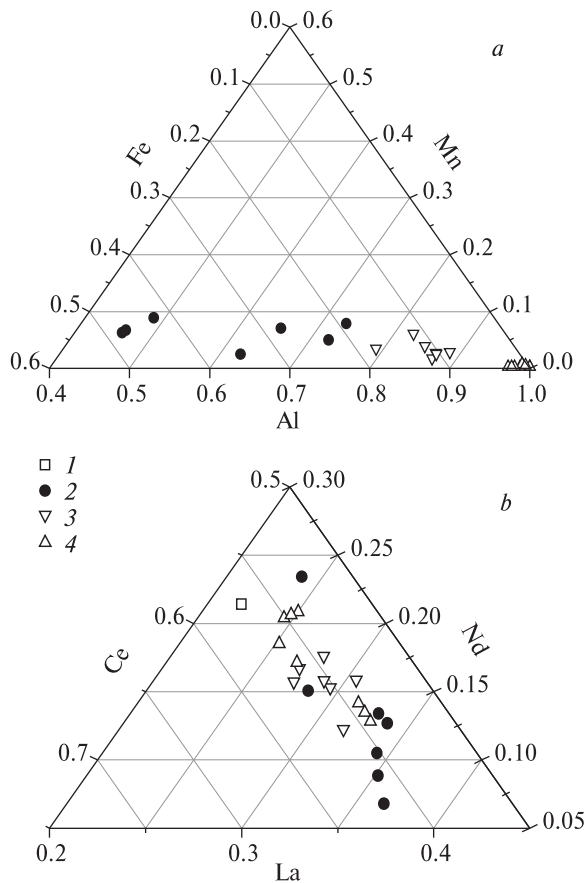


Рис. 6. Треугольные диаграммы заселенности октаэдрических позиций в координатах Al — Fe — Mn (a) и соотношения доминирующих РЗЭ (b) в минералах Анадольского рудопроявления: 1 — бритолит, 2 — алланит, 3 — гателит, 4 — торнебомит

Fig. 6. Occupation of octahedral sites represented in the Al — Fe — Mn ternary system (a), and ratios between dominant light REE La, Ce, Nd (b) in associated minerals from Anadol ores: 1 — britholite, 2 — allanite, 3 — gatelite, 4 — törnebohmite

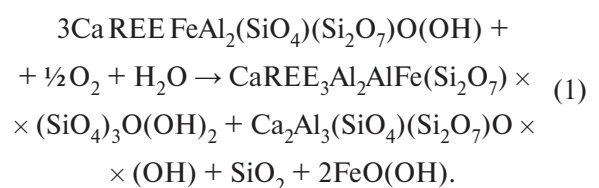
Еще более контрастно на фоне гателита и торнебомита выглядит изменчивость содержания в алланите алюминия (рис. 5, b). Наличие среди проанализированных зерен алланита низкоглиноземистых разновидностей может быть объяснено повышением доли Fe³⁺ при перекристаллизации алланита в окислительной обстановке, вплоть до образования ферриалланита. Широкие пределы изоморфизма Al ↔ Fe в октаэдрических позициях гателита и особенно — алланита хорошо видны на треугольной диаграмме в координатах Al — Fe — Mn (рис. 6, a). Марганец играет подчиненную роль, его содержание постепенно снижается в ряду алланит — гателит — торнебомит.

Распределение легких лантаноидов в гателите и торнебомите показано на примере La,

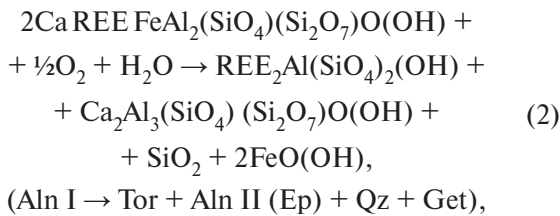
Ce и Nd, на долю которых приходится около 85 % суммарного содержания РЗЭ в этих минералах (рис. 6, b). В обоих минералах отмечается существенное преобладание Ce, причем его доля в сумме РЗЭ практически постоянна и близка к таковой в наиболее раннем силикате РЗЭ — бритолите. В то же время в гателите и торнебомите наблюдаются широкие вариации относительного содержания La и Nd (рис. 6, b). Алланит в целом несколько обеднен более тяжелым Nd, по сравнению с торнебомитом и гателитом, что подтверждает отмеченную ранее тенденцию фракционирования более легких лантаноидов в алланите, а более тяжелых — в торнебомите при образовании этой пары минералов за счет церита (Murata et al., 1957).

Место гателит-торнебомитовой ассоциации в метасоматически-гидротермальном процессе. Известно, что торнебомит встречается преимущественно в виде индивидуальных кристаллов среди продуктов разложения церита, часто совместно с алланитом и монацитом (Godard, Glass, 1940; Murata et al., 1957; Свяжин, 1962). Гателит был описан лишь в трех пунктах, при этом всегда в виде мелких поперечно-полосатых кристаллов в тесной ассоциации с торнебомитом (Bonazzi et al., 2003, 2012). Можно предположить, что гателит — это менее стабильная промежуточная фаза в процессе разложения и замещения ранних силикатов РЗЭ.

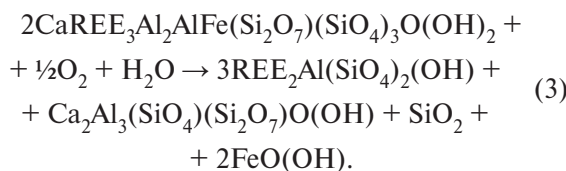
Учитывая устойчивый характер ассоциации гателита в изученных образцах с более ранним алланитом и низкотемпературными кварцем и гетитом (рис. 1—4), его образование в Анадольском рудопроявлении логично связать с разложением алланита при повышении окислительного потенциала в средне- и низкотемпературной гидротермальной обстановке. Этот процесс сопровождается окислением Fe²⁺ до Fe³⁺ и сбросом из алланита железа и части РЗЭ в результате реакции с образованием промежуточных обедненных РЗЭ и Fe членов изоморфного ряда алланит — эпидот (в предельном случае — эпидота), кварца и гидроксидов железа (Aln I → Gat + Aln II (Ep) + Qz + Get):



Торнебомит, в отличие от известных случаев его развития по чевкиниту (Капустин, 1989) и по цериту (Goddart, Glass, 1940; Свяжин, 1962), где он предшествует алланиту в ряду преобразований силикатов РЗЭ, в Анадольском рудопроявлении совместно с гателитом замещает более ранний алланит. Он может образовываться как непосредственно при разложении алланита в окислительных гидротермальных условиях по аналогии со схемой образования гателита (1):



так и через промежуточную фазу гателита с последующим его разложением при дальнейшем росте $f\text{O}_2$ во флюиде ($\text{Gat} \rightarrow \text{Tor} + \text{Aln II} (\text{Ep}) + \text{Qz} + \text{Get}$):



Так как все три реакции осуществлялись при одинаковых или очень близких PT - $f\text{O}_2$ условиях, о чем свидетельствует сходство их состава и тесная пространственная ассоциация конечных продуктов, они, вероятно, протекали одновременно. Представленные в них замещения можно считать элементами одного из эпизодов позднего этапа метасоматически-гидротермального процесса, в ходе которого рудные компоненты перераспределяются между силикатными фазами, а железо и частично кремний переходят в оксиды.

Общее направление эволюции ассоциаций минералов РЗЭ на позднем этапе формирования Анадольского рудопроявления под воздействием окислительной среды и фтор-карбонатного флюида показано на рис. 7. Как видно из приведенных диаграмм, гателит-торнебомитовая ассоциация представляет последнее звено эволюции силикатов РЗЭ в низкотемпературном метасоматически-гидротермальном процессе перед их замещением оксидами, фторидами, фтор-карбонатами и/или силикатами, не содержащими РЗЭ.

Ранее отмечалось, что алланит в Анадольском рудопроявлении развивается по брито-

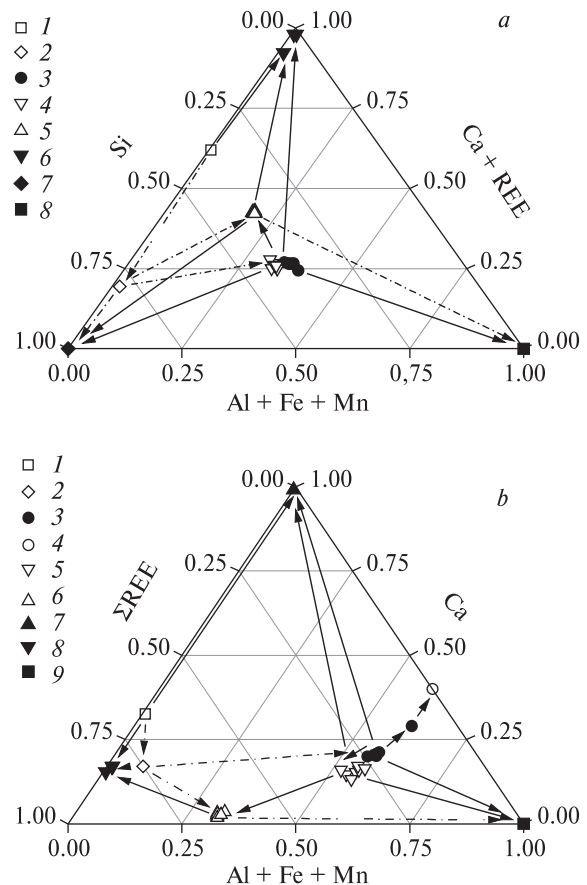


Рис. 7. Общая схема эволюции ассоциаций минералов РЗЭ в рудах Анадольского рудопроявления на позднем этапе метасоматически-гидротермального процесса: *a* — в координатах Si — (Ca + REE) — (Al + Fe + Mn): 1 — бритолит, 2 — церит, 3 — алланит, эпидот, 4 — гателит, 5 — торнебомит, 6 — бастнезит, флюорит, 7 — кварц, 8 — гетит; *b* — ΣREE — Ca — (Al + Fe + Mn): 1 — бритолит, 2 — церит, 3 — алланит, 4 — эпидот, 5 — гателит, 6 — торнебомит, 7 — флюорит, 8 — бастнезит, 9 — гетит. Сплошными стрелками показаны надежно установленные замещения, пунктирными — предполагаемые

Fig. 7. General pattern of REE minerals' evolution in Anadole ores during the late stage of metasomatic-hydrothermal alteration represented in the ternary system in coordinates: *a* — Si — (Ca + ΣREE) — (Al + Fe + Mn): 1 — britholite, 2 — cerite, 3 — allanite, epidote, 4 — gatelite, 5 — törnebohmite, 6 — bastnäsite, fluorite, 7 — quartz, 8 — goetite; *b* — ΣREE — Ca — (Al + Fe + Mn): 1 — britholite, 2 — cerite, 3 — allanite, 4 — epidote, 5 — gatelite, 6 — törnebohmite, 7 — fluorite, 8 — bastnäsite, 9 — goetite. Solid arrows correspond to proven transformations, dashed — to proposed ones

литу и цериту (Хоменко та ін., 2012, 2013). В изученных образцах в контакте с гателитом и торнебомитом или в непосредственной близости с ними церит не обнаружен, а наиболее ранний из соседних минералов — бритолит

(рис. 2, 4). Возможно, церит в данном случае был полностью замещен алланит-гателит-торнебомитовой ассоциацией.

Характерная черта Анадольского рудопроявления — близкое соседство минеральных парагенезисов, представляющих разные стадии замещения первичных минералов РЗЭ — от реститов наиболее ранних силикатов РЗЭ бритолита и церита до криптокристаллических фаз крайних продуктов их разложения — гетита, кремнезема и бастнезита, образовавшихся, возможно, уже на стадии гипергенеза (рис. 1—4). Такое соседство и сохранность ранних фаз свидетельствуют о локальном характере воздействия флюидов, циркуляция которых осуществлялась по сети микротрещин.

Устойчивая ассоциация гателита и торнебоMITA с выделениями пористых масс мелкокристаллического бастнезита и флюоритом, образующим иногда ламеллоподобные вроски в гателит-торнебомитовых агрегатах (рис. 3, 4), указывает на фтор-карбонатный характер позднего флюида. Такой характер растворов способствовал разложению силикатов РЗЭ и ограничивал мобильность освобождающихся при их перекристаллизации Са и частично лантаноидов, обеспечивая фиксацию значительной части этих элементов на расстоянии первых десятков микрон от продуктов изменения ранней рудной минеральной ассоциации. Это подтверждается особенностями состава бастнезита в контакте с гателит-торнебомитовыми сростками, в частности повышенным содержанием в нем Са (таблица), что свидетельствует о его генетической связи с ранними силикатами РЗЭ (бастнезит I) (Хоменко та ін., 2013).

Широко распространенные в пределах рудопроявления кварц (халцедон), гетит (гидрогетит), флюорит и бастнезит (Панов и др., 1991; Марченко, 1994; Кривдик, Седова, 2008; Хоменко та ін., 2013), по-видимому, представлены несколькими генерациями, что обусловлено возможностью их образования на разных этапах эволюции силикатов РЗЭ (рис. 7; реакции 1—3). Различия условий генезиса этих минералов находят свое отражение в их морфологии, особенностях кристаллического строения (кварц, халцедон) и химического состава (бастнезит I, бастнезит II).

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю.А. Литвиненко и В.А. Гаценко (оба — ИГМР НАН Украины, Киев) за методическую помощь и содействие в исследованиях, проведенных с приме-

нением электронной и оптической микроскопии соответственно; Д. Реде (GFZ, Потсдам) — за микрондовые анализы минералов; А.Н. Платонову (ИГМР НАН Украины, Киев) и анонимному рецензенту — за конструктивные замечания, которые помогли улучшить статью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. — М.: Недра, 1967. — 144 с.
2. Васильченко В.В., Галицкий В.В., Кривонос В.П., Марченко Е.Я. Новый тип флюорит-апатит-ортитовых метасоматитов (докембрий Украинского щита) // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 7. — С. 5—7.
3. Капустин Ю.Л. Церит и торнебоMIT из фенитов щелочных массивов Тувы // Зап. ВМО. — 1989. — **118**, № 4. — С. 47—56.
4. Кривдик С.Г., Седова Е.В. Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопроявление 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. Мельников В., Гречановська О., Юшин О. та ін. Мінеральні асоціації "ортитової дайки" та умови утворення Анадольського рідкісноземельного рудопрояву Приазов'я // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, вип. 2. — С. 128—140.
8. Панов Б.С., Ивантишина О.М., Кривонос В.П., Полуновский Р.М. Новое проявление аксессуарной ортитовой минерализации в Приазовье // Докл. АН УССР. — 1991. — № 4. — С. 97—101.
9. Связин Н.В. ТорнебоMIT из щелочной провинции Урала // Зап. ВМО. — 1962. — **91**, № 1. — С. 97—99.
10. Хоменко В.М., Косоруков О.О., Стрекозов С.М., Клименко Г.М. Кристалохімія, морфологія та послідовність утворення рідкісноземельних мінералів Анадольського рудопрояву (Приазов'я) // Тез. доп. наук. конф. "Теоретичні питання і практика дослідження метасоматичних порід і руд" (до 70-річчя В.С. Монахова) (14—16 берез. 2012 р., Київ). — К., 2012. — С. 83—85.
11. Хоменко В.М., Реде Д., Косоруков О.О., Стрекозов С.М. Бритоліт, церит та бастнезит Анадольського рудопрояву (Східне Приазов'я) // Мінерал. журн. — 2013. — **35**, № 3. — С. 11—26.
12. Bonazzi P., Bindi L., Parodi G. Gatelite-(Ce), a new REE-bearing mineral from Trimouns, French Pyrenees: Crystal structure and polysomatic relationships with epidote and törnebohmit-(Ce) // Amer. Miner. — 2003. — **88**. — P. 223—228.
13. Bonazzi P., Bindi L., Chopin C. et al. A new, sodian end-member of the epidote group in new members of the polysomatic epidote-törnebohmit series (i. e. the gatelite group) // 2nd Europ. Mineral. Conf. (2—6 Sept. 2012, Frankfurt am Main). — Vol. 1. — P. 626.

14. Geijer P. The cerium minerals of Bastnäs at Riddarhyttan // Sver. Geol. unders. Årsbok. — 1921. — 14, No 6. — P. 3—24.
15. Goddard E.N., Glass J.J. Deposits of radioactive cerite near Jamestown, Colorado // Amer. Miner. — 1940. — 25. — P. 381—404.
16. Husdal T. The minerals of the pegmatites within the Tysfjord granite, northern Norway // Norsk Bergverksmuseum. — 2008. — 38. — P. 5—28.
17. Murata K.J., Rose H.J., Carron M.K., Glass J.J. Systematic variation of rare-earth elements in cerium-earth minerals // Geochim. et cosmochim. acta. — 1957. — 11. — P. 141—161.
18. de Parseval P., Fontan F., Aigouy T. Chemical composition of REE minerals from Trimouns (French Pyrenees) // Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. — 1997. — 324. — P. 625—630.
19. Shen J., Moore P.B. Törnebohmite, $RE_2Al(OH) \times [SiO_4]_2$: crystal structure and genealogy of RE(III) Si(IV) \leftrightarrow Ca(II)P(V) isomorphisms // Amer. Miner. — 1982. — 67. — P. 1021—1028.
20. Wülser P.-A., Brugger J., Foden J. U-Th-REE mobility in and around the Mt Painter & Mt Babbage inliers, Northern Flinders Ranges (South Australia) // 4th Spring Symposium — Uranium: exploration, deposits, mines and mine waste disposal geology. Abstr. Geol. Soc / Ed. G.F. Taylor. — Adelaide (Australia), 2005. — P. 78.

Поступила 07.10.2013

В.М. Хоменко, О.А. Вишневський, С.М. Стрекозов

ТОРНЕБОМИТ І ГАТЕЛІТ АНАДОЛЬСЬКОГО РУДОПРОЯВУ В ПРИАЗОВ'І: ПЕРША ЗНАХІДКА В УКРАЇНІ

Два маловідомих силікати рідкісноземельних елементів (РЗЕ) — торнебоміт і гателіт — вперше знайдені і описані в межах Українського щита в Анадольському рудопрояві (Східне Приазов'я) у зразку кварц-гетит-аланітового метасоматиту у вигляді поперечносмугастих зростків дрібних (від 1 до 15 мкм) ламелеподібних кристалів. Просторово гателіт-торнебомітові агрегати тяжіють до крайових частин кристалів аланіту, розвинутих по периферії відносно великих кородованих зерен бритуліту на їх контакті з прожилками кварцу. З ними тісно асоціюють дрібні кристали флюориту та пористі маси дрібнозернистого баствезиту. Емпірична кристалохімічна формула торнебоміту (Се) Анадольського рудопрояву в перерахунку на 8,5 атомів кисню має вигляд $(Ce_{1,01}La_{0,53}Nd_{0,31}Pr_{0,16}Sm_{0,04})_{2,05} \times Al_{0,96}(Si_{0,96}Al_{0,02}P_{0,02}O_4)_2(OH)$. Гателіт представлений вперше описаним залістим різновидом, що характеризується дуже низьким вмістом Mg за високої концентрації Fe та Mn. Його середня кристалохімічна формула в перерахунку на 21 атом кисню — $Ca_{1,06} \times (Ce_{1,56}La_{0,81}Nd_{0,44}Pr_{0,26}Sm_{0,07})_{3,14}Al_2Al(Mg_{0,06}Fe^{2+}_{0,44}Mn_{0,14}Al_{0,07})_{0,71} \times (Si_2O_7)(Si_{0,96}Al_{0,04}O_4)_3(O, F)(OH, O)_2$. Сумарний вміст оксидів РЗЕ в цих мінералах складає, відповідно, 66,5 і 47,7 %, причому близько 85 % від їх загальної кількості припадає на La, Ce та Nd. Показано, що гателіт-торнебомітова парагенетична асоціація — це останній етап еволюції силікатів РЗЕ в

низькотемпературному метасоматично-гідротермаль-ному процесі перед їх повним заміщенням оксидами, фторидами, флуоркарбонатами та/або вільними від РЗЕ силікатами. Утворення гателіту та торнебоміту в Анадольському рудопрояві пов'язано з нестійкістю аланіту за зростання окиснювального потенціалу та його заміщенням у результаті реакцій з флюїдом з утворенням проміжних збіднених на РЗЕ та Fe членів ізоморфного ряду аланіт — епідот, кварцу і гідроксидів заліза.

Ключові слова: торнебоміт, гателіт, кристалохімія, Анадольський рудопрояв, асоціації РЗЕ мінералів.

V.M. Khomenko, O.A. Vyshnevskyy, S.N. Strekozov

TÖRNEBOHMITE AND GATELITE OF ANADOL ORE OCCURRENCE IN THE AZOV AREA: THE FIRST FINDING IN UKRAINE

Two silicates of rare earth elements (REE), törnebohmite and gatelite, were first discovered, studied and described in Anadol ore occurrence (East Azov region of the Ukrainian Shield) in a sample of quartz-goethite-allanite metasomatic rock. They form small (1 to 15 microns in diameter) finely intergrown striated crystals, often with lamellae of allanite. Törnebohmite-gatelite intergrowths spatially are confined to marginal parts of allanite crystals, which, in turn, are placed at the periphery of large partially decomposed britholite grains near their border with quartz veins. Törnebohmite-gatelite aggregates typically closely associate with small crystals of fluorite and finely grained bastnaesite. The average composition of törnebohmite from Anadol ore corresponds to empirical crystal-chemical formula: $(Ce_{1,01}La_{0,53}Nd_{0,31}Pr_{0,16}Sm_{0,04})_{2,05}Al_{0,96}(Si_{0,96}Al_{0,02} \times P_{0,02}O_4)_2(OH)$. Gatelite is represented by its ferrous variety, which differs from the known samples (Trimouns locality, France) by very low Mg content and high concentrations of Fe and Mn. Its average empirical formula, based on 21 oxygen atoms, is $Ca_{1,06}(Ce_{1,56}La_{0,81}Nd_{0,44} \times Pr_{0,26}Sm_{0,07})_{3,14}Al_2Al(Mg_{0,06}Fe^{2+}_{0,44}Mn_{0,14}Al_{0,07})_{0,71} \times (Si_2O_7)(Si_{0,96}Al_{0,04}O_4)_3(O, F)(OH, O)_2$. Both minerals show a sharp selective enrichment in Ce and in cerium group lanthanides. Total contents of rare earth oxides in the two abovementioned REE silicates are 66.5 and 47.7 %, respectively. About 85 % of these amounts accounted for La, Ce and Nd. It is shown that gatelite and törnebohmite together with members of allanite-epidote solid solution represent in Anadol ores a late paragenetic association of REE silicates, the last one before their complete replacement by oxides, fluorides and fluorcarbonates under influence of low-temperature fluids. Possible reactions of allanite decomposition followed by formation of gatelite and törnebohmite are suggested and discussed. These reactions are caused mostly by increase of oxygen fugacity and by high activities of H₂O, F and CO₂ in the acting fluid. Excess of dissolved REE, Fe, Si and Ca demonstrates very low mobility; these elements reprecipitate in the same place or very close to the appeared gatelite — törnebohmite intergrowth in the form of bastnaesite, fluorite, goetite, quartz and epidote.

Keywords: törnebohmite, gatelite, crystal chemistry, Anadol ore occurrence, associations of REE minerals.