

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.03.042>
УДК 549.454.2+549.742 (477.65)

Г.О. Кульчицька, д-р геол. наук, гол. наук. співроб.
E-mail: kulchechanna@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7206-4797>

В.М. Бельський, канд. геол. наук, наук. співроб.
E-mail: belskiy_vm@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-7990-1386>

О.А. Вишневський, канд. геол.-мін. наук, пров. наук. співроб.
E-mail: vyshnevskyy@i.ua; <http://orcid.org/0000-0002-7206-2185>

С.Г. Кривдік, д-р геол.-мін. наук, проф., гол. наук. співроб.
E-mail: kryvdik@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

ІНКРУСТОВАНИЙ БАСТНЕЗИТОМ ФЛЮОРИТ ІЗ СІЄНІТІВ ВЕЛИКОВИСКІВСЬКОГО МАСИВУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ) ЯК СВДЧЕННЯ ІСНУВАННЯ КАРБОНАТНО-ФТОРИДНОГО РОЗПЛАВУ

Об'єктом дослідження став міліметровий кристал флюориту, виявлений в лейкосієніті Великоvisківського масиву на Українському щиті. Кристал неправильної форми зі згладженими кутами, розбитий системою контракційних тріщин, що інкрустовані бастнезитом-(Се). Результати досліджень за допомогою рентгенівського мікроаналізатора JXA-733 та електронного мікроскопа JSM-6700F, оснащеного EDS JED-2300 для мікроаналізу, показали наявність інших мінеральних фаз в інкрустаціях. Довкола бастнезиту з боку флюориту виявлено облямівку із сидериту, ще далі у флюориті — поодинокі кристали кальциту. Середина тріщин заповнена залістим алюмосилкатом без REE. Інкрустований бастнезитом флюорит розглянуто як продукт кристалізації краплі сольового карбонатно-фторидного розплаву, що відокремився від силкатного через їхню незмішуваність. Подальше розширення розплаву всередині краплі призвело до утворення флюориту в облямівці карбонатів REE і Fe та витісненого у тріщини Fe-алюмосилкату. Кристалізація відокремленого карбонатно-фторидного розплаву відбувалася в ізольованому об'ємі без обміну компонентами з довколишнім розплавом. Флюорит, так само як карбонати та слюди, слабо поширений у Великоvisківському масиві порівняно з іншими подібними сієнітовими масивами на Українському щиті. Зроблено припущення, що це спричинено високою температурою сієнітового розплаву, яка сприяла випаровуванню легких компонентів (F_2 , CO_2 , H_2O), а також процесами ліквіації. Незмішуваність між сольовим і силкатним розплавами сприяла утворенню крапель карбонатно-фторидного розплаву і переміщенню їх в апікальні частини масиву та за його межі. Знахідка інкрустованого флюориту збільшує перспективність Великоvisківського масиву щодо виявлення REE рудопроявів у сієнітах і довколишніх породах. Окрім того, знахідка надає докази існування в природі карбонатно-фторидних розплавів — материнських для флюорит-карбонатних жил з REE мінералізацією.

Ключові слова: флюорит, бастнезит-(Се), карбонатно-фторидний розплав, ліквіація, Великоvisківський масив, Український щит.

Цитування: Кульчицька Г.О., Бельський В.М., Вишневський О.А., Кривдік С.Г. Інкрустований бастнезитом флюорит із сієнітів Великоvisківського масиву (Український щит) як свідчення існування карбонатно-фторидного розплаву. *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 3. С. 42—53. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.03.042>

Геолого-петрографічна характеристика масиву. Флюорит і бастнезит — мало поширені мінерали у невеликих тілах і жилах сіенітів на південній околиці Корсунь-Новомиргородського плутону, розташованих на його межі з новоукраїнськими гранітами та умовно об'єднаних у Великоvisківський масив [6]. Тіла складені дрібно-середньозернистими лейко- і мезократовими до меланократових сіенітами, що переходять у монцосіеніти. За мінеральним складом породи належать до типових представників сіенітів гіперсольвусного типу. Головним салічним мінералом є пертитизований Na-K-польовий шпат з домінуванням то калієвої, то натрієвої компоненти [12]. Співвідношення компонентів, що змінюється від санідин-мікропертиту до анортотлаз-мікропертиту, вказує на кристалізацію польового шпату в системі $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$ вище лінії сольвуса. Калієва матриця складена ортоклазом, пертитові вrostки — альбітом. Са-Na-польовий шпат має підпорядковане поширення, його склад відповідає альбіту-олігоклазу. На окремих ділянках є скупчення кварцу.

Фемічні мінерали — олівін (фаяліт), піроксени (залістий діопсид, геденбергіт, феросиліт), амфіболи (із серії гастингситів і горнблендів), ільменіт, титанистий магнетит — характеризує високий вміст феруму. Зазвичай фемічні мінерали згруповані в "острівки", розкидані між відносно великими індивідами пертитизованого польового шпату. Обриси усіх фемічних мінералів, особливо фаяліту, нагадують надкушене яблуко. З усіх боків у них "врізані" кулясті виділення кварцу, альбіту та калієвого польового шпату. Форма виділень може змінюватися до лінзоподібної або прожилкової, проте в усіх випадках це інша генерація кварцу та польових шпатів, що примикають безпосередньо до скупчень фемічних мінералів. Кулясті виділення кварцу та польового шпату трапляються також всередині фаяліту, діопсиду та гастингситу на кшталт хадакрystalів в ойкокристалі. Великі індивіди пертитизованого калішпату мають лише кулясті виділення кварцу. Акцесорні мінерали представлені (в порядку поширення) цирконом, апатитом, аланітом, чевкінітом, бритолітом, флюоритом, бастнезитом. За складом породоутворювальних і акцесорних мінералів Великоvisківський масив сіенітів дуже подібний до Азовського, Яструбецького та Давидківського сіенітових масивів на Українському щиті, які також нале-

жать до сіенітів гіперсольвусного типу [1]. Проте флюорит у цих масивах поширеніший порівняно з Великоvisківським, зокрема в Азовському та Яструбецькому. Тому рідкісні знахідки цього мінералу у Великоvisківських сіенітах заслуговують на особливу увагу.

Об'єкт і методи досліджень. В одному із петрографічних шліфів сіенітів виявлено кристал флюориту, інкрустований імовірним рідкісноземельним карбонатом. У зв'язку з унікальністю знахідки, хімічний склад мінералів визначали за допомогою методів електроннозондового мікроаналізу безпосередньо в шліфі, знявши покривне скло та очистивши поверхню розчинником від каніфолі. Оскільки для поверхні шліфів не властивий високий ступінь поліровки, отриманий препарат не цілком відповідав вимогам мікрозондового аналізу, що неминуче відобразилося на якості результатів, зокрема на дефіциті суми визначених компонентів. Вибираючи між ризиком втратити знахідку внаслідок додаткової поліровки поверхні препарату та якістю результатів, ми обрали останнє, компенсуючи недоліки кількістю аналітичних визначень, задовільною для ідентифікації мінеральних фаз. Препарати досліджено в Інституті геохімії, мінералогії та рудотворення ім. М.П. Семененка НАН України. Отримано результати хімічного аналізу в 42 точках, використовуючи рентгенівський мікроаналізатор *JXA-733* з енергодисперсійним спектрометром (прискорювальна напруга — 20 кВ, сила струму — 20 нА, локальність зонда — 1–3 мкм). За допомогою електронного мікроскопа *JSM-6700F*, оснащеного *EDS JED-2300* (прискорювальна напруга — 20 кВ, сила струму — 0,6 нА, локальність зонда — 1–2 мкм), підтверджено наявність флюору та карбону в 14 точках аналізу. Оскільки мікроаналізатор *JXA-733* не дає змоги визначати вміст CO_2 і F, результати аналізу карбонатів і фторидів перераховано відповідно до стехіометричної суми катіонів у цих мінеральних видах. Величина поправочного коефіцієнта для більшості визначень становила 1,2–1,4. Результати аналізу силікатних фаз подано без перерахунку.

Поширення флюориту та бастнезиту. Знахідки флюориту досить рідкісні в сіенітах Великоvisківського масиву. Вони приурочені до скупчень фемічних мінералів, особливо якщо серед них є амфібол. Біля скупчень суто фаяліту флюорит не виявлено. Виділення флюориту примикають до кристалів амфіболу зовні або

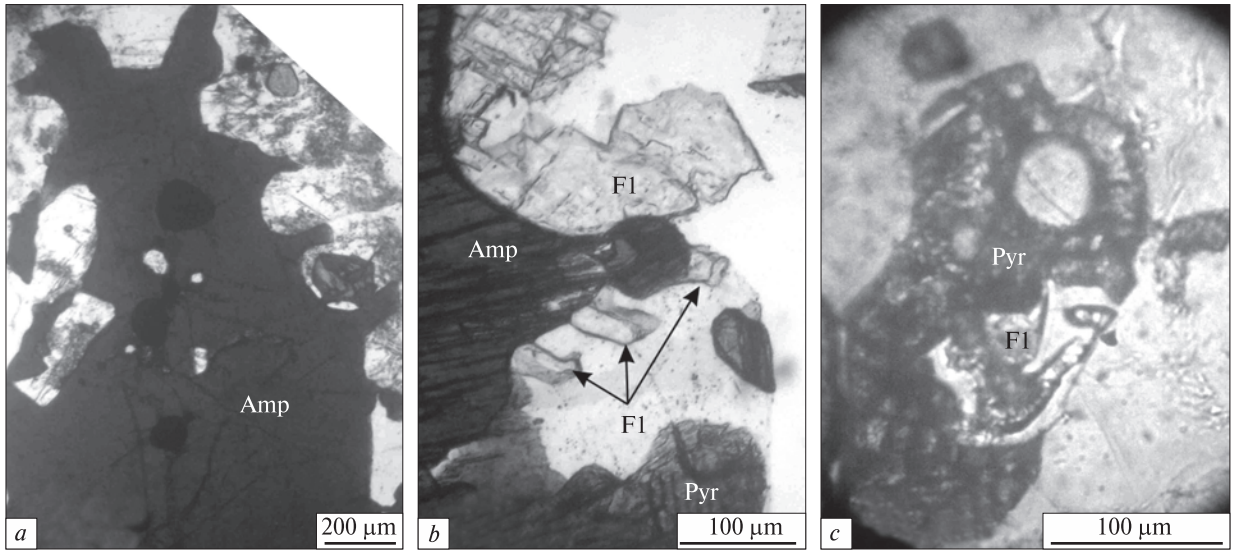


Рис. 1. Типова форма скупчень фемічних мінералів (Amp, Pyr) з "врізаними" та включеними круглими індивідами салічних мінералів і флюориту зокрема (F1)

Fig. 1. Typical form of the femic minerals (Amp, Pyr) accumulations with the round inclusions of the salic minerals and fluorite (F1)

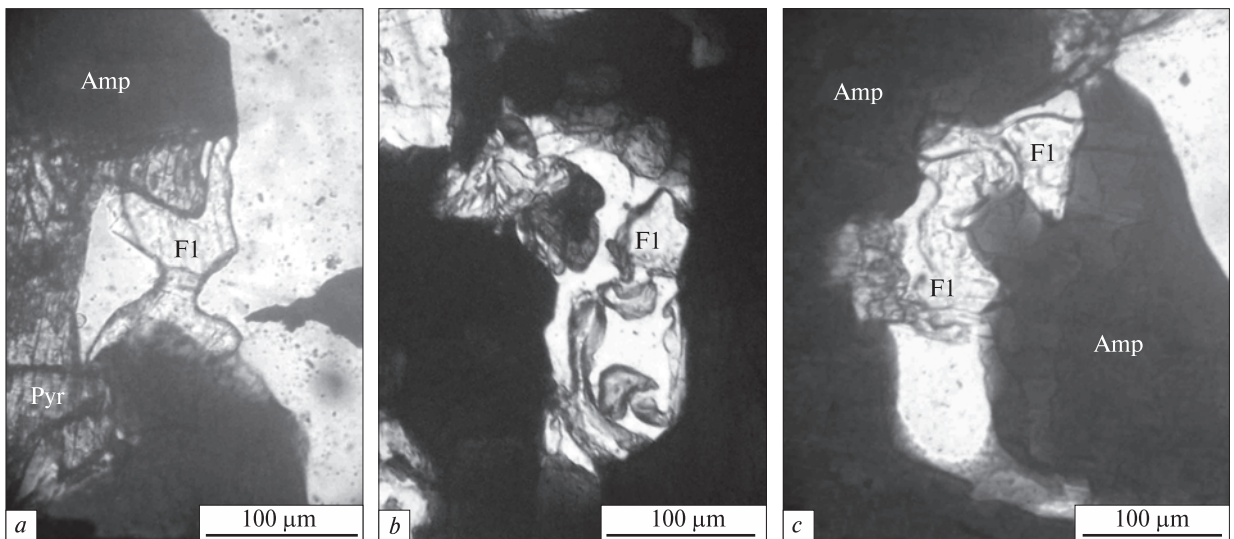


Рис. 2. Химерна форма індивідів флюориту (F1) всередині округлих виділень салічних мінералів поблизу мінералів фемічних (Amp, Pyr)

Fig. 2. The intricate form of fluorite crystal (F1) included in the rounded salic minerals near femic minerals (Amp, Pyr)

розміщені між амфіболом і піроксеном. Кулясті індивіди флюориту більшого розміру "врізані" в кристал амфіболу так само, як "врізані" кульки польового шпату або кварцу, створюючи ефект надкушеного яблука (рис. 1). Вони однозначно свідчать про підпорядкування форми кристалів амфіболу кулястим виділенням флюориту, кварцу та польового шпату. Частіше дрібні індивіди флюориту містяться всередині кулястих виділень альбіту або квар-

цу, іноді ще й з іншими мінеральними фазами. У таких випадках виділення флюориту набувають згладженої химерної форми (рис. 2). У місцях знахідок флюориту зазвичай не виявлено інших акцесорних мінералів окрім апатиту, який відрізняється овальною формою кристалів. У найбільших з них іноді містяться кульки ймовірного флюориту. Відомо [7] про включення флюориту з домішками REE та фосфору в цирконі з великовисківських сієнітів.

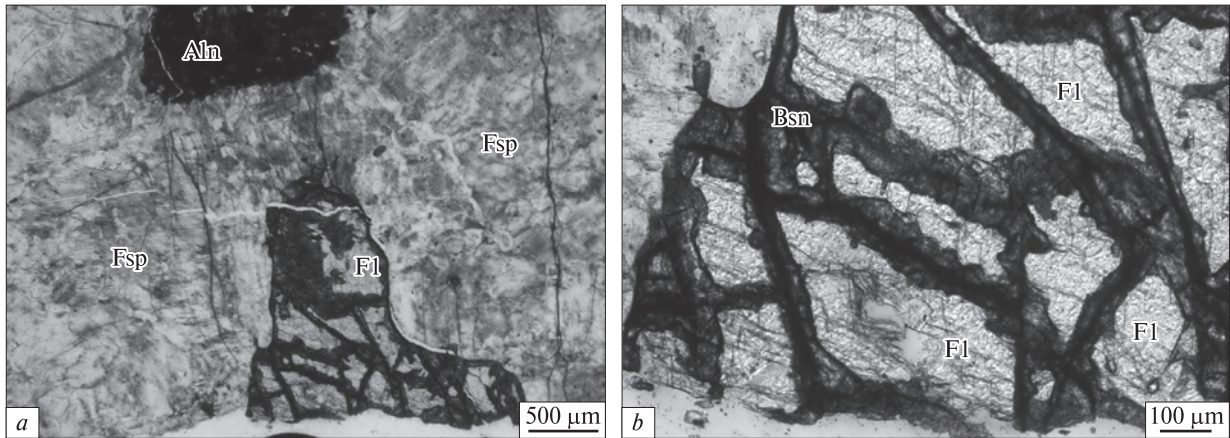


Рис. 3. Кристал флюориту, інкрустований вздовж тріщин карбонатами (а). Збільшений лівий край кристала з фестончастими агрегатами карбонату (b). Зображення у прохідному світлі. Fl — флюорит, Aln — аланіт, Bsn — бастнезит-(Ce), Fsp — Na-K польовий шпат

Fig. 3. The fluorite crystal encrusted along cracks with carbonates (a). Enlarged left part of the crystal with festonic carbonate aggregates (b). Transmitted light. Fl — fluorite, Aln — alanite, Bsn — bastnäsite-(Ce); Fsp — Na-K-feldspar

Карбонати *REE*, так само як інші карбонати, також не мають поширення у цих сієнітах. Їх виявлено здебільшого як включення в інших мінералах, зокрема у цирконі [11], тоді як сидерит в азовських лейкосієнітах, сидерит і кальцит в яструбецьких сієнітах можна вважати породоутворювальними, а бастнезит належить до одного із головних компонентів руд *Zr-REE* Азовського родовища [1].

Результати досліджень. Кристал флюориту, інкрустований карбонатом, виявлено у шліфі лейкократового сієніту зі свердловини 858 у проміжку 109,9—111,9 м. Аланіт і *REE*-карбонат виявлено також в електромагнітній фракції подрібненого сієніту з цього проміжку. Кристал флюориту не приурочений до скупчень фермічних мінералів, найближче до нього є лише аланіт-(Ce), у якому зафіксовано включення циркону (рис. 1). Кристал флюориту виділяється порівняно великими розмірами, неправильною формою та згладженим зовнішнім контуром (рис. 3, a). Розбитий системою прямолінійних тріщин, з яких лише деякі збігаються з напрямками октаедричної спайності. Збереглася лише частина кристала, розміщена на краю шліфа. Уздовж контуру та по площинах тріщин кристал інтенсивно інкрустований карбонатом з великим показником заломлення і значним двозаломленням. Карбонат тонкозернистий з розміром індивідів не більше 10—15 мкм. Вони згруповані у фестончасті агрегати, що повернуті хвилястою поверхнею всередину кристала флюориту

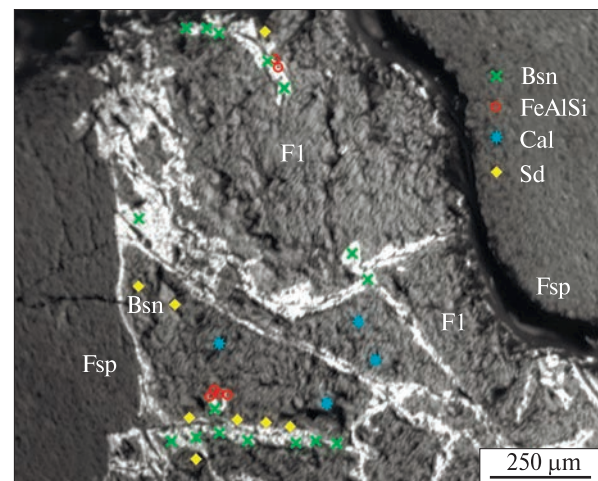


Рис. 4. Частина кристала флюориту у відбитих електронах (JXA-733) з точками аналізу, що відповідають різним фазам. Fl — флюорит; Bsn — бастнезит-(Ce); Sd — сидерит; Cal — кальцит; FeAlSi — залістий алюмосилікат; Fsp — Na-K-польовий шпат

Fig. 4. The part of the fluorite crystal in back-scattered electrons (JXA-733) with analysis points corresponding to different phases. Fl — fluorite; Bsn — bastnäsite-(Ce); Sd — siderite; Cal — calcite; FeAlSi — ferrihydrous aluminosilicate; Fsp — Na-K-feldspar

(рис. 3, b). Місцями проглядається віялоподібна будова агрегатів кристалів карбонату, що ростуть з одного центра. Перше враження від перегляду шліфа — відбулося заміщення флюориту карбонатом довкола кристала та вздовж тріщин.

У відбитих електронах інкрустовані ділянки виділяються яскравим забарвленням на темно-

Таблиця 1. Хімічний склад флюориту та інкрустацій (мас. %)*

Table 1. Chemical composition of fluorite and encrustations (wt. %)*

Analysis	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ThO ₂	P ₂ O ₅	REE ₂ O ₃ **	Total	Mineral phase
1	<i>n.d.</i>	0.37	68.90	<i>n.d.</i>	0.31	0.94	0.41	0.92	<i>n.d.</i>	71.83	Fluorite
2	<i>n.d.</i>	0.36	69.31	0.05	0.27	0.55	0.64	0.66	<i>n.d.</i>	71.83	"
3	<i>n.d.</i>	0.10	69.35	0.12	0.49	0.87	<i>n.d.</i>	0.53	0.36	71.83	"
4	<i>n.d.</i>	0.12	69.47	<i>n.d.</i>	0.38	0.85	<i>n.d.</i>	0.13	0.79	71.83	"
5	<i>n.d.</i>	0.17	69.08	0.04	0.52	0.92	<i>n.d.</i>	0.11	0.60	71.83	"
6	<i>n.d.</i>	0.11	69.51	0.31	0.39	0.88	<i>n.d.</i>	0.28	0.36	71.83	"
7	<i>n.d.</i>	0.49	68.68	<i>n.d.</i>	0.33	0.76	0.54	1.04	<i>n.d.</i>	71.83	"
8	<i>n.d.</i>	0.40	68.84	<i>n.d.</i>	0.34	1.07	0.29	0.90	<i>n.d.</i>	71.83	"
9	0.75	0.16	3.60	9.77	0.77	2.85	0.62	<i>n.d.</i>	56.40	74.90	Bastnäsite-(Ce)
10	0.41	0.21	3.10	1.68	1.03	4.25	0.32	<i>n.d.</i>	63.89	74.90	"
11	1.75	0.25	4.15	0.53	<i>n.d.</i>	0.87	0.49	<i>n.d.</i>	66.87	74.90	"
12	1.53	0.20	3.67	0.69	0.56	2.40	0.48	0.23	64.53	74.90	"
13	<i>n.d.</i>	0.13	3.34	13.12	0.49	1.65	0.33	<i>n.d.</i>	55.72	74.90	"
14	0.74	0.28	3.84	0.54	0.26	2.18	0.45	0.28	66.31	74.90	"
15	<i>n.d.</i>	0.14	3.98	4.28	0.32	1.24	0.35	<i>n.d.</i>	64.58	74.90	"
16	0.91	0.12	3.72	1.34	1.24	3.37	0.40	<i>n.d.</i>	63.80	74.90	"
17	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	3.65	7.38	0.74	2.06	<i>n.d.</i>	1.23	59.54	74.90	"
18	<i>n.d.</i>	0.06	3.49	1.06	0.48	1.12	<i>n.d.</i>	0.64	67.40	74.90	"
19	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	3.72	1.13	0.97	2.11	0.07	1.76	64.93	74.90	"
20	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	3.44	0.87	0.26	1.51	0.06	0.79	67.96	74.90	"
21	0.16	0.24	3.23	4.33	3.69	13.83	0.34	0.23	47.81	74.90	Bastnäsite+Silicate
22	<i>n.d.</i>	0.04	3.19	12.41	1.03	5.07	0.27	0.10	52.46	74.90	" "
23	1.72	0.12	3.54	1.11	1.23	3.73	0.72	0.05	62.69	74.90	" "
24	0.64	0.13	3.07	10.39	2.12	8.27	0.34	0.25	49.02	74.90	" "
25	<i>n.d.</i>	0.34	3.43	2.01	2.15	8.13	0.45	<i>n.d.</i>	58.22	74.90	" "
26	1.97	0.19	3.96	2.10	1.11	3.83	0.38	0.11	61.20	74.90	" "
27	0.14	0.06	2.97	2.33	1.51	6.95	0.28	0.11	60.55	74.90	" "
28	0.32	0.34	3.30	4.63	3.98	14.96	0.23	<i>n.d.</i>	46.46	74.90	" "
29	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.77	58.43	<i>n.d.</i>	1.11	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.18	62.00	Siderite
30	<i>n.d.</i>	0.02	0.71	59.31	0.20	0.82	<i>n.d.</i>	0.20	0.72	62.00	"
31	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	9.76	50.12	0.56	0.87	<i>n.d.</i>	0.09	0.26	62.00	"
32	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.93	56.49	0.30	0.83	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	3.33	62.00	"
33	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.32	58.65	0.21	0.48	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	1.14	62.00	"
34	<i>n.d.</i>	0.05	0.76	56.87	0.37	0.81	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.87	62.00	"
35	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	5.22	53.70	0.23	0.76	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.93	62.00	"
36	<i>n.d.</i>	0.26	50.23	0.11	0.05	0.42	0.46	0.47	<i>n.d.</i>	52.00	Calcite
37	<i>n.d.</i>	0.33	49.50	0.16	0.22	0.71	0.58	0.47	<i>n.d.</i>	52.00	"
38	<i>n.d.</i>	0.26	1.73	14.21	10.78	51.68	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.77	85.09	Silicate
39	0.08	0.43	1.90	13.09	10.67	49.60	0.06	0.10	6.80	83.59	"
40	0.17	0.28	1.67	14.74	10.76	51.13	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.97	80.89	"
41	1.45	0.29	2.64	9.26	6.13	23.08	0.28	<i>n.d.</i>	37.76	85.16	Silicate + Bastnäsite
42	0.61	15.08	<i>n.d.</i>	0.02	18.44	64.08	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.10	99.43	Orthoclase
43	13.18	0.26	0.19	0.07	20.05	68.58	<i>n.d.</i>	0.31	<i>n.d.</i>	102.64	Albite
44	4.70	10.13	<i>n.d.</i>	0.25	19.70	66.67	<i>n.d.</i>	0.18	<i>n.d.</i>	101.63	Na-K-feldspar

* Рентгенівський мікроаналізатор JXA-733; ** Ce₂O₃ + La₂O₃ + Nd₂O₃ + Pr₂O₃; *n.d.* — не виявлено.* X-ray microanalyzer JXA-733; ** Ce₂O₃+La₂O₃+Nd₂O₃+Pr₂O₃; *n.d.* — not determined.

сірому тлі флюориту (рис. 4). Забарвлення плямисте, яскравіші ділянки, що зазвичай розміщені ближче до центру тріщини, чергуються зі світло-сірими. Результати електронного сканування за допомогою JED-2300 і JXA-733 показують, що і яскраві, і тьмяніші ділянки складені карбонатом з флюором і високим вмістом REE_2O_3 (60 ± 5 мас. %) (табл. 1). Вміст CaO дуже стабільний — $3,5 \pm 0,25$ мас. %. Серед REE переважає церій (табл. 2). Співвідношення $Ce_2O_3 : La_2O_3 : Nd_2O_3 = 6 : 4 : 1$, що дає змогу ідентифікувати мінерал як бастнезит-(Ce). Концентрація Y — на межі чутливості приладу. В усіх точках прилад показує постійну наявність ThO_2 ($0,3 \pm 0,1$ мас. %). Вміст інших компонентів вкладається у межі похибки і не перевищує 1 %. Винятком є концентрація феруму та силіцію. На тлі середнього вмісту FeO і SiO_2 1—2 мас. % кожного (дані аналізів у 12 точках з 20), окремі аналізи показують до 13—15 мас. % і SiO_2 , і FeO, хоча прямої кореляції між компонентами не відмічено. В одних точках більше Si, в інших — Fe. Зате з Si корелює Al, концентрація якого досягає 4 мас. % Al_2O_3 . Підвищена концентрація Fe, Si та Al не відображається на вмісті REE_2O_3 , який залишається високим, але впливає на яскравість забарвлення у відбитих електронах. Є підстави вважати, що найяскравіші — це ділянки з підвищеним вмістом Fe на тлі високого вмісту REE. Флюоритова матриця, яку міг би зачепити зонд, могла спотворити лише дані з концентрації F і CaO. Проте стабільна концентрація останнього в усіх аналітичних точках з бастнезитом змушує сумніватися у спотворенні даних за рахунок флюориту. Усі інші компоненти виявлено у флюориті на рівні домішок. Лише вміст P_2O_5 коливається від 0,1 до 1 мас. % й окремі точки показують підвищений вміст Y і Nd на тлі браку інших REE (табл. 2).

З урахуванням усіх аналітичних огріхів очевидним є факт наявності між індивідами бастнезиту-(Ce) або у безпосередньо біля їхніх скупчень алюмосилікатної речовини з високим вмістом REE та нестабільним Fe, або двох алюмосилікатів, збагачених і збіднених на Fe. Отриманих даних було недостатньо для їхньої ідентифікації.

В одному місці інкрустація з бастнезиту робить вигин у вигляді петлі, у центрі якої розміщена напівпрозора фаза, червонозабарвлена у прохідному світлі (рис. 3 і 5). Підозра на чевкініт не підтвердилася — фаза не має Ti. За до-

помогою спектрометра JXA-733 отримано дещо суперечливі результати. Вони показали феро-алюмосилікат, то збагачений, то збіднений на REE. Дослідження за допомогою електронного мікроскопа уточнили дані (табл. 3). "Петля" заповнена високозалізістим і низькокальцієвим алюмосилікатом без REE. Наявність REE в результатах аналізу очевидно

Таблиця 2. Вміст оксидів рідкісноземельних елементів у флюориті, бастнезиті та силікатній фазі (мас. %)

Table 2. Content of REE oxides in fluorite, bastnäsite, and silicate phase (wt. %)

Analysis	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
<i>Fluorite</i>				
1	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
2	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
3	<i>n.d.</i>	0.04	0.31	<i>n.d.</i>
4	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.37	0.41
5	0.03	<i>n.d.</i>	0.34	0.23
6	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.32	0.03
7	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
8	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
<i>Bastnäsite-(Ce)</i>				
9	20.09	30.41	5.11	0.80
10	25.51	33.67	4.70	<i>n.d.</i>
11	25.36	35.27	5.91	0.32
12	24.02	35.74	4.78	<i>n.d.</i>
13	19.95	29.75	5.31	0.71
14	24.61	35.09	5.90	0.72
15	24.88	33.34	5.80	0.56
16	24.28	33.71	5.38	0.44
17	20.76	31.00	6.76	<i>n.d.</i>
18	23.44	35.53	7.53	<i>n.d.</i>
19	22.45	34.13	7.26	<i>n.d.</i>
20	24.62	35.08	7.35	<i>n.d.</i>
<i>Bastnäsite-(Ce) + Silicate</i>				
21	18.22	25.18	4.38	0.04
22	19.60	28.37	4.24	0.26
23	23.43	33.79	5.47	<i>n.d.</i>
24	17.60	27.13	4.09	0.20
25	22.64	31.05	4.35	0.17
26	23.15	33.03	4.68	0.34
27	22.52	33.00	4.75	0.28
28	18.59	23.86	4.00	<i>n.d.</i>
<i>Silicate</i>				
38	0.26	0.20	0.14	0.17
39	2.75	3.67	0.34	0.04
40	0.36	0.44	0.05	0.12
41	14.02	20.98	2.66	0.10

Примітка. Номера аналізів відповідають номерам у табл. 1; *n.d.* — не виявлено.

Note. The analysis numbers correspond to the numbers in Table. 1; *n.d.* — not determined.

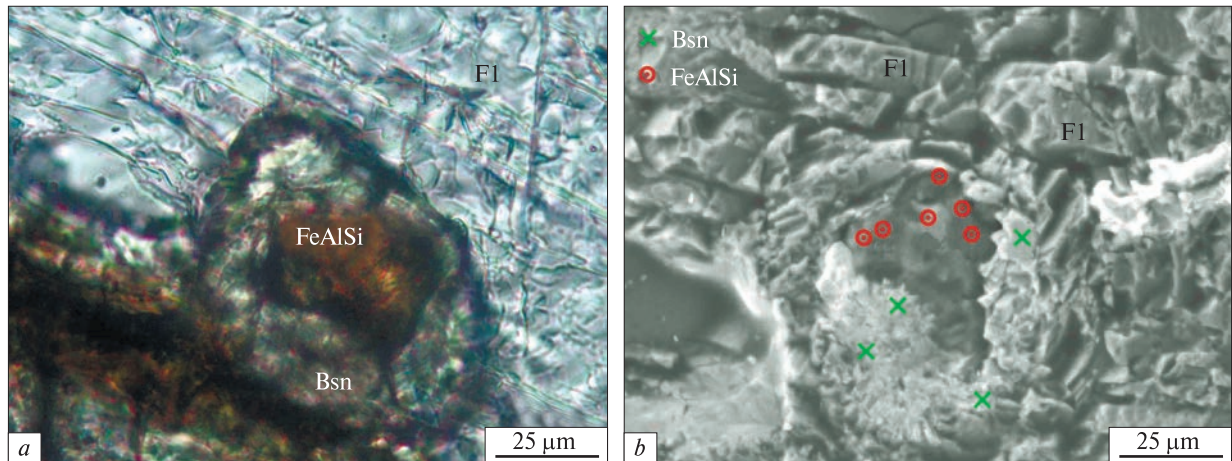


Рис. 5. Залізистий алюмосилікат, обрамлений віялоподібними агрегатами бастнезиту-(Ce), в кристалі флюориту: *a* — у прохідному світлі; *b* — у відбитих електронах (EDS JED-2300). Умовні позначення див. на рис. 3 і 4

Fig. 5. Fe-aluminosilicate framed by fans-like the bastnäsite-(Ce), in a fluorite crystal. *a* — in transmitted light; *b* — in back-scattered electrons (EDS JED-2300). The symbols are the same as on Figs. 3 and 4

спричинена тісним контактом силікату з бастнезитом. Склад алюмосилікату не відповідає жодному мінеральному виду. Не виключено, що силікатна фаза аморфна та представляє собою високозалізне кисле скло або аморфний залізовмісний кремнезем. Наявність того самого силікату підтверджено всередині заповнених тріщин у флюориті (табл. 1).

Феро-алюмосилікат — не єдина чужорідна фаза в інкрустаціях. Якщо силікатну речовину виявлено ближче до центру тріщин, то з іншого боку, ближче до флюоритової матриці, аналітичні точки показують наявність сидериту. Ланцюжкове розміщення точок вздовж інкрустації з бастнезиту (рис. 4) свідчить про існування паралельної зони, складеної сидеритом. У відбитих електронах зона невідмінна від флюориту, у прохідному світлі маскується агрегатами бастнезиту (рис. 6). Сидерит досить чистий, фактично не містить домішок (табл. 1).

На деякому віддаленні від тріщини у кількох точках серед флюориту виявлено ще одну карбонатну фазу — кальцит, також чисту від до-

мішок. Не отримано доказів існування аналогічної кальцитової зони. Імовірно окремі індивіди кальциту містяться як включення у флюориті на близькій відстані від тріщин.

Обговорення результатів. Згідно з результатами мікронзондових досліджень інкрустації у флюориті збудовано щонайменше з трьох фаз: двох карбонатних (бастнезитової і сидеритової) та силікатної. Ще одна карбонатна фаза — кальцитова, утворює включення у флюориті поблизу тріщин. Існування цих фаз складно пояснити з позиції заміщення флюориту. Поготов, що сам факт заміщення флюориту карбонатом *REE* видається нелогічним. Зазвичай заміщення одного мінералу іншим супроводжується запозиченням формульних компонентів для утворення нового мінералу. Єдиний хімічний елемент, що міг бути запозиченим бастнезитом із флюориту — це флюор. Запозичення Ca, якщо воно було, обмежене, і не призвело до утворення паразиту-(Ce). Флюорит не містить *REE* і CO_3^{2-} , вони мали би бути привнесеними разом з Fe, Al та Si.

Таблиця 3. Хімічний склад силікатної фази у флюориті (мас. %)*

Table 3. Chemical composition of the silicate phase in fluorite (wt. %)*

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	REE ₂ O ₃	Total
2,09	0,77	3,77	0,01	31,32	11,11	50,93	<i>n.d.</i>	100
0,84	0,41	1,62	0,61	11,79	18,65	66,09	<i>n.d.</i>	100
0,54	0,31	1,87	0,59	12,65	17,99	66,06	<i>n.d.</i>	100

* EDS JED-2300; *n.d.* — не виявлено.

* EDS JED-2300; *n.d.* — not determined.

Привертає увагу форма виділень флюориту у великовісківських сієнітах і даного кристала зокрема. Такі самі круглі та химерної форми утворення флюориту поширені в азовських сієнітах, для яких отримано докази їхньої кристалізації із сольового розплаву [1, 16]. Для них показано також тісний зв'язок сольового фторидного розплаву із фемічним силікатним, збагаченим на Zr, REE, P. Це дає право на існування версії про концентрування Zr і REE разом із сольовими компонентами (F , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) у фемічній частині сієнітового розплаву, збагаченій, окрім всього, на водень (у вигляді гідроксилів). Після розшарування фемічного розплаву на сольову і силікатну складову, розподілення REE між розплавами визначають фізико-хімічні умови у магматичному середовищі. Особливо тиск флюїдів над розплавом. В Азовському масиві ліквідаційні та кристалізаційні процеси призвели до утворення в меланократових відмінах сієнітів стійкої парагенетичної асоціації флюориту з цирконом, силікатами REE (аланітом і бритоїтом) та амфіболом із серії гастингситів. Карбонати виявлено лише всередині інших мінералів меланосієнітів, зокрема карбонат REE — всередині кристалів флюориту [1].

У відносно відкритій системі, коли зовнішній тиск контролюється гідростатичним навантаженням, утворення карбонатів визначає флюїдний тиск CO_2 , величина якого повинна бути тим більша, чим вища температура середовища. Утворення слюди залежить від тиску H_2O , утворення флюориту лімітує, вірогідно, тиск F_2 . Тому у лейкосієнітах Азовського масиву, температура кристалізації яких на кілька сотень градусів нижча порівняно з меланосієнітами, широкого поширення в асоціації з флюоритом набули сидерит і аніт [1]. Внаслідок кристалізації довокільошнього розплаву можливе утворення закритої системи і локальне підвищення флюїдного тиску. Тому на окремих ділянках меланосієнітів відбулося автотасоматичне заміщення бритоїту бастнезитом [15, 17], гастингситу — анітом і навіть кристалізація кальциту [13].

Тісний зв'язок флюориту із сидеритом, кальцитом, цирконом і мінералами REE відмічено в біотит-амфіболових сієнітах Яструбецького масиву [8, 1, 2], температура кристалізації яких, на тлі підвищеного флюїдного тиску, поступається азовським. Заслуговує на увагу постійний парагенезис флюориту з карбонатами

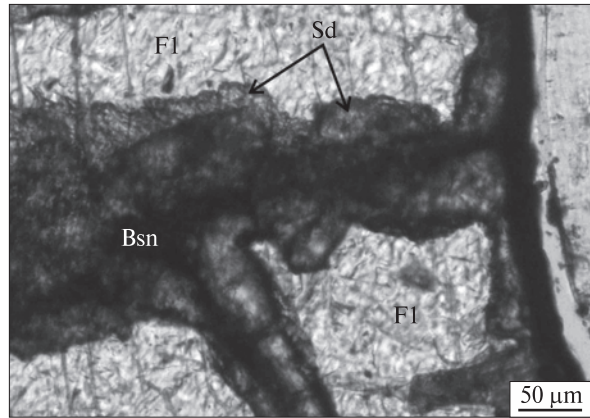


Рис. 6. Облямівка ймовірного сидериту (Sd) паралельно інкрустації з бастнезиту (Bsn) у флюориті (F1)

Fig. 6. The rim of probable siderite (Sd) along the bastnäsite-(Ce) encrusting (Bsn) in fluorite (F1)

на кшталт бастнезиту, паразиту, синхизиту у найважливіших рідкісноземельних родовищах світу карбонатного типу [18]. В асоціації з фосфатами REE ці мінерали виявлено в діапировій брекчії Бантишевського соляного штоку в Дніпрово-Донецькій западині [5]. Флюорит належить до головних компонентів відомої Петрово-Гнутовської паразитової жили, а також разом з бастнезитом утворює прожилки в інших рудопроявах Східного Приазов'я [19]. Флюорит і карбонати REE кристалізуються разом, без ознак заміщення.

Сієніти Великовісківського масиву вирізняються за *PT*-умовами кристалізації від собі подібних. І результати дослідження флюїдних включень, і парагенезис породоутворювальних мінералів свідчать про температуру сієнітового розплаву дещо вищу порівняно з Азовським масивом і значно вищу порівняно з Яструбецьким [1, 2]. Висока температура сприяла випаровуванню легких компонентів — F_2 , CO_2 , H_2O . Стає зрозумілим брак карбонатів і незначне поширення флюориту та залізистої слюди серед великовісківських сієнітів. Деяких з них виявлено лише як включення в мінералах завдяки наростанню тиску легких компонентів всередині кристалів. Очищенню силікатного розплаву від таких сольових компонентів як F_2 і CO_2 також сприяли процеси ліквідації. Отримано багато доказів щодо існування незмішуваності між розплавами різного типу в магмі і Азовського, і Великовісківського масивів [21, 20, 14]. Округлі виділення кварцу і польового шпату всередині та довкола олівину, піроксену, амфіболу розглядаються як ознака проявів не-

змішуваності між салічним і фемічним розплавами. Виявлені кулясті утворення флюориту поряд з такими ж кулястими утвореннями салічних мінералів, іноді з флюоритом всередині (рис. 1), свідчать, що у магматичному розплаві час від часу виникали ліквідаційні краплі також фторидного і фторидно-силікатного розплаву. Через свої флотаційні властивості вони могли переміщатися в апікальні частини магматичного джерела або за його межі. Кристал флюориту, інкрустований бастнезитом, виявлено на порівняно малій глибині, в розломній зоні на межі з новоукраїнськими гранітами, що узгоджується з допущенням про переміщення фторидного розплаву в ослаблені ділянки кори. Асоціація флюориту з цирконвісним аланітом (рис. 3, а) також не випадкова, оскільки обидва можуть бути продуктами розділення та кристалізації складнішого силікатно-сольового розплаву, збагаченого на *REE*, *Zr*, *Ca* і *Fe*, краплі якого перемістилися у верхні частини магматичного джерела. Можливе існування такого складного розплаву підтверджено на прикладі парагенезису мінералів у рудній зоні Азовського масиву. Закономірно, що під час розділення складних розплавів кожен з ліквідацій захоплює частку іншого, величину якої визначають *PT*-умови процесу.

Саме однією із таких ліквідаційних крапель могла бути крапля карбонатно-фторидного розплаву, внаслідок кристалізації якого утворився флюорит з інкрустацією. Про розплавну природу мінералу опосередковано свідчить форма виділення та наявність системи тріщин, подібних до контракційних. Далі відбулася або кристалізаційна диференціація, тобто кристалізація флюориту та витіснення залишкового карбонатного розплаву у внутрішні тріщини та за межі кристала, або диференціація ліквідаційна — наступне розділення розплаву всередині краплі на фторидний і карбонатний розплави. Фестончаста форма інкрустацій з бастнезиту схиляє допускати існування карбонатного розплаву, оскільки такий згладжений контакт характерніший для рідин, а не твердих субстанцій, поготів, що експериментальні підтвердження ліквідаційного розділення сольових розплавів відомі [4]. Внаслідок кристалізації відокремлених розплавів утворився флюорит і дві карбонатні фази — сидерит і бастнезит. Із залишків карбонатного розплаву у тілі флюориту викристалізувався кальцит. Домішковий кремнезем і супутні компоненти перемісти-

ся у відкриті тріщини, хоча не виключена можливість ліквідаційного відокремлення *Fe*-алюмосилікатного розплаву від карбонатного, про що опосередковано свідчить форма силікатно-карбонатної "петлі" (рис. 5). Важливо, що процес розділення розплавів і їхня кристалізація відбувалися в ізольованому об'ємі, на кшталт автоклаву, стінками якого став навколишній *Na-K*-польовий шпат.

Ступінчасте розділення розплавів всередині ліквідаційної краплі не є чимось особливим. У великовисківських сієнітах відомі численні знахідки зональних утворень, сформованих так само [10]. Особливо характерні зональні утворення для силікатів *REE* [3, 2]. Приклади подібного розшарування розплаву, що призвели до утворення облямівок флюориту довкола бритоліту, відомі в сієнітах Азовського масиву [9]. Знахідки аморфного кремнезему також не поодинокі у великовисківських сієнітах. Він нерідко формує облямівку довкола бритоліту і циркону, постійно заповнює тріщини у польовому шпаті [2, 11]. Зелений і червоний залізистий алюмосилікагель ($\text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 : 3 : 1$) має значне поширення в азовських меланосієнітах, де утворює дрібні прожилки та заповнює тріщини в породоутворювальних мінералах [1] і з усією очевидністю належить до останніх продуктів диференціації сієнітового розплаву.

Висновок. Кристал флюориту, інкрустований бастнезитом, — це результат кристалізації краплі сольового карбонатно-фторидного розплаву, збагаченого на *Ca* і *REE*, з домішками *Fe*, *Si*, *Al*. Сольовий розплав відокремився від фемічного силікатного внаслідок незмішуваності між ними. Кристалізація краплі карбонатно-фторидного розплаву відбулася в ізольованому об'ємі, без обміну компонентами з довколишнім середовищем. Їй передувало подальше розшарування розплаву всередині краплі на фторидну, карбонатну та силікатну складові.

Знахідка флюориту з бастнезитом свідчить, що у сієнітовій магмі Великовисківського масиву відбувалися ліквідаційні процеси, внаслідок яких краплі карбонатно-фторидного розплаву, збагаченого на *REE*, відділялися від фемічної частини силікатного розплаву і переміщалися у його верхню частину або й за межі масиву. Знахідка також свідчить, що існування карбонатно-фторидних розплавів, родоначальних для жил на кшталт Петрово-Гнутовської, є цілком реальним фактом. Інтрузивні тіла Ве-

ликовисківського масиву розбурені дуже слабо, тому така знахідка лише підсилює перспективність масиву та навколишніх порід щодо виявлення *REE* рудопроявів.

Автори вдячні канд. геол.-мін. наук Г.Г. Павлову і канд. геол. наук В.О. Гаценко (ІГМР НАН України, Київ) за допомогу в отриманні великомасштабних знімків петрографічного шліфа.

ЛІТЕРАТУРА

1. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, руды, комплексные критерии поисков, проблемы эксплуатации). Под ред. А.Н. Пономаренко, А.В. Анциферова. Донецк: Ноулидж, 2012. 374 с.
2. Герасимець І.М. Мінералогія аморфних утворень у лужнопольовошпатових сієнітах Українського щита: автореф. ... дис. канд. геол. наук. Київ, 2019. 25 с.
3. Герасимець І.М., Кульчицька Г.О., Бельський В.М. Метаміктні мінерали з лужнопольовошпатових сієнітів Українського щита. *Мінерал. журн.* 2019. **41**, № 1. С. 35–48. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.035>
4. Делицын Л.М. Ликвационные явления в магматических системах. Москва: ГЕОС, 2010. 222 с.
5. Кваснича В.Н., Нагалёва Н.Б., Шумлянский В.А., Жикаляк Н.В. Новые находки редкоземельных карбонатов и фосфатов на Украине. *Докл. АН СССР*. 1990. **314**, № 2. С. 455–458.
6. Кривдік С.Г., Безсмолова Н.В. Петрологічні та геохімічні особливості сієнітів Великовисківського масиву (Корсунь-Новомиргородський плутон, Україна). *Геол. журн.* 2011. № 3. С. 39–45.
7. Крочук В.М., Легкова Г.В., Галабурда Ю.А., ОРСА В.И., Усова Л.В. Кристаллогенезис циркона из сиєнітов Корсунь-Новомиргородского плутона (Украинский щит). *Мінерал. журн.* 1989. **11**, № 6. С. 18–29.
8. Кульчицька Г., Мельников В. Генетичні типи флюориту з сієнітів Яструбецького масиву (Український щит). *Мінерал. зб.* 2007. № 57, вип. 1. С. 52–64.
9. Кульчицька Г.О., Герасимець І.М. Зональні кристали бритоліту: метасоматоз чи кристалізація? *Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка*. 2016. № 4 (75). С. 35–39. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.75.05>
10. Кульчицька Г.О., Герасимець І.М., Бельський В.М. Генезис скелетних і зональних псевдомонокристалів. *Мінерал. зб.* 2018. № 68, вип. 1. С. 24–29.
11. Кульчицька Г.О., Герасимець І.М., Вишневський О.А., Бельський В.М. Мінеральні включення в кристалах циркону з Великовисківського сієнітового масиву (Український щит). *Мінерал. журн.* 2019. **41**, № 2. С. 34–44. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.02.034>
12. Кульчицька Г.О., Герасимець І.М., Гречановська О.Є., Бельський В.М. Порівняння умов кристалізації гіперсольвусних сієнітів Українського щита за фазовим складом лужного польового шпату. *Геологія і корисні копалини України. Зб. тез наук. конф., присв. 100-річному ювілею НАН України та Державної служби геології та надр України, 2–4 жовт. 2018 р.* Київ: ІГМР НАН України, 2018. С. 105–107.
13. Кульчицька Г.О., Мельников В.С. Включення закристалізованих розплавів в анортоклаз-мікропертити з сієнітів Азовського штоку (Український щит). *Мінерал. журн.* 2008. **30**, № 4. С. 21–40. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
14. Кульчицька Г.О., Черниш Д.С., Герасимець І.М. Мінералогічні й термобарометричні ознаки ліквідації розплавів у гіперсольвусних сієнітах Українського щита. *Мінерал. журн.* 2020. **42**, № 1. С. 36–48. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.036>
15. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановська О.Є., Груба В.В., Кульчицька Г.О., Стрекозов С.М. Постмагматичні процеси на Азовському родовищі. *Щелочной магматизм Земли и его рудоносность. Междунар. совещ. (стран СНГ), 10–16 сент. 2007 г., Донецк.* Киев, 2007. С. 174–177.
16. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е., Гурский Д.С., Кульчицкая А.А., Стрекозов С.М. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности. *Мінерал. журн.* 2000. **22**, № 1. С. 42–61. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
17. Мельников В.С., Гречановская Е.Е. Псевдоморфное замещение бритолита Азовского цирконий-редкоземельного месторождения: роль метамиктности и метасоматоза. *Мінерал. журн.* 2010. **32**, № 3. С. 11–21. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
18. Михайлов В.А. Редкоземельные месторождения мира. Геология, ресурсы, экономика. Киев: ГПЦ "Киевский ун-т", 2010. 223 с.
19. Шеремет Є.М., Кривдік С.Г., Стрекозов С.М. Перспективи виявлення рідкісноземельних родовищ "анодольського типу" в Приазов'ї (Україна). *Мінерал. журн.* 2017. **39**, № 3. С. 85–101. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.03.085>
20. Voznyak D., Kulchytska G., Vyshnevskiy O., Ostapenko S. Sing of Magma Liqutation in Mineral of the Azov Zr-REE Deposit (Ukrainian Shield). *Conf. dedicat. to the memory of J. Morozewicz. "Alcaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry". Abstr. and excursion guide.* 19–21 Sept., 2010. Kyiv, 2010. P. 67–68.
21. Voznyak D.K., Levashova E.V., Skublov S.G., Kryvdik S.G., Vyshnevskiy O.A., Belskiy V.M., Kurylo S.I. Formation Mechanism of the Velyka Vyska Syenite Massif (Korsun-Novomyrhorod Pluton, Ukrainian Shield) derived from Melt Inclusions in Zircon. *Мінерал. журн.* 2021. **43**, № 1. С. 3–15. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.01.003>

Надійшла 19.05.2021

REFERENCES

1. Ponomarenko, A.N. and Antsiferov, A.V. (eds) (2012), *The Azov rare-earth deposit of the Azov Sea region megablock of Ukrainian Shield (geology, mineralogy, geochemistry, genesis, ores, integrated exploration criteria, problems of exploitation)*, Noulidzh press, Donetsk, UA, 374 p. [in Russian].
2. Gerasimets, I.M. (2019), *Mineralogy of amorphous substances in alkaline feldspar syenites, Ukrainian Shield*, Abstr. of Ph.D. geol. sc. dis., Kyiv, UA, 25 p. [in Ukrainian].
3. Gerasimets, I.M., Kulchytska, H.O. and Belskyi, V.M. (2019), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 41, No. 1, Kyiv, UA, pp. 35-48 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.035>
4. Delitsin, L.M. (2010), *Likvatsionnye yavleniya v magmaticheskikh sistemah*, GEOS publ., Moscow, RU, 222 p. [in Russian].
5. Kvasnytsya, V.M., Nagaleva, N.B., Shumlyanskyi, V.A. and Zhykalyak, N.V. (2010), *Dokl. USSR*, Vol. 314, No. 2, RU, pp. 455-458 [in Russian].
6. Kryvdik, S.G. and Besmolova, N.V. (2011), *Geol. Journ.*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 39-45 [in Ukrainian].
7. Krochuk, V.M., Legkova, G.V., Galaburda, Yu.A., Orsa, V.I. and Usova, L.V. (1989), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 11, No. 6, Kyiv, UA, pp. 18-29 [in Russian].
8. Kulchytska, H. and Melnikov, V. (2007), *Mineral. Review*, No. 57, Iss. 1, Lviv, UA, pp. 52-64 [in Ukrainian].
9. Kulchytska, H.O. and Gerasimets, I.M. (2016), *Visnyk T. Shevchenko Nat. Univ., Geology*, Vol. 4 (75), Kyiv, UA, pp. 35-39 [in Ukrainian]. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.75.05>
10. Kulchytska, H.O., Gerasimets, I.M. and Belskyi, V.M. (2018), *Mineral. Review*, No. 68, Iss. 1, Lviv, UA, pp. 24-29 [in Ukrainian].
11. Kulchytska, H.O., Gerasimets, I.M., Vyshnevskiy, O.A. and Belskyi, V.M. (2019), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 41, No. 2, Kyiv, UA, pp. 34-44 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.02.034>
12. Kulchytska, H.O., Gerasimets, I.M., Grechanovska, O.Ye. and Belskyi, V.M. (2018), *Geology and Minerals of Ukraine. Abstr. of Sci. Conf., dedicated to the Centenaries of NAS of Ukraine and State Geological Survey of Ukraine* (Kyiv, October 2-6, 2018), Kyiv, IGMOF of NAS of Ukraine, 2018, pp. 105-107 [in Ukrainian].
13. Kulchytska, H.O. and Melnikov, V.S. (2008), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 30, No. 4, Kyiv, UA, pp. 21-40 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
14. Kulchytska, H.O., Chernysh, D.S. and Gerasimets, I.M. (2020), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 42, No. 1, Kyiv, UA, pp. 36-48 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.036>
15. Melnikov, V.S., Voznyak, D.K., Grechanovska, O.Ye., Gruba, V.V., Kulchytska, H.O. and Strekozov, S.M. (2007), *Schelochnoy magmatizm Zemli i ego rudonosnost. Thesis of Int. Conf.*, Donetsk, 10-16 Septem. 2007, Kyiv, UA, pp. 174-177 [in Ukrainian].
16. Melnikov, V.S., Voznyak, D.K., Grechanovskaya, E.E., Hurskiy, D.S., Kulchytskaya, A.A. and Strekozov, S.M. (2000), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 22, No. 1, Kyiv, UA, pp. 42-61 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
17. Melnikov, V.S. and Grechanovskaya, E.E. (2010), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 32, No. 3, Kyiv, UA, pp. 11-21 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
18. Mihailov, V.A. (2010), *Redkozemelnye rudy Mira. Geologia, resursy, ekonomika*, GPZ "Kyiv Universitet" publ., UA, 223 p. [in Russian].
19. Sheremet, E.M., Kryvdik, S.G. and Strekozov, S.M. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 3, Kyiv, UA, pp. 85-101 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.03.085>
20. Voznyak, D., Kulchytska, G., Vyshnevskiy, O. and Ostapenko, S. (2010), *Thesis of Conf. dedicat. to the memory of J. Morozewicz, "Alcaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry", Abstr. and excursion guide* (19-21 Sept., 2010). Kyiv, UA, pp. 67-68 [in English].
21. Voznyak, D.K., Levashova, E.V., Skublov, S.G., Kryvdik, S.G., Vyshnevskiy, O.A., Belskyi, V.M. and Kurylo, S.I. (2021), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 43, No. 1, Kyiv, UA, pp. 3-15 [in English]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.01.003>

Received 19.05.2021

H.O. Kulchytska, DrSc (Geology), Chief Research Fellow
E-mail: kulchechanna@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7206-4797>
V.M. Belskyi, PhD (Geology), Research Fellow
E-mail: belskyi_vm@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-7990-1386>
O.A. Vyshnevskyyi, PhD (Geology & Mineralogy),
Senior Research Fellow, Leading Researcher
E-mail: vyshnevskyyi@i.ua; <http://orcid.org/0000-0002-7206-2185>
S.G. Kryvdik, DrSc (Geology & Mineralogy), Prof., Chief Research Fellow
E-mail: kryvdik@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-8556-1115>
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

FLUORITE INLAID BY BASNÄSITE FROM SYENITES OF THE VELYKOVYSKA MASSIF (UKRAINIAN SHIELD) AS EVIDENCE OF THE EXISTENCE OF A CARBONATE-FLUORIDE MELT

A millimeter-sized fluorite crystal found in leucocratic syenite of the Velykovyska massif on the Ukrainian Shield became the object of study. This is a crystal of irregular shape with smoothed corners, broken by a system of contraction cracks inlaid with basnäsite-(Ce). The latter is characterized by a *REE* content of 57 ± 5 wt. %, CaO - of 3.3 ± 0.25 wt. % and Ce_2O_3 : La_2O_3 : Nd_2O_3 ratio of 6 : 4 : 1. A detailed study using microprobe JXA-733 and an electron microscope JSM-6700F, equipped with EDS JED-2300, showed the presence of other mineral phases in the inlays. The middle of the cracks is filled with ferrous aluminosilicate without *REE*. On the opposite side, a siderite rim was found around the basnäsite and single crystals of calcite were found nearby in the fluorite. Fluorite inlaid with basnäsite is considered as a product of crystallization of the carbonate-fluoride melt drop that separated from silicate melt due to their immiscibility. Subsequent stratification of the melt inside the drop led to formation of fluorite rimmed by carbonates of *REE* and Fe and displaced to the cracks of Fe-aluminosilicate. Crystallization of the separated carbonate-fluoride melt took place in an isolated volume without any exchange of components with the surrounding Na-K-feldspar. Fluorite, as well as carbonates and mica are less common in the Velykovyska massif than other similar syenite massifs on the Ukrainian Shield. It is assumed that this is caused by the high temperature of the syenite melt, which contributed to evaporation of volatile components (F_2 , CO_2 , H_2O), and by processes of liquation. The immiscibility between salt and silicate melts contributed to formation of drops of carbonate-fluoride melt and their movement to the apical parts of the massif and outside. The discovery of inlaid fluorite increases the prospects of the Velykovyska massif for the detection of *REE* ore occurrences in syenites and surrounding rocks. In addition, the finding confirms the existence of carbonate-fluoride melts in nature. These melts are paternal for fluorite-carbonate veins with *REE* mineralization.

Keywords: fluorite, basnäsite-(Ce), carbonate-fluoride melt, liquation, Velykovyska massif, the Ukrainian Shield.