

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.003>
УДК 549.552.33(477)

В.В. Шаригін, канд. геол.-мін. наук, наук. співроб.
Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН
630090, м. Новосибірськ, РФ, пр-т Акад. Коптюга, 3
Новосибірський державний університет
630090, м. Новосибірськ, РФ, вул. Пирогова, 1
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2600-366X>

С.Г. Кривдік, д-р геол.-мін. наук, проф.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

О.В. Дубина, д-р геол. наук, доц. пров. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Навчально-науковий інститут "Інститут геології"
03022, Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: dubyna_a@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

НОВІ ЗНАХІДКИ РІДКІСНИХ МІНЕРАЛІВ У ЛУЖНИХ ПОРОДАХ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Останніми роками в лужних породах України виявлено нові для цього району рідкісні мінерали. Особливо багатими на рідкісні мінерали виявилися апаїтові різновиди лужних магматичних і метасоматичних порід. Найбільша кількість знахідок пов'язана із лужними метасоматитами Дмитрівського кар'єру, що розглядають як феніти та апофенітові альбітити. Кар'єр відомий наявністю в його лужних метасоматитах різноманітної акцесорної (Nb, REE, Zr) мінералізації, а також рідкісними для України силікатними та оксидними мінералами. Найпоширеніші альбіт-мікроклінові феніти кар'єру характеризуються рідкісноземельною мінералізацією, тимчасом як в апофенітових альбітитах концентрація REE знижується, а Zr і Nb — підвищується. Нові рідкісні мінерали також виявлено в суттєво альбітовій породі з астрофілітом, лужними піроксеном і амфіболом Малотерсянського масиву та в апаїтових фонолітах Октябрського масиву. У породах згаданих масивів і проявів лужних порід найцікавішими є знахідки мінералів серії перолтит — циньшацзяніт, які виявлено у трьох пунктах Приазов'я: 1) перолтит і циньшацзяніт — у лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру; 2) лише перолтит — в апаїтових фонолітах Октябрського масиву (балка Кам'яна); 3) циньшацзяніт — у жильній альбітовій породі серед габро Малотерсянського масиву. В метасоматитах Дмитрівського кар'єру виявлено також баотит і мінерали серії гейтманіт — бафертисит, що за особливостями хімічного складу належать до проміжних різновидів за вмістом MnO (10—17%) і FeO (10—17%), чим вони відрізняються від залістистих бафертиситів із інших регіонів. У зернах куплетського із лужного метасоматиту Дмитрівського кар'єру, як дрібні включення рідко трапляється силікатний мінерал з високим вмістом Na, Zr, Mn та підвищеним Ti й Nb, який за особливостями хімічного складу попередньо діагностовано як янхаугіт. У різних проявах лужних метасоматитів Приазов'я виявлено тайніоліт, а у феніті с. Каплани зафіксовано дрібні агрегати епідому збагаченого на REE, який, імовірно, є першою знахідкою в Україні. В егіринових сієнітах Корсунь-Новомиргородського плутону виявлено два нових в Україні мінерали Zr: ельпідит, мінерал з високим вмістом Y_2O_3 (13—14%) (Y-хагатоліт?).

Ключові слова: циньшацзяніт, гейтманіт, бафертисит, баотит, тайніоліт, ельпідит, Ca-Na-катапліт, ешиніт, Y-REE-цирконоліт, армстронгіт, янхаугіт, Український щит, лужні породи.

Цитування: Шаригін В.В., Кривдік С.Г., Дубина О.В. Нові знахідки рідкісних мінералів у лужних породах Українського щита. *Мінерал. журн.* 2020. 42, № 4. С. 03—22. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.003>

Вступ. Лужні породи (як магматичні, так і метасоматичні), особливо їхні пересичені лугами (агпайтові) різновиди, залишаються "скарбницею" найрізноманітніших нових мінералів. З останнього огляду мінералів лужних порід України [6, 10, 23] вже виявлено більше 20 нових для України мінералів: цинковий куплетськіт і хендриксит, серандит, катаплеїт, евдіаліт [6, 25, 45], збагачені на Y та Pb пірохлори [9], екандірусит, ілерит, стронцієвий фторапатит, бастнезит-(La), церит-(La), пірофаніт, ешініт-(Ce) [11], збагачений на Na астрофіліт [8], кордиліт та інші мінерали, збагачені на Mn і Zn [11], кайнозит-(Y) [3]. Один з них — цирконоліт із доміантними Y-REE — імовірно, є першою знахідкою у світі [44]. Особливо багатими на знахідки нових рідкісних мінералів є лужні породи Приазовського мегаблоку та прилеглої частини Середньопридніпровського (Малотерсянський масив).

Знахідки нових рідкісних і нових для України мінералів, що будуть охарактеризовані нижче, також пов'язані переважно із лужними породами Приазовської частини Українського щита (УЩ).

Методика. Хімічний склад мінералів нефелінових сієнітів визначено методом мікрозондового аналізу з використанням сканувального електронного мікроскопа *MIRA 3 LMU (Tescan Ltd)*, обладнаного системою мікроаналізу *INCA Energy 450 XMax80 (Oxford Instruments Ltd)*, в Інституті геології і мінералогії імені В.С. Соболева (ІГМ) СВ РАН, Новосибірськ, аналітиком В.В. Шаригінім. Отримано фотографії у зворотному розсіянні електронах (*BSE*) і карти розподілу елементів для мінеральних агрегатів, а також виконано кількісний аналіз хімічного складу мінералів. Умови аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра (*EDS-метод*): прискорювальна напруга — 20 кВ, сила струму електронного пучка — 1,5 нА, час набору спектрів — 20 с. Як еталони використано мінерали, прості хімічні сполуки та метали: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al), діопсид (Mg, Ca), альбіт (Na), ортоклаз (K), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (P), BaF_2 (Ba, F), пірит (S), CsRe_2Cl_6 (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn тощо. Для кількісної оптимізації (нормування на силу струму зонда та калібрування спектрометра за енергією) використано металевий Co.

На жаль, авторам не вдалося виконати рентгеноструктурні дослідження для розглянутих у цій публікації рідкісних мінералів, через технічні можливості, незначний розмір досліджу-

ваних зразків порід і складні проростання мінералів і малий розмір їхніх зерен загалом.

Геологічне положення порід із знахідками рідкісних мінералів. Найбільша кількість знахідок пов'язана із лужними метасоматитами *Дмитрівського кар'єру*, що розташований на північно-східній окраїні с. Дмитрівка Волноваського р-ну Донецької обл. Кар'єр почали розробляти близько 40 років тому на бутовий камінь. Нині він відпрацьований і частково затоплений. У 2013 р. поруч було закладено новий кар'єр, геологічну будову якого автори не досліджували. У першому кар'єрі розкриті біотит-амфіболові граніти, яких різні дослідники відносили до анадольського, південно-кальчицького комплексів або називали дмитрівськими гранітами (Щербак, 1993). Останні представлені середньозернистими олігоклаз-мікро-кліновими гранітами, в яких амфібол і біотит розподілені нерівномірно, частіше утворюють зростання або скупчення. Хімічні аналізи гранітів наведено в роботі [32], а хімічний склад породоутворювальних мінералів цих гранітів не досліджували.

Дмитрівський кар'єр відомий, передусім, через наявність у ньому апогранітоїдних лужних метасоматитів із різноманітними акцесорними мінералами (Nb, REE, Zr), а також рідкісними для України силікатними та оксидними мінералами, що вперше майже у повному переліку згадуються у роботі [23].

Одними із перших серед акцесорних мінералів цих метасоматитів виявлено мінерали групи пірохлору [2]; пізніше — астрофіліт [13] та перолтит [17]. Дослідники згаданих публікацій вважали, що названі мінерали характерні для альбітитів. Пізніше, в цих метасоматитах було виявлено ще й молібденову мінералізацію [16], приурочену до метасоматитів різного мінерального складу, включаючи меланократові (суттєво егіринові).

Нині лужні метасоматити цього кар'єру розглядають як феніти й апофенітові альбітити, які досить широко поширені в Східному Приазов'ї. У більшості випадків феніти Східного Приазов'я, незважаючи на значну кількість проявів, мають незначну потужність (деякі жили, прожилки) або утворюють екзоконтактові ореоли навколо карбонатитових жил (Хлібодарівський кар'єр). У Дмитрівському кар'єрі потужність головного фенітового тіла досягає 5–7 м, що, за різними даними, має північно-західне (авторські дані) або субмеридіональне

[16] простягання. Проте точно заміряти потужність фенітів не вдалося через постійне відпрацювання кар'єру та обмежений доступ до нього. Окрім того, ці метасоматити досліджувалися як авторами, так й іншими дослідниками в різний час, що певною мірою також пояснює різницю в описі умов залягання метасоматитів на різних рівнях розроблення і поглиблення кар'єру.

Серед лужних метасоматитів найпоширенішими є альбіт-мікроклінові різновиди з егірином і арфведсонітом, які займають центральну частину фенітового тіла. За мінеральним і хімічним складом вони близькі або аналогічні лужним сієнітам (часто агпаїтового характеру). Найчастіше вміст альбіту і мікрокліну приблизно однаковий (інколи мікроклін переважає), а вміст егірину й арфведсоніту змінюється в межах 5—15 %. Серед фенітів нерідко спостерігаються жили та прожилки північно-східного простягання суттєво альбітового складу (апофенітові альбітити) або мікроклін-альбітові різновиди з мінералами групи астрофіліту. Саме в цих різновидах виявлено рідкісні Ва-Ті-силікати та оксиди. Рідше трапляються біотитові різновиди альбітитів з мінералами групи пірохлору, які охарактеризовані в роботі [9]. Окрім того, спостерігаються суттєво егіринові різновиди із вкрапленістю молібденіту.

У приконтатовій частині фенітового тіла з вмісними гранітами спостерігаються перехідні за складом породи, які відповідають початковим стадіям фенітизації (з реліктовим кварцом, оточеним новоутвореним зеленим піроксеном, рідше зеленим амфіболом невизначеного складу). Фенітизація гранітів початкових стадій спостерігається як у діючому кар'єрі, так і в інших невеликих кар'єрах розташованих поруч. Для найпоширеніших альбіт-мікроклінових фенітів характерна рідкісноземельна мінералізація [12], в апофенітових альбітитах концентрація *REE* знижується, а Zr і Nb — підвищується [32].

Водночас деякі рідкісні мінерали (силікати, оксиди), які розглянуто у цій статті, спостерігаються як у суттєво альбітових, так і мікроклін-альбітових метасоматитах (часто з мінералами серії астрофіліт-куплетський). Слід зазначити, що ізотопний вік альбітитів Дмитрівського кар'єру залишається остаточно нез'ясованим: за даними Д.М. Щербака та ін. (1994) він становить 1935 ± 100 , а згідно з [18] — 1786 ± 10 млн рр. Перша геохронологічна дата

близька до ізотопного віку (за цирконом) карбонатитів Чернігівського масиву, а друга — до такого ж лужних порід розташованого південніше Октябрського масиву. Ми вважаємо, що імовірнішим є перше значення, позаяк близький вік за цирконом (2040 млн рр.) отримано із подібних лужних метасоматитів у долині р. Кальміус (ділянка с. Каплани) [18], а для карбонатитів, розкритих у Хлібодарівському кар'єрі (за 7 км на південний захід від Дмитрівського кар'єру), які б теоретично могли ініціювати появу лужних метасоматитів, отримано значення 1830 млн рр. (*K-Ar* методом за рибекітом).

Варто зауважити, що альбітити Дмитрівського кар'єру із кристалами дипірамідального циркону макроскопічно подібні до деяких різновидів маріуполітів Октябрського масиву, проте ці альбітити відрізняються, перш за все відсутністю нефеліну та наявністю Fe-Mg-арфведсоніту, який відсутній у маріуполітах.

Малотерсянський масив (Дніпропетровська обл.) розташований на північному схилі УЩ у межах Середньопридніпровського мегаблоку у зоні його зчленування з Дніпрово-Донецькою западиною і, ймовірно, в зоні перетинання глибинного Оріхово-Павлоградського розлому із Азово-Дніпровським поясом глибинних розломів. Знахідки нових рідкісних мінералів у масиві пов'язані із суттєво альбітовою породою із астрофілітом, лужним піроксеном і амфіболом, що у вигляді жили (потужністю 1 м за керном) залягає серед габро масиву.

Октябрський масив (Донецька обл., Волноваський р-н). Масив розташований поблизу м. Волноваха (в ~5 км від південної окраїни міста). Це концентричнозональна інтрузія габро-сієнітового складу. Породи масиву відслонені у балках (Кам'яна, Хлібодарівська) в районі с. Лазарівка та с. Стрітенка. Незвичні рідкісні мінерали виявлено в агпаїтових фонолітах, описаних Й. Морозевичем (Morozewicz, 1930) як фонолітові маріуполіти.

Коротка характеристика мінералів. Мінерали групи бафертиситу. Перолтит $\text{BaNaMn}^{2+}_4 \times \text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}$ — *цзиньшацзяніт* $\text{BaNa} \times \text{Fe}^{2+}_4 \text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}$. Мінерали цієї серії виявлено в трьох пунктах Приазов'я: 1) перолтит і цзиньшацзяніт — у лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру; 2) лише перолтит — в агпаїтових фонолітах Октябрського масиву (балка Кам'яна); 3) цзиньшацзяніт — у жильній альбітовій породі серед габро Малотерсянського масиву.

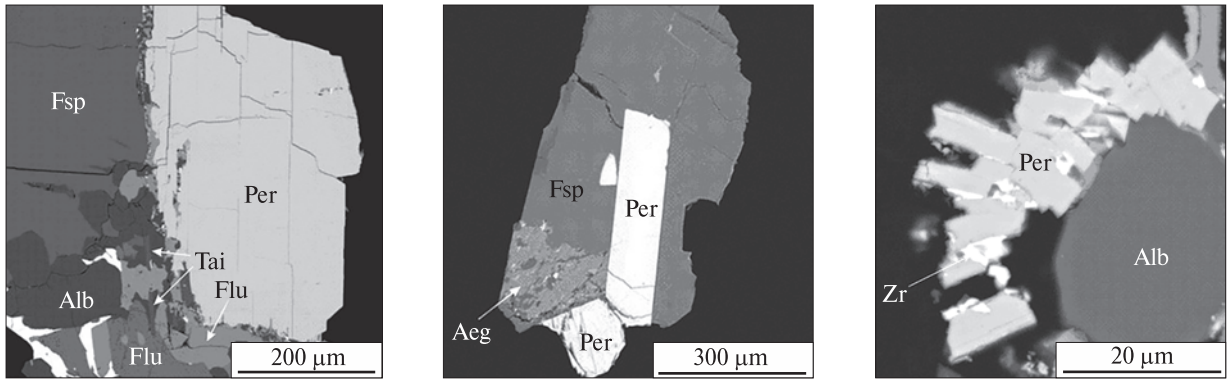


Рис. 1. Фрагмент кристала перолтиту (Per) (першої генерації) в альбіт (Alb)-мікрокліновій (Fsp) основній масі (Дмитрівський кар'єр). Впритул до зовнішніх граней виділено зерна флюориту (Flu) і луски тайніоліту (Tai). Зовнішні грані перолтиту, кородовані з утворенням тонкої флюоритової облямівки

Fig. 1. Fragment of perraultite crystal (Per) (first generation) in albite (Alb)-microcline (Fsp) matrix (Dmytrivka quarry). Fluorite (Flu) and tainiolite (Tai) grains crystallized close to the outer faces. The outer faces of perovskite, corroded with the formation of a thin fluorite border zone

Рис. 2. Призматичні кристали перолтиту (Per) (перша генерація) у егірин (Aeg)-мікрокліновому (Fsp) агрегаті (Дмитрівський кар'єр)

Fig. 2. Prismatic perraultite crystals (Per) (first generation) in aegirine (Aeg)-microcline (Fsp) rock (Dmytrivka quarry)

Рис. 3. Облямівка із дрібних призматичних кристаликів перолтиту (Per) (друга генерація) і ксеноморфного циркону (Zr) навколо альбіту (Alb) (Дмитрівський кар'єр)

Fig. 3. Rim of fine prismatic perraultite (Per) grains (second generation) and xenomorphic zircon (Zr) around albite (Alb) (Dmytrivka quarry)

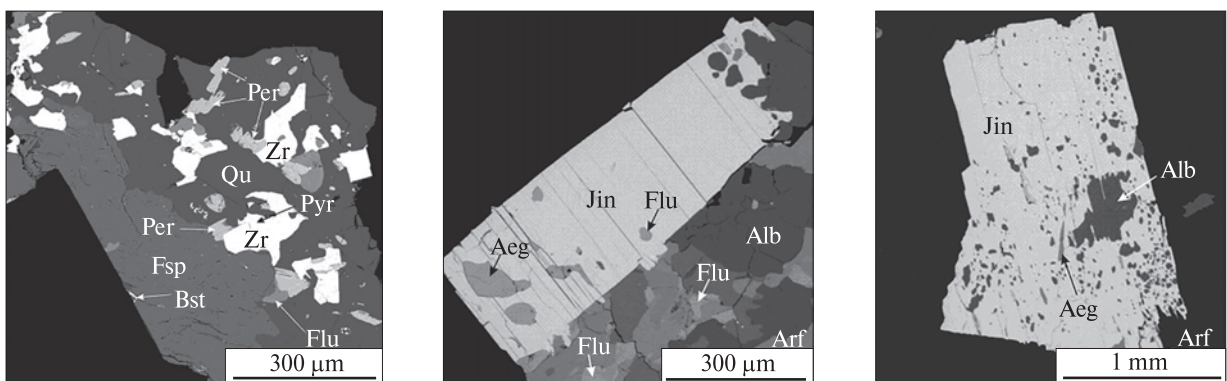


Рис. 4. Рясна вкрапленість дрібних зерен перолтиту (Per) (друга генерація), циркону (Zr) і флюориту (Flu) у кварц (Qu)-калішпатовій (Fsp) масі. Серед інших вкраплень також спостерігається бастнезит (Bst) і пірохлор (Pyr) (Дмитрівський кар'єр)

Fig. 4. Heavy impregnation of fine perraultite (Per) (second generation), zircon (Zr) and fluorite (Flu) in quartz (Qu)-feldspar (Fsp) groundmass. Inclusions of bastnäsite (Bst) and pyrochlore (Pyr) are also found (Dmytrivka quarry) among others

Рис. 5. Призматичний кристал цзиньшацзяніту (Jin) із включеннями егірину (Aeg) і флюориту (Flu) у флюорит-арфведсоніт (Arf)-альбітовій (Alb) основній масі (Дмитрівський кар'єр)

Fig. 5. The prismatic crystal of jinshajiangite (Jin) with inclusions of aegirine (Aeg) and fluorite (Flu) in fluorite-arfvedsonite (Arf)-albite (Alb) groundmass (Dmytrivka quarry)

Рис. 6. Фрагмент великого кристала цзиньшацзяніту (Jin) із численними дрібними включеннями альбіту (Alb), егірину (Aeg) та арфведсоніту (Arf), Дмитрівський кар'єр

Fig. 6. The fragment of a large crystal of jinshajiangite (Jin) with numerous fine inclusions of albite (Alb), aegirine (Aeg) and arfvedsonite (Arf) (Dmytrivka quarry)

Дмитрівський кар'єр. Знахідка перолтиту (спочатку був описаний під назвою перроит) у Дмитрівському кар'єрі є другою у світі [17] після його відкриття у масиві Сент-Ілер (*Saint-Hilaire*, Канада). За даними [17], цей мінерал є найтипівішим для альбітитів, в яких його вміст досягає 1 %. Перолтит також фіксується і в альбітизованих фенітах кварц-мікроклінових тріщинних метасоматитах. Окрім перолтиту в цих породах спостерігались арфведсоніт, біотит, циркон, мінерали серії астрофіліт-куплетськіт, егірін, монацит, бастнезит, лампрофіліт, флюорит [17].

Завдяки нашим останнім дослідженням, в зразках із перолтитом вдалося також виявити, окрім породоутворювальних мінералів, багату акцесорну мінералізацію, представлену: гейтманітом, тайніолітом, баотитом, мінералами групи пірохлору, сидеритом, родохрозитом, паризитом-(Ce), збагаченим на Mn камараїтом? та янхаугітом.

У метасоматитах Дмитрівського кар'єру перолтит виявлено у двох зразках, цзиньшацзяніт — лише в одному. В одному зразку обидва мінерали разом не спостерігалися.

Перолтит утворює досить великі призматичні або ксеноморфні кристали розміром від 50 μm до 1 мм в альбіт-калішпатових або альбіт-егірін-калішпатових агрегатах. За формою виділення зерен перолтиту та їх взаємовідношенням із цирконом, складається враження про наявність двох генерацій цього мінералу. Перша, або рання, генерація представлена досить великими призматичними зернами (>300 μm) із добре проявленими кристалографічними гранями (рис. 1, 2). Іноді в них спостерігають численні включення (<100 μm) егірину, кородованого циркону (<500 μm) і баотиту (<100 μm), а у тріщинах спайності — голкоподібні включення гейтманіту. Часом навколо таких зерен перолтиту розвивається дрібнозерниста облямівка егірін-флюоритового складу, або флюориту із дрібною вкрапленістю тайніоліту, родохрозиту та сидериту.

Друга генерація, представлена дрібнішими зернами (<50 μm) із менш проявленим ідіоморфізмом, або ксеноморфними обрисами, що утворюються навколо альбіту або наростають на циркон (рис. 3, 4). Значної різниці у хімічному складі першої і другої генерації перолтиту не виявлено.

У зразках метасоматитів із куплетськітом перолтит є рідкісним мінералом: виявлено

лише одне дуже дрібне (<10 μm) включення в куплетськіті, а у зразках із астрофілітом перолтит не виявлено.

В одному з великих кристалів перолтиту із Дмитрівського кар'єру центральна частина є збагаченою на Nb (3,15–3,5 % Nb₂O₅) і містить менше Ti (15–15,9 % TiO₂), порівняно із зовнішньою облямівкою (1,16–1,24 і 16,58–16,63 % відповідно) (табл. 1).

Цзиньшацзяніт вперше описано в арфведсоніт-альбітових жилах серед лужних сієнітів у басейні р. Цзиньшацзян (Jinshajiang), лівий приток верхів'я річки Янцзи, на заході провінції Сичуань, Китай [36]. Він все ще залишається рідкісним мінералом, оскільки, окрім першої знахідки, цзиньшацзяніт виявлено ще в чотирьох пунктах: у пегматитах лужних гранітів масиву Гремяха-Вирмес, Росія [38]; лужних гранітах Верхнє Еспе, Казахстан, лужних гранітах долини Дарай-Піоз (*Dara-i-Pioz*), Таджикистан, та нефелінових сієнітах комплексу Норра Шер (*Norra Kärr*), Швеція [35]; метасоматитах Дмитрівського кар'єру.

Цзиньшацзяніт у метасоматитах Дмитрівського кар'єру, як і перолтит, утворює досить великі (до 3 мм) таблитчасті кристали із чітко проявленими кристалографічними гранями (рис. 5, 6). На відміну від перолтиту, який траплявся у зразках із егірином, цзиньшацзяніт фіксується лише у егірін-арфведсонітових різновидах. Часто більші кристали містять значну кількість включень інших мінералів, особливо в їхніх крайових частинах (рис. 6), серед яких діагностовано альбіт, флюорит, бафертисит, егірін та арфведсоніт, циркон, ільменіт і калішпат.

За особливостями кристалічної структури цзиньшацзяніт належить до перолтитового типу. Кристалічна структура цзиньшацзяніту с. Дмитрівка нещодавно була досліджена [30].

За хімічним складом цзиньшацзяніт Дмитрівського кар'єру практично аналогічний однойменному мінералу із провінції Сичуань [36], характеризуючись дещо підвищеною концентрацією Zr, Nb, Zn та пониженою — Ca, Mg (табл. 2; рис. 7).

Октябрський масив. У фонолітах б. Кам'яна перолтит спостерігався лише як дуже дрібні (<10 μm) включення в кристалах куплетськіту. За хімічним складом проаналізований перолтит належить до суто манганового різновиду із низьким вмістом FeO, водночас у Дмитрівському кар'єрі фіксуються проміжні Fe-Mn-

Таблиця 1. Хімічний склад (мас. %) перолтиту із Дмитрівського кар'єру та Октябрського масиву
 Table 1. Composition (wt. %) of perraultite from the Dmytrivka quarry and the Oktyabrsky massif

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Massif	<i>DM</i>						<i>Kam</i>	<i>SH</i>	<i>Su</i>
<i>n</i>	50	1, <i>core</i>	1, <i>rim</i>	1, <i>core</i>	1, <i>rim</i>	1	24	3	2
SiO ₂	27.96	27.66	28.14	27.79	28.07	27.72	27.79	27.32	29.93
TiO ₂	16.46	15.9	17.08	15.07	17.15	17.83	15.16	9.44	14.04
ZrO ₂	0.47	0.52	0.17	0.46	0.35	1.09	1.81	0.12	3.41
Nb ₂ O ₅	2.13	3.19	1.23	3.51	1.19	1.24	2.89	13.35	3.17
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0.11	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.02	—	0.02	—	—	0.03	0.08	0.03	0.11
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.75	—	—	—
FeO	11.23	10.79	11.12	10.05	10.16	12.06	0.28	1.12	—
MnO	20.03	20.61	20.93	20.85	20.91	19.28	29.69	31.14	28.37
ZnO	0.92	0.84	0.83	0.76	0.8	—	1.78	—	—
MgO	0.2	0.2	0.13	0.18	0.24	0.04	0.15	0.06	—
CaO	1.78	1.41	2.04	1.44	1.93	1.48	2.1	—	2.43
BaO	9.82	10.14	9.49	9.61	9.68	10.64	8.86	8.88	9.1
SrO	0.06	0.04	—	—	—	0.05	—	—	—
Na ₂ O	2.95	3.11	2.93	3.43	2.66	2.76	2.83	3.52	3.79
K ₂ O	2.22	2.06	2.15	2.25	2.21	1.67	2.58	2.68	2.3
Rb ₂ O	0.14	0.08	0.12	0.15	0.19	—	0.35	—	—
Cs ₂ O	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02	—	—	—	—
F	1.61	1.4	1.66	1.54	1.6	2.18	1.29	0.84	—
H ₂ O	2.38	2.45	2.38	2.39	2.4	1.76	2.52	3.49	—
<i>Sum</i>	100.36	100.43	100.41	99.52	99.56	100.69	100.18	101.99	96.62
O-F ₂	0.68	0.59	0.7	0.65	0.67	0.92	0.54	0.35	—
<i>Sum</i>	99.69	99.84	99.71	98.87	98.88	99.77	99.63	101.64	96.62
<i>Calculation of the formula for 4 (Si + Al)</i>									
Si	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.99	3.99	3.99	3.98
Al	—	—	—	—	—	0.01	0.01	0.01	0.02
<i>Sum T</i>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Ti	1.77	1.73	1.82	1.63	1.84	1.93	1.64	1.04	1.41
Zr	0.03	0.04	0.01	0.03	0.02	0.08	0.13	0.01	0.22
Nb + Ta	0.14	0.21	0.08	0.23	0.08	0.1	0.19	0.89	0.19
<i>Sum O1</i>	1.94	1.97	1.91	1.89	1.94	2.11	1.95	1.94	1.82
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	0.08	—	—	—
Fe ²⁺	1.34	1.3	1.32	1.21	1.21	1.46	0.03	0.14	—
Mn	2.43	2.52	2.52	2.54	2.52	2.35	3.61	3.87	3.2
Zn	0.10	0.09	0.09	0.08	0.08	—	0.19	—	—
Mg	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.01	0.03	0.02	—
<i>Sum O2</i>	3.91	3.96	3.95	3.87	3.87	3.82	3.86	4.03	3.2
Ca	0.27	0.22	0.31	0.22	0.29	0.23	0.32	—	0.35
Ba	0.55	0.57	0.53	0.54	0.54	0.6	0.50	0.51	0.47
Sr	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—
Na	0.82	0.87	0.81	0.96	0.73	0.77	0.79	1.01	0.98
K	0.4	0.38	0.39	0.41	0.4	0.31	0.47	0.5	0.39
Rb + Cs	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	—	0.03	—	—
<i>Sum A</i>	2.06	2.06	2.05	2.15	1.99	1.92	2.11	2.02	2.19
F	0.73	0.64	0.75	0.7	0.72	1.00	0.59	0.39	—
OH	2.27	2.36	2.25	2.3	2.28	1.72	2.41	2.81	—

Примітка. *DM* — апогранітні альбітиту с. Дмитрівка (ан. 6, за даними [17]); *Kam* — аґпайтові фоноліти балки Кам'яна (Октябрський масив); *SH* — пегматит в аґпайтовому нефеліновому сієніті, масив Монт Сент-Ілер, Канада [27]; *Su* — гнейс аґпайтового нефелінового сієніту, Сушина, Індія [39]. *Core* — центр, *rim* — край (облямівка). 1—5 — зр. 8279.

Note. *DM* — apogranite albitites of the Dmytrivka quarry (an. 6, by [17]); *Kam* — agpaitic phonolites of the Kam'yana gully (Oktyabrsky massif); *SH* — pegmatite in agpaitic nepheline syenite, Mont Saint-Hilaire, Canada [27]; *Su* — gneiss of agpaitic nepheline syenite, Sushina, India [39]. *Core* — center, *rim* — edge (border). 1—5 — sample 8279.

Рис. 7. Компонентний склад мінералів серії перолтит — цзиньшацзяніт. 1, 2 — перолтит і цзиньшацзяніт лужних метасоматитів Дмитрівського кар'єру; 3 — перолтит Октябрського масиву; 4 — цзиньшацзяніт Малотерсянського масиву; 5 — перолтит, Монт Сент-Ілер, Канада [27]; 6 — перолтит, Сушина, Індія [39]; 7 — цзиньшацзяніт, Сичуань, Китай [36]; 8 — цзиньшацзяніт, масив Гремяха-Вирмес, Росія [38]

Fig. 7. Compositional variation of minerals of the perraultite — jinshajianite series. 1, 2 — perraultite and jinshajianite of alkaline metasomatites of the Dmytrivka quarry; 3 — perraultite of the Oktyabrsky massif; 4 — jinshajianite of the Malatersa massif; 5 — perraultite of the Mont Saint-Hilaire, Canada [27]; 6 — perraultite, Sushina, India [39]; 7 — jinshajianite, Sichuan, China [36]; 8 — jinshajianite from the Gremyakh-Vyrmes massif, Russia [38]

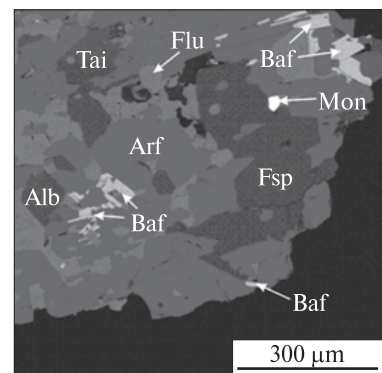
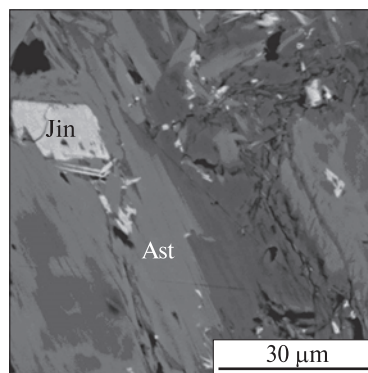
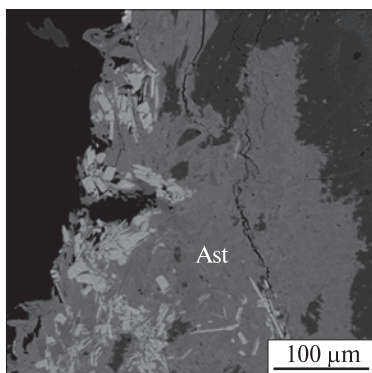
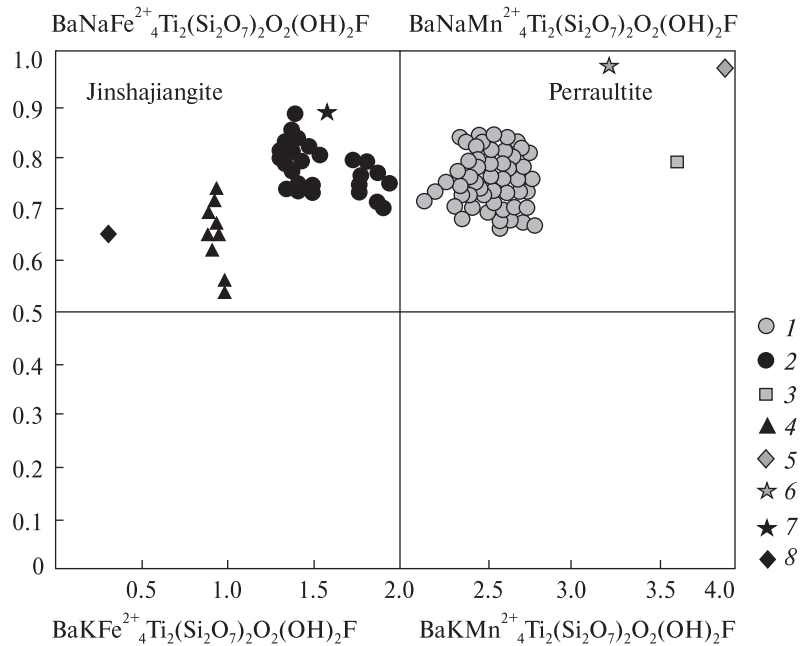


Рис. 8. Рясна вкрапленість (світліші) призматичних і голчастих зерен цзиньшацзяніту (Jin) в неоднорідному за складом агрегаті астрофіліту (Ast), Малотерсянський масив

Fig. 8. Prismatic and needle-like jinshajianite (Jin, lighter phase) in the heterogeneous astrophyllite (Ast), Malatersa massif

Рис. 9. Збільшений фрагмент рис. 7 із ромбоподібним кристалом цзиньшацзяніту (Jin)

Fig. 9. Prismatic crystal of jinshajianite (Jin) with rhombic section in astrophyllite (Ast), the magnified fragment of Fig. 8.

Рис. 10. Скупчення дрібних призматичних зерен бафертиситу (Baf) серед альбіту (Alb), калішпату (Fsp), арфведсоніту (Arf), тайніоліту (Tai), флюориту (Flu) і монациту (Mon), Дмитрівський кар'єр

Fig. 10. Small prismatic grains of bafertisite (Baf) in aggregate of albite (Alb), K-feldspar (Fsp), arfvedsonite (Arf), tainiolite (Tai), fluorite (Flu) and monazite (Mon), Dmytrivka quarry

різновиди, в яких вміст FeO досягає 12 % (рис. 7, табл. 1). З інших характерних особливостей хімічного складу перолтиту агпаїтових фонолітів можна відмітити підвищений вміст ZnO (1,78 %), що характерно й для інших фермічних мінералів агпаїтових порід Октябрського масиву (Zn-куплетський, хендріксит), та ZrO₂ [47]. Дещо підвищений вміст ZnO (0,6—0,9 %), за нижчої концентрації ZrO₂, фіксується і в мінералах цієї серії Дмитрівського кар'єру. За співвідношенням головних елементів пе-

ролтит із б. Кам'яна подібний до однойменного мінералу із агпаїтових сієнітів масивів *Saint-Hilaire* (Канада), відрізняючись нижчим вмістом Nb, та *Sushina* (Індія).

В Малотерсянському масиві цзиньшацзяніт спостерігався лише як дрібна вкрапленість ромбо- або голкоподібних кристаликів у зернах астрофіліту (тонке перемежування різновидів Na- і Na-K-астрофіліту) (рис. 8, 9), який детальніше розглянуто в роботі [8]. Розмір по довгій осі таких кристалів частіше не переви-

Таблиця 2. Хімічний склад (мас. %) цзиньшацзяніту із альбітитів Дмитрівського кар'єру та Малотерсянського масиву
 Table 2. Composition of jinshajianite (wt. %) from albitites of the Dmytrivka quarry and the Malatersa massif

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Massif	<i>DM</i>				<i>MT</i>				<i>Jin</i>	<i>GV</i>	<i>NK</i>
<i>n</i>	15	1, core	1, rim	1	1	1	1	12	1	3	1
SiO ₂	27.87	27.63	27.66	27.60	28.39	28.54	28.73	28.57	27.10	27.36	27.12
TiO ₂	16.58	15.70	16.43	17.07	17.70	17.98	17.48	17.47	15.90	17.86	17.60
ZrO ₂	0.65	0.85	0.94	0.61	—	—	—	0.04	0.70	0.24	0.48
Nb ₂ O ₅	1.92	3.20	2.38	1.59	1.26	0.92	1.75	1.18	1.03	1.13	0.26
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	0.08	0.36	0.51	0.34	0.43	0.36	0.15	0.10
Fe ₂ O ₃	—	—	—	2.04	—	—	—	—	1.64	—	1.92
FeO	20.53	20.66	20.83	16.42	25.28	25.31	25.06	25.14	19.07	29.23	22.92
MnO	11.45	10.59	10.24	12.97	7.36	7.67	7.72	7.76	12.93	2.58	5.36
ZnO	0.69	0.74	0.64	0.76	—	—	—	—	—	0.06	—
MgO	0.10	0.08	0.10	0.07	0.28	—	0.25	0.09	0.28	0.19	0.30
CaO	1.44	1.13	1.09	1.82	2.71	2.76	2.77	2.76	2.94	2.68	2.26
BaO	10.66	10.46	10.82	9.81	9.09	9.55	9.85	9.65	9.80	9.93	11.35
SrO	0.06	0.08	0.22	—	—	—	—	—	0.08	—	—
Na ₂ O	3.14	3.01	3.35	2.51	2.33	2.22	2.24	2.32	3.15	2.31	2.55
K ₂ O	1.92	1.91	1.93	2.05	2.57	2.54	2.43	2.52	2.31	2.35	1.75
Rb ₂ O	0.09	0.05	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—
Cs ₂ O	0.01	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	1.92	1.72	1.98	2.48	1.89	1.57	1.22	1.75	2.66	1.56	1.85
H ₂ O	2.22	2.29	2.17	1.92	—	—	—	—	0.33	2.36	3.28
O-F ₂	0.81	0.72	0.83	1.04	—	—	—	—	1.12	0.66	0.78
<i>Sum</i>	100.47	99.47	100.02	98.76	99.22	99.56	99.84	99.68	99.23	99.35	98.32
<i>Calculation of the formula for 4 (Si + Al)</i>											
Si	4.00	4.00	4.00	4.00	3.97	3.96	3.97	3.96	3.94	3.97	4.00
Al ^{IV}	—	—	—	—	0.03	0.04	0.03	0.04	0.06	0.03	—
<i>Total T</i>	<i>4.00</i>	<i>4.00</i>	<i>4.00</i>	—	<i>4.00</i>	<i>4.00</i>	<i>4.00</i>	<i>4.00</i>	<i>4.00</i>	<i>4.00</i>	<i>4.00</i>
Ti	1.79	1.71	1.79	1.86	1.86	1.88	1.82	1.84	1.74	1.95	1.95
Zr	0.05	0.06	0.07	0.12	—	—	—	—	0.05	0.02	0.04
Nb + Ta	0.12	0.21	0.16	0.10	0.08	0.06	0.11	0.07	0.07	0.07	0.02
<i>Sum O1</i>	<i>1.96</i>	<i>1.98</i>	<i>2.01</i>	—	<i>1.94</i>	<i>1.93</i>	<i>1.93</i>	<i>1.90</i>	<i>1.86</i>	<i>2.04</i>	<i>2.00</i>
Al ^{VI}	—	—	—	0.01	0.03	0.04	0.02	0.04	—	—	0.02
Fe ³⁺	—	—	—	0.22	—	—	—	—	0.18	—	0.22
Fe ²⁺	2.46	2.50	2.52	1.99	2.96	2.94	2.90	2.92	2.31	3.55	2.83
Mn	1.39	1.30	1.25	1.59	0.87	0.90	0.90	0.91	1.59	0.32	0.67
Zn	0.07	0.08	0.07	0.08	—	—	—	—	—	0.01	—
Mg	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	—	0.05	0.02	0.06	0.04	0.07
<i>Sum O2</i>	<i>3.95</i>	<i>3.90</i>	<i>3.86</i>	—	<i>3.98</i>	<i>3.96</i>	<i>3.94</i>	<i>3.95</i>	<i>3.96</i>	<i>3.91</i>	<i>3.79</i>
Ca	0.22	0.18	0.17	0.28	0.41	0.41	0.41	0.41	0.46	0.42	0.36
Ba	0.60	0.59	0.61	0.56	0.50	0.52	0.53	0.52	0.56	0.57	0.66
Sr	0.00	0.01	0.02	—	—	—	—	—	0.01	—	—
Na	0.87	0.84	0.94	0.71	0.63	0.60	0.60	0.63	0.89	0.65	0.73
K	0.35	0.35	0.36	0.38	0.46	0.45	0.43	0.45	0.43	0.44	0.33
Rb + Cs	0.01	0.02	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Sum A</i>	<i>2.06</i>	<i>1.98</i>	<i>2.10</i>	—	<i>1.99</i>	<i>2.00</i>	<i>1.98</i>	<i>2.01</i>	<i>2.35</i>	<i>2.07</i>	<i>2.07</i>
F	0.87	0.79	0.91	1.14	0.84	0.70	0.54	0.71	1.22	0.72	0.87
OH	2.13	2.21	2.09	1.86	2.16	2.30	2.46	2.29	0.32	2.28	2.04

Примітка. *DM* — апогранітні альбітити с. Дмитрівка (ан. 4 розраховано на 19 аніонів, за [30]); *MT* — суттєво альбітова жила із астрофілітом у габро Малотерсянського масиву; *Jin* — арфведсонітова жила в лужному сієніті, провінція Сичуань, південно-західний Китай [36]; *GV* — пегматит лужного граніту, масив Гремяха-Вирмес, Кольський п-ів, Росія [38]; *NK* — арфведсонітовий альбітит, комплекс Норра Шер, Швеція [35]. 1—3 — зр. 8280, 5—8 — зр. 75-59s.

Note. *DM* — apogranite albitites from the Dmytrivka quarry (an. 4 calculated on 19 anions by [30]); *MT* — essentially albite vein with astrophyllite in gabbro of the Malatersa massif; *Jin* — arfvedsonite vein in alkaline syenite, Sichuan province, Southwestern China [36]; *GV* — alkaline granitic pegmatite, Gremyakh-Vyrmes massif, Kola Peninsula, Russia [38]; *NK* — arfvedsonite albitite, the Norra Kärr complex, Sweden [35]. 1—3 — sample 8280, 5—8 — sample 75-59s.

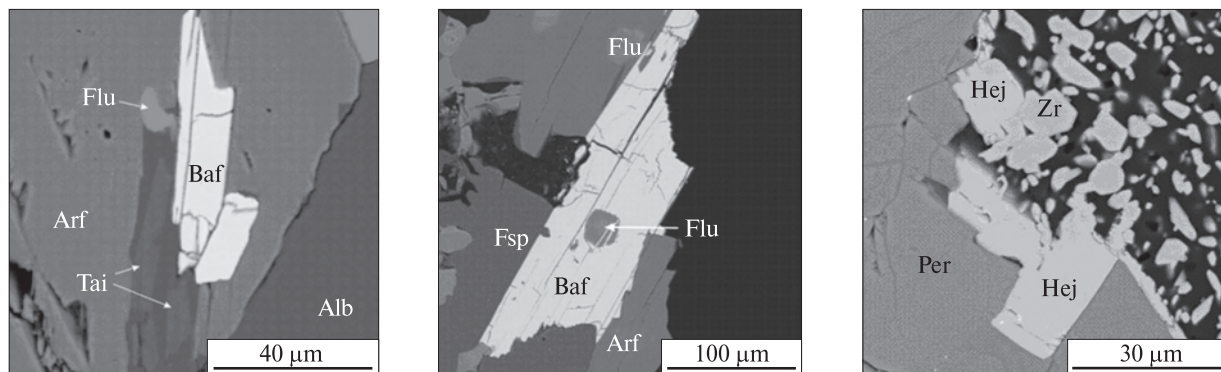


Рис. 11. Зросток двох призматичних зерен бафертиситу (Baf) в арфведсоніті (Arf). Умовні познач. див. рис. 10 (Дмитрівський кар'єр)

Fig. 11. Intergrowth of two prismatic grains of bafertisite (Baf) in arfvedsonite (Arf). Symbols see Fig. 10 (Dmytrivka quarry)

Рис. 12. Великий призматичний кристал бафертиситу (Baf) серед калішпату (Fsp) і арфведсоніту (Arf), Дмитрівський кар'єр

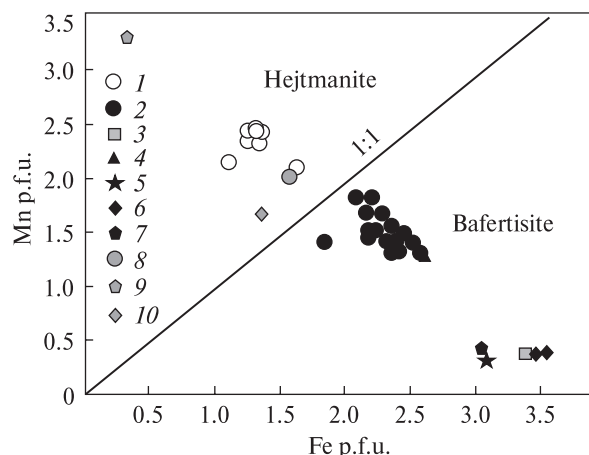
Fig. 12. The large prismatic crystal of bafertisite (Baf) between K-feldspar (Fsp) and arfvedsonite (Arf), Dmytrivka quarry

Рис. 13. Облямівка дрібних кристаликів гейтманіту (Hej) і циркону (Zr) навколо великого зерна перолтиту (Per), Дмитрівський кар'єр

Fig. 13. Rim of fine hejtmantite (Hej) and zircon (Zr) grains around a large crystal of perraultite (Per), Dmytrivka quarry

Рис. 14. Співвідношення Mn і Fe в кристалохімічних формулах мінералів серії гейтманіт-бафертисит: 1, 2 — Дмитрівський кар'єр; 3 — Гремяха-Вирмес, Росія; 4 — Дараї-Пиоз, Таджикистан; 5 — Баян-Обо, Китай; 6 — Катугінський масив, Росія; 7 — Верхнє Еспе, Східний Казахстан; 8 — Мболве Хілл, Замбія; 9 — хребет Інильчек, південно-східний Киргизстан; 10 — масив Бурпала, Росія

Fig. 14. The Mn and Fe ratio in minerals of the hejtmantite-bafertisite series: 1, 2 — Dmytrivka quarry; 3 — Greymakha-Vyrmes, Russia; 4 — Dara-i-Pioz, Tajikistan; 5 — Bayan-Obo, China; 6 — Katugino massif, Russia; 7 — Verkhnee Espe massif, East Kazakhstan; 8 — Mbolve Hill, Zambia; 9 — Inylchek ridge, South-Eastern Kyrgyzstan; 10 — Burpala massif, Russia



шує 30 μm , а по короткій — 5–10 μm . Результати аналізу цзиньшацзяніту та формульні коефіцієнти наведені в табл. 2. Емпірична формула розрахована на 12 катіонів. За наявними аналізами, цзиньшацзяніт Малотерсянського масиву досить однорідний за хімічним складом. Від цзиньшацзяніту Дмитрівського кар'єру він відрізняється пониженою концентрацією Nb_2O_5 і підвищеною CaO , вищою концентрацією FeO , за пониженої MnO (табл. 2).

Умови утворення цзиньшацзяніту досить слабо висвітлено у відомій авторам літературі. За структурними співвідношеннями із іншими акцесорними та породоутворювальними мінералами як у Дмитрівському кар'єрі, так і Малотерсянському масиві ймовірно є кри-

сталізація цзиньшацзяніту на пізньому етапі метасоматичних перетворень, або, можливо, субсолідусних перетворень мінералів групи астрофіліту (включення в астрофіліті Малотерсянського масиву). Питання про генетичний зв'язок розчинів, що спричинили фенітизацію, із магматичними породами Октябрського масиву залишається відкритим. Наявність у альбітигах та фенітах Дмитрівського кар'єру різноманітної силікатної Ва-Ті-мінералізації, на думку авторів, є свідченням ремобілізації цих елементів із вмісних гранітоїдів. Водночас, відсутність такої мінералізації, окрім однієї знахідки перолтиту в агаїтових фонолітах Октябрського масиву, пояснюється низькою (або дуже низькою) концентрацією Ва (та Sr) в усіх

Таблиця 3. Хімічний склад (мас. %) гейтманіту і бафертиситу із лужних метасоматитів Дмитрівського кар'єру

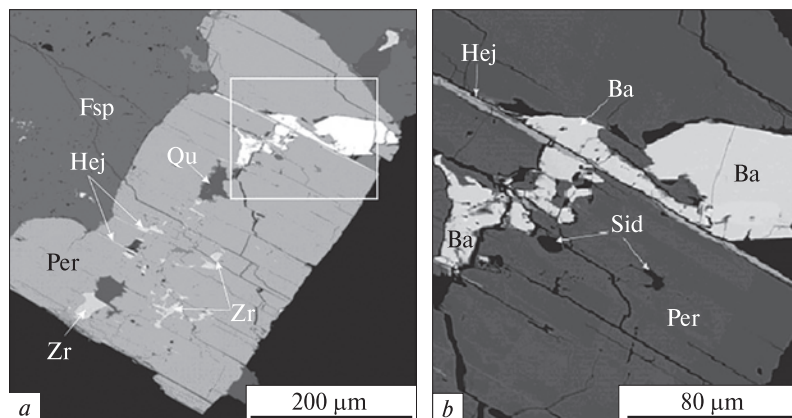
Table 3. Chemical composition (wt. %) of hejtmanite and bafertisite from alkaline metasomatites of the Dmytrivka quarry

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Mineral	Hejtmanite								Bafertisite								
Massif	DM				MB	In	BRP	DM				GV	DP	BO	KTG	DM	VE
n	6	3	14	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	5	1	
Area				core	rim				core	rim							
SiO ₂	24.2	23.7	23.7	23.9	23.7	23.5	23.5	22.2	24.0	23.5	22.8	23.2	23.68	23.4	23.3	24.4	
TiO ₂	15.2	15.0	15.0	15.1	15.0	13.3	14.7	14.3	15.1	15.1	15.6	14.5	15.39	13.4	14.2	14.1	
ZrO ₂	0.07	0.39	0.31	0.45	—	—	—	—	0.1	0.45	—	0.52	—	0.21	0.02	—	
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	2.23	—	—	—	—	—	—	2.59	1.54	—	
Nb ₂ O ₅	0.91	0.9	0.59	0.63	0.47	1.4	0.26	0.32	1.05	0.43	0.42	1.21	0.84	0.76	0.37	0.81	
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0.07	—	—	—	—	0.24	—	—	—	—	
Al ₂ O ₃	0.04	0.05	0.02	0.06	0.01	0.37	0.98	1.00	0.03	—	0.39	0.12	0.29	0.09	0.07	1.43	
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	3.67	—	—	—	—	1.08	—	—	3.43	
FeO	10.1	17.1	16.5	16.9	16.9	11.3	2.42	10.8	16.4	16.3	23.9	18.3	22.56	24.8	25.2	20.9	
MnO	17.1	9.89	11.0	10.9	10.8	14.1	24.00	12.8	11.0	11.0	2.57	9.08	1.62	2.95	2.99	2.82	
ZnO	0.84	0.81	0.62	0.62	0.69	—	—	—	0.48	0.6	—	—	—	0.06	0.08	—	
MgO	0.14	0.08	0.09	0.03	0.02	0.13	0.4	—	0.15	0.1	0.13	0.03	0.5	0.01	0.02	0.1	
CaO	0.07	0.17	0.06	—	0.01	—	0.1	0.3	0.06	0.11	—	0.01	0.37	0.05	0.06	0.13	
BaO	28.1	28.1	28.4	28.6	28.2	30.2	29.4	26.6	28.5	28.5	29.2	26.7	29.98	27.7	27.9	26.6	
SrO	0.02	0.11	0.07	0.03	0.16	—	—	—	0.18	0.05	—	0.12	—	0.11	0.08	—	
Na ₂ O	0.15	0.05	0.07	0.07	0.12	0.06	0.16	0.38	0.17	0.02	0.11	0.12	0.49	0.19	0.14	0.42	
K ₂ O	0.24	0.23	0.16	0.11	0.09	0.3	—	0.33	0.25	0.23	0.14	0.1	0.12	0.27	0.21	0.5	
Rb ₂ O	0.06	0.06	0.04	0.02	0.04	—	—	—	0.05	0.06	—	—	—	0.09	0.04	—	
Cs ₂ O	—	—	—	—	—	—	0.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
F	3.36	3.69	3.59	3.56	3.6	3.3	—	3.5	3.57	3.59	2.95	3.49	—	3.7	3.68	3.46	
Cl	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	0.63	—	—	0.2	
H ₂ O	2.04	1.82	1.86	1.90	1.85	2.00	0.89	2.16	1.91	1.82	2.08	1.84	1.65	1.77	1.77	1.71	
O ⁻ (F, Cl) ₂	1.42	1.55	1.51	1.5	1.52	1.41	—	1.47	1.5	1.51	1.24	1.47	0.14	1.56	1.55	1.48	
Total	101.2	100.5	100.6	101.4	100.3	98.6	99.0	96.8	101.4	100.3	99.0	98.0	99.1	100.6	100.2	99.5	
<i>Calculation of the formula for 4 (Si + Al)</i>																	
Si	3.99	3.99	4.00	3.99	4.00	3.93	3.81	3.82	3.99	4.00	3.92	3.98	3.94	3.98	3.99	3.74	
Al	0.01	0.01	—	0.01	—	0.07	0.19	0.18	0.01	—	0.08	0.02	0.06	0.02	0.01	0.26	
Sum T	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
Ti	1.88	1.89	1.91	1.89	1.9	1.67	1.79	1.62	1.89	1.93	2.02	1.87	1.92	1.72	1.82	—	
Zr	0.01	0.03	0.03	0.04	—	—	—	—	0.01	0.04	—	0.04	—	0.02	—	—	
Sn	—	—	—	—	—	—	0.14	—	—	—	—	—	—	0.18	0.1	—	
Nb + Ta	0.07	0.07	0.04	0.05	0.04	0.11	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.1	0.06	0.06	0.03	0.06	
Sum O1	1.95	2.00	1.98	1.97	1.94	1.78	1.96	1.64	1.97	2.00	2.05	2.02	1.98	1.97	1.96	1.68	
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	0.42	—	—	—	—	0.13	—	—	—	
Fe ²⁺	1.39	2.4	2.32	2.37	2.39	1.58	0.33	1.37	2.28	2.32	3.44	2.63	3.13	3.53	3.6	3.08	
Mn	2.39	1.41	1.57	1.54	1.54	2.00	3.3	1.64	1.55	1.59	0.38	1.32	0.23	0.42	0.43	0.37	
Zn	0.1	0.1	0.08	0.08	0.09	—	—	—	0.06	0.08	—	—	—	0.01	0.01	—	
Mg	0.04	0.02	0.02	0.01	—	0.03	0.1	—	0.04	0.03	0.03	0.01	0.12	—	0.01	0.02	
Sum O2	3.92	3.93	3.99	3.99	4.02	3.61	3.73	3.43	3.92	4.01	3.85	3.96	3.61	3.96	4.05	3.47	
Ca	0.01	0.03	0.01	—	—	—	0.02	0.05	0.01	0.02	—	—	0.07	0.01	0.01	0.02	
Ba	1.82	1.85	1.88	1.87	1.86	1.98	1.87	1.58	1.85	1.9	1.97	1.79	1.96	1.84	1.87	1.6	
Sr	—	0.01	0.01	—	0.02	—	—	—	0.02	—	—	0.01	—	0.01	0.01	—	
Na	0.05	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.05	0.12	0.05	0.01	0.04	0.04	0.16	0.06	0.05	0.13	
K	0.05	0.05	0.03	0.02	0.02	0.06	—	0.06	0.05	0.05	0.03	0.02	0.03	0.06	0.05	0.1	
Rb + Cs	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	—	—	—	0.01	—	—	
Sum A	1.94	1.96	1.96	1.92	1.95	2.06	1.94	1.81	1.99	1.99	2.04	1.87	2.22	1.99	1.99	1.63	
F	1.75	1.96	1.91	1.88	1.92	1.74	—	1.68	1.88	1.93	1.61	1.9	—	1.99	1.99	1.68	
Cl	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	0.18	—	—	0.05	
OH	2.25	2.04	2.09	2.12	2.08	2.23	4	2.32	2.12	2.07	2.39	2.1	1.83	2.01	2.01	1.75	

Примітка. DM — апогранітні лужні метасоматити с. Дмитрівка, Україна: 1 — включення гейтманіту в пероліт; 5 — включення бафертиситу в цзиньшацзяніті; 6—10 — індивідуальні дрібні кристали бафертиситу; MB — арфведсонітова жила у пегматитах, що перетинають лужні граніти і сієніти, Мболве Хілл, Замбія [48]; In — хребет Інільчек, південно-східний Киргизстан [15]; BRP — дайка граніт-апліту, масив Бурпала, Прибайкалля, Росія [1]; GV — пегматит лужного граніту, масив Гремяха-Вирмес, Кольський п-ів, Росія [38]; DP — лужні поро-

Рис. 15. Великий кристал перолтиту (Per) у зростках з калішпатом (Fsp): *a* — перолтит із численними дрібними включеннями циркону (Zr), гейтманіту (Hej), баотиту (Ba), кварцу (Qu) і сидериту (Sid); *b* — збільшений фрагмент

Fig. 15. Intergrowth of large crystal of perraultite (Per) and K-feldspar (Fsp): *a* — perraultite with numerous fine inclusions of zircon (Zr), hejtmanite (Hej), baotite (Ba), quartz (Qu) and siderite (Sid); *b* — the magnified fragment



різновидах агаїтових сієнітів унаслідок інтенсивного кристалізаційного фракціонування.

Мінерали серії гейтманіт $Ba_2(Mn^{2+}, Fe^{2+})_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$ — бафертисит $Ba_2(Fe^{2+}, Mn^{2+})_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$ виявлено у двох зразках метасоматитів Дмитрівського кар'єру.

Бафертисит утворює більші (до 0,5 мм), порівняно з гейтманітом, видовжено-призматичні кристали ($10-80 \times 40-500 \mu m$), що часто, разом із тайніолітом і флюоритом, спостерігаються як включення у арфведсоніті (рис. 10—12).

Гейтманіт трапляється як витягнуті голкоподібні зерна в тріщинах спайності перолтиту. Іноді дрібні ($<10 \mu m$) ксеноморфні агрегати гейтманіту разом із такими ж дрібними зернами флюориту і циркону розсіяні в калішпаті, що контактує з великим кристалом перолтиту (рис. 13).

За хімічним складом мінерали Дмитрівського кар'єру належать до проміжних різновидів серії з вмістом MnO (10—17 %) і FeO (10—17 %), цим вони відрізняються від залістистих бафертиситів із лужних гранітів інших регіонів (Катугіно, Верхнє Еспе, Гремяха-Вирмес, лужних метасоматитів Баян-Обо) (рис. 14, табл. 3) [14, 20—22, 38, 43].

Баотит ($Ba_4Ti_8Si_4O_{28}Cl$) є дуже рідкісним мінералом, який трапляється у різних за складом і генезисом породах: апогранітних лужних метасоматитах (Баян-Обо, *Bayan-Obo*, Китай); карбонатитах (Хааст, *Haast*, Нова Зеландія; Луюше, *Lueshe*, ДР Конго) [28, 49]; пегматитах лужних гранітів і метасоматитах (Дараї-Піоз, *Dara-i-Pioz*, Таджикистан; Гордон Бьют, *Gordon Butte*, США) [26]; ультракалієвих лампрофірах (Себковіце, *Sebkovice*, Чехія) [40]; лампроїтах (о. Квалой, *Kvaløya Island*, Норвегія) [50]; лужних метасоматитах (Верхнє Еспе?); альпінотипних (Піреней, Франція) [40] і гідротермальних (П'єрфетте, *Pierrefitte*, Франція) [37] жилах тощо.

У лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру баотит виявлено в трьох зразках. Мінерал утворює дрібні включення ($<100 \mu m$) в перолтиті, куплетськіті, або деякі дрібні кристалики в перолтит-кварц-калішпатових агрегатах (рис. 15). Баотит із різних масивів має мінливий хімічний склад, що передусім обумовлено значним ізоморфізмом Nb і Ti.

Виявлений баотит характеризується високим вмістом Nb і, як це впливає із кристалохімічної формули, в ньому широко проявляються ізоморфні заміщення $Ti \leftrightarrow Nb$ (рис. 16).

ди, Дара-і-Піоз, Таджикистан [17]; *BO* — апогранітні лужні метасоматити, Баян-Обо, Внутрішня Монголія, Китай [43]; *KTG* — криолітові породи, Катугінський лужногранітний масив, Забайкалля, Росія; *VE* — апогранітні альбітити, Верхнє Еспе, Акіяліутаський лужногранітний масив, Східний Казахстан [14]. *Core, rim* — центр, край кристала. Курсив для H_2O — концентрації води, розраховані за схемою $OH = 3(OH, F)-F$. 1—5, 9, 10 — зр. 8280.

N o t e. *DM* — apogranite alkaline metasomatites from the Dmytrivka quarry, Ukraine: 1 — inclusion of hejtmanite in perraultite; 5 — inclusion of bafertisit in jinshajianite; 6—10 — single small crystals of bafertisit; *MB* — arfvedsonite vein in pegmatites crossing alkaline granites and syenites, Mbolve Hill, Zambia [48]; *In* — Inilchek ridge, south-eastern Kyrgyzstan [15]; *BRP* — granite-aplite dyke, Buralpa massif, Baikal region, Russia [1]; *GV* — alkaline granite pegmatite, Gremyakhha-Vyrmes massif, Kola Peninsula, Russia [38]; *DP* — alkaline rocks, Dara-i-Pioz, Tajikistan [17]; *BO* — apogranite alkaline metasomatites, Bayan-Obo, Inner Mongolia, China [43]; *KTG* — cryolite rocks, the Katugin alkaline granite massif, Transbaikalia, Russia; *VE* — apogranite albitites, Verkhnee Espe, the Akyilyautasky alkaline-granite massif, East Kazakhstan [14]. *Core, rim* — center, edge of the crystal. Italics for H_2O — water concentrations calculated according to the scheme $OH = 3(OH, F)-F$. 1—5, 9, 10 — sample 8280.

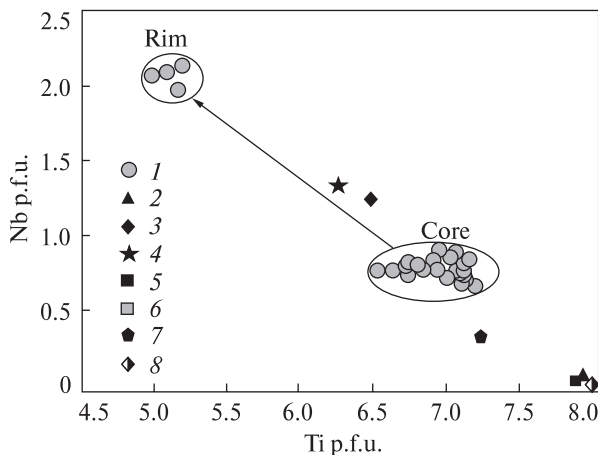


Рис. 16. Співвідношення Ti і Nb у кристалохімічних формулах баотиту: 1 – Дмитрівський кар’єр; 2 – фенітизований граніт, о. Квалой, Північна Норвегія [50]; 3 – карбонатит, Хааст, Нова Зеландія [28]; 4 – апогранітні лужні метасоматити, Баян-Обо, Китай [41]; 5 – лампрофір, Себковіце, Чехія [40]; 6 – карбонатит, Лuese, ДР Конго [49]; 7 – лужні породи, Дарай-Піоз, Таджикистан (Karpenko, Pautov, 2002); 8 – лужний пегматит, Гордон Бьютт, США [50]. Core, rim – центр-середина і край кристала відповідно

Fig. 16. The Ti and Nb (p. f. u.) ratio in baotite: 1 – Dmytrivka quarry; 2 – fenitized granite, Kvaløya Island, Northern Norway [50]; 3 – carbonatite, Haast, New Zealand [28]; 4 – apogranite alkaline metasomatites, Bayan-Obo, China [41]; 5 – lamprophyre, Sebkovice, Czech Republic [40]; 6 – carbonatite, Lueshe, DR Congo [49]; 7 – alkaline rocks, Dara-i-Pioz, Tajikistan (Karpenko, Pautov, 2002); 8 – alkaline pegmatite, Gordon Butte, USA [50]. Core, rim – center-middle and edge of the crystal, respectively

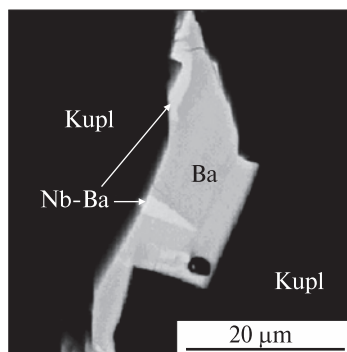


Рис. 17. Дрібне включення баотиту (Ba) в куплетськіті (Kupl). У неоднорідному за складом баотиті, світліші (Nb-Ba) ділянки суттєво збагачені на Nb₂O₅
 Fig. 17. Fine inclusion of baotite (Ba) in kupletskite (Kupl). Heterogeneous baotite includes the lighter (Nb-Ba) areas which are significantly enriched in Nb₂O₅

У включенні баотиту із куплетськіту добре проявлена зональність за вмістом Nb (рис. 17). Так, у крайових частинах цього зерна вміст Nb₂O₅ досягає 17,5 %, тим часом як у цент-

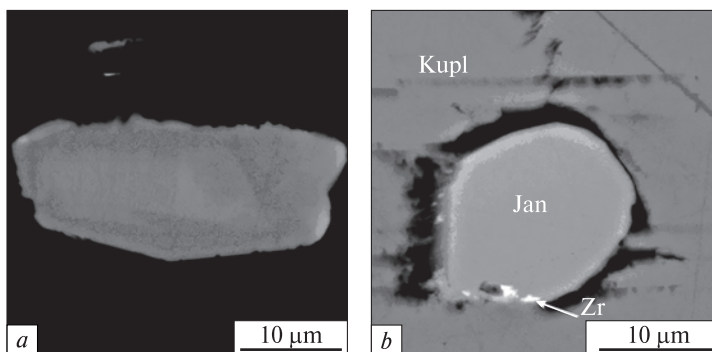
ральній частині – лише 6,5 % (табл. 4). Імовірно, компенсація заряду за такого заміщення відбувається за рахунок підвищеного вмісту Fe³⁺ (до 3,5 % Fe₂O₃). Баотити із максимальним вмістом Nb₂O₅ (до 27 %) та пониженим вмістом TiO₂ характерні для карбонатитів комплексів Lueshe (ДР Конго) і Haast River (Нова

Таблиця 4. Хімічний склад (мас. %) баотиту із фенітів і альбітитів Дмитрівського кар’єру
 Table 4. Composition of baotite (wt. %) from fenites and albitites of the Dmytrivka quarry

No.	1	2	3	4	5	6	7
Sample	8279	8279	8279	8279	8279	A-M2	A-M2
n	1, core	1, core	1, rim	4	3	9, core	4, rim
SiO ₂	15.58	15.51	15.68	15.63	15.73	15.45	15.24
TiO ₂	36.70	36.62	37.28	37.76	37.66	35.01	26.09
ZrO ₂	—	—	—	—	0.06	—	—
SnO ₂	—	—	—	—	—	0.14	0.45
Nb ₂ O ₅	7.40	7.02	6.37	5.86	6.01	6.47	17.49
Al ₂ O ₃	0.10	0.08	—	0.05	0.02	—	—
Fe ₂ O ₃	0.25	0.20	0.35	0.29	0.25	1.55	3.48
MnO	0.02	0.09	0.23	0.21	0.08	0.53	0.64
ZnO	—	—	0.04	0.06	0.01	—	—
MgO	0.04	0.06	—	0.01	0.01	—	—
CaO	—	—	0.05	0.04	0.02	—	—
BaO	37.76	37.92	37.88	38.06	38.03	39.10	38.24
SrO	0.60	0.46	0.00	0.42	0.16	—	—
Na ₂ O	—	0.19	0.15	0.13	0.11	—	—
K ₂ O	—	—	0.04	0.03	0.09	—	—
F	0.06	0.05	0.11	0.09	0.11	—	—
Cl	2.22	2.26	2.29	2.30	2.29	2.23	2.21
Sum	100.73	100.45	100.46	100.94	100.63	100.48	103.84
O-(Cl, F) ₂	0.53	0.53	0.56	0.56	0.56	0.50	0.50
Sum	100.20	99.92	99.90	100.38	100.07	99.98	103.34
Calculation of the formula for 28 oxygen atoms							
Si	3.96	3.96	3.98	3.96	3.99	4.00	3.94
Al	0.03	0.02	—	0.01	0.01	—	—
Sum T	3.99	3.98	3.98	3.97	3.99	4.00	3.94
Ti	7.01	7.03	7.12	7.19	7.18	6.82	5.07
Sn	—	—	—	—	—	0.02	0.05
Nb + Zr	0.85	0.81	0.73	0.67	0.70	0.76	2.05
Fe	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.22	0.50
Mn + Zn	0.01	0.02	0.06	0.06	0.02	0.12	0.14
Mg	0.02	0.02	—	—	0.01	—	—
Sum O	7.91	7.90	7.96	7.97	7.94	7.94	7.81
Ca + Ce	—	—	0.01	0.01	0.01	—	—
Ba	3.76	3.79	3.77	3.78	3.78	3.97	3.88
Sr	0.09	0.07	—	0.06	0.02	—	—
Na + K	—	0.09	0.09	0.07	0.08	—	—
Sum A	3.845	3.95	3.87	3.92	3.89	3.97	3.88
F	0.05	0.04	0.09	0.07	0.09	—	—
Cl	0.96	0.98	0.99	0.99	0.98	0.98	0.97

Рис. 18. Дрібні зерна янхаугіту (Jan) в: *a* — призматичний кристал із слабкопроявленою зональністю в альбіті; *b* — ізометричне зерно в куплетськіті (Kupl), Дмитрівський кар'єр

Fig. 18. Fine crystals of janhaugite (Jan) in: *a* — weakly-zoned prismatic crystal in albite; *b* — euhedral crystal in kupletskite (Kupl), Dmytrivka quarry



Зеландія). В інших баотитах згаданих проявів спостерігається зворотна залежність.

Нині, очевидно, це другий в Україні, після содаліту та скаполіту, силікат із додатковим аніоном Cl, що свідчить про значну роль цього галогену в формуванні лужних метасоматитів Дмитрівського кар'єру. Враховуючи, що знахідки баотиту переважно пов'язані із карбонатитами або фенітами, що асоціюють із ними, з гідротермальними і карбонатними жилами, асоціація баотиту, флюориту, мінералів групи пірохлору та фторкарбонатів у метасоматитах Дмитрівського кар'єру може опосередковано вказувати на їхній генетичний зв'язок із карбонатитовою інтрузією. Відомо, що Cl-вмісні мінерали (содаліт, галіт, сільвін) згадують як в основній масі Na-карбонатитів [42], так і розплавних включеннях, хоча вони поширені менше за флюорит. Крім того, деякі дослідни-

ки розглядають Cl як невід'ємну частину флюїдів, генетично пов'язаних із карбонатитами, і як один з головних компонентів фенітизації у лужних розчинах чи розсолах [33]. За умови виникнення карбонатитів у процесі ліквідаційного розділення первинного розплаву, як це передбачають для карбонатитів і силікатних порід *Oldoinyo Lengai* (Танзанія) [19, 29, 34, 46], Cl концентрується у карбонатитовому лікваті. Тому подальший його перерозподіл у лужно-флюїдний розчин (розсіл) у процесі розкриталізації карбонатитів та його міграція у вмісні породи може спричиняти появу баотиту [28]. На підтвердження такого припущення можемо згадати високий вміст Cl (до 7%), зафіксований в аніті із фенітизованих чарнокітоїдів Хлібодарівського кар'єру [24].

Група велериту. В зернах куплетськіту із лужного метасоматиту Дмитрівського кар'єру,

Таблиця 5. Хімічний склад (мас. %) янхаугіту із лужних метасоматитів Дмитрівського кар'єру
Table 5. Composition of janhaugite (wt. %) from alkaline metasomatites of the Dmytrivka quarry

No.	1	2	3	4	5	6	7	No.	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	29.05	29.93	29.89	29.74	30.02	29.27	29.50	<i>Calculation of the formula for 4 Si atoms</i>							
TiO ₂	7.84	8.09	8.19	8.42	8.47	5.77	4.82								
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	0.23	0.45	0.30	Si	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
FeO	3.86	4.05	4.44	4.18	4.16	4.59	3.69	Al	—	—	—	—	0.04	0.07	0.05
MnO	17.42	18.68	19.69	19.89	19.98	18.06	17.84	Ti	0.81	0.81	0.82	0.85	0.85	0.59	0.49
MgO	0.40	0.25	0.30	0.25	0.27	—	—	Nb	0.14	0.13	0.09	0.11	0.15	0.33	0.33
CaO	0.78	0.92	1.18	0.97	1.19	0.52	0.56	Zr+Hf	1.28	1.20	1.04	1.02	0.99	1.36	1.54
Na ₂ O	11.24	11.29	11.33	11.50	11.61	11.32	11.41	Fe	0.44	0.45	0.50	0.47	0.46	0.52	0.42
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.64	—	Mn	2.03	2.11	2.23	2.27	2.26	2.09	2.05
ZrO ₂	19.03	17.83	15.40	15.49	15.18	20.38	23.23	Mg	0.08	0.05	0.06	0.05	0.05	—	—
HfO ₂	—	1.05	0.84	—	—	—	—	Sn	0.06	0.05	0.05	—	0.06	—	—
Nb ₂ O ₅	2.19	2.15	1.52	1.75	2.42	5.29	5.44	Ca	0.12	0.13	0.17	0.14	0.17	0.08	0.08
SnO ₂	0.51	0.43	0.46	—	0.52	—	—	Y	—	—	—	—	—	0.02	—
F	4.03	3.79	3.79	4.30	4.52	2.92	3.24	Na	3.00	2.93	2.94	3.00	3.00	2.88	3.00
H ₂ O ^{cal}	1.36	1.57	1.56	1.30	1.23	1.91	1.78	OH	1.25	1.40	1.39	1.17	1.10	1.74	1.61
Sum	97.70	100.03	98.59	97.80	99.80	101.12	101.81	F	1.75	1.60	1.61	1.83	1.90	1.26	1.39

окрім згаданого баотиту і мінералів групи ба-фертиситу, як дрібні включення (10–20 μm) (рис. 18) зрідка трапляється попередньо діа-

гностований силікатний мінерал з високим вмістом Na, Zr, Mn та підвищеним Ti і Nb (табл. 5). За особливостями хімічного складу

Таблиця 6. Хімічний склад (мас. %) тайніоліту із метасоматитів с. Дмитрівка (1–10) та б. Калмицька (11–13)

Table 6. Composition (wt. %) of tainiolite from metasomatites of the Dmytrivka quarry (1-10) and Kalmytska gully (11-13)

No.	Ideal	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	59.34	57.37	57.67	57.20	57.69	57.61	57.97	57.20	57.59	58.89	58.53	59.05	58.83	57.51
TiO ₂		0.05	0.10	0.18	0.19	0.02	0.03	0.03	0.01	0.03	0.03	—	—	—
Al ₂ O ₃		0.68	0.81	0.98	0.82	0.90	0.58	0.86	0.44	0.50	0.41	1.34	1.68	1.93
Fe ₂ O ₃		0.47	0.22	0.49	0.14	0.53	1.04	0.77	1.14	0.63	0.44	—	—	—
FeO		0.37	0.53	0.43	0.81	0.28	0.26	0.70	—	0.71	0.81	3.07	3.24	3.64
MnO		0.13	0.16	0.11	0.26	0.06	0.05	0.04	0.06	0.10	0.07	—	0.15	0.23
ZnO		0.26	0.32	0.32	0.34	0.04	0.04	0.05	0.06	0.10	0.07	—	—	—
MgO	19.91	19.86	19.77	19.99	19.26	20.80	21.54	21.03	21.26	21.69	20.64	20.38	20.50	19.88
Na ₂ O		0.08	0.08	0.17	0.19	0.06	0.05	0.05	0.03	0.04	0.02	—	0.26	0.46
K ₂ O	11.63	11.28	11.16	11.07	11.09	10.90	10.48	10.43	10.80	9.67	10.37	10.36	10.35	9.97
Rb ₂ O		0.44	0.42	0.41	0.39	0.33	0.35	0.24	0.34	0.23	0.28	—	—	—
Li ₂ O	3.69	3.45	3.48	3.41	3.54	3.34	3.19	3.17	3.24	3.14	3.37	2.57	2.36	2.20
F	9.38	9.05	9.07	8.95	9.23	9.04	8.21	8.12	8.31	8.11	8.10	9.33	9.30	8.95
H ₂ O	0	0.04	0.08	0.10	0.01	0.08	0.45	0.47	0.35	0.58	0.56	0.06	0.07	0.15
Sum	103.95	103.53	103.86	103.81	104.02	104.07	104.24	103.15	103.64	104.42	103.93	103.53	104.31	102.57
O-F ₂	3.95	3.81	3.82	3.77	3.89	3.81	3.46	3.42	3.50	3.41	3.41	3.93	3.92	3.77
Sum	100	99.72	100.05	100.04	100.13	100.26	100.79	99.73	100.14	101.00	101.00	102.24	102.83	101.15
<i>Calculation of the formula for 11 O</i>														
Si	4	3.92	3.92	3.90	3.93	3.90	3.90	3.89	3.91	3.93	3.95	3.95	3.93	3.92
Al		0.06	0.07	0.08	0.07	0.07	0.05	0.07	0.04	0.04	0.03	0.05	0.07	0.08
Fe ³⁺		0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.05	0.04	0.06	0.03	0.02	—	—	—
Sum T	4	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	0.07	0.08
Ti		—	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ²⁺		0.02	0.03	0.02	0.05	0.02	0.02	0.04	—	0.04	0.05	0.17	0.18	0.21
Mn		0.01	0.01	0.01	0.02	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	0.01
Zn		0.01	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—
Mg	2	2.02	2.01	2.03	1.95	2.10	2.16	2.13	2.15	2.16	2.07	2.03	2.04	2.02
Li	1	0.95	0.95	0.94	0.97	0.91	0.86	0.87	0.88	0.84	0.91	0.69	0.63	0.60
Sum O	3	3.02	3.02	3.02	3.01	3.03	3.05	3.05	3.04	3.05	3.04	2.95	2.93	2.92
Na		0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	—	0.01	—	—	0.03	0.06
K	1	0.98	0.97	0.96	0.96	0.94	0.90	0.91	0.94	0.82	0.89	0.88	0.88	0.87
Rb		0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	—	—	—
Sum A	1	1.01	1.00	1.00	1.01	0.97	0.92	0.92	0.95	0.84	0.91	0.88	0.92	0.93
Sum of cations	8	8.03	8.01	8.02	8.02	8.00	7.97	7.97	7.99	7.89	7.95	7.83	7.85	7.85
F	2	1.96	1.95	1.93	1.99	1.94	1.75	1.75	1.78	1.71	1.73	1.97	1.97	1.93
OH		0.02	0.04	0.05	0.01	0.04	0.20	0.21	0.16	0.26	0.25	0.03	0.03	0.07
O		0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.05	0.04	0.06	0.03	0.02	—	—	—

Примітка. Вміст CaO і Cs₂O — нижче межі визначення (<0,01 мас. %). Концентрацію Li₂O розраховано за катіонним методом (Si + Al + Fe³⁺ = 4 або на 10,5 атомів кисню), Li — 7-O-T. H₂O розраховано за балансом зарядів. FeO і Fe₂O₃ — за концентрацією Fe³⁺ в тетраедричній позиції.

Note. CaO and Cs₂O are below the determination limit (<0.01 wt. %). The concentrations of Li₂O were calculated by the cation method (Si + Al + Fe³⁺ = 4 or 10.5 oxygen atoms), Li — 7-O-T. H₂O is calculated by the charge balance. FeO and Fe₂O₃ are calculated by the concentration of Fe³⁺ in the tetrahedral position.

мінерал попередньо діагностовано як янхаугіт $(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Mn}, \text{Fe})_3(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{F})_2$. В одному із досліджуваних зерен цього мінералу спостерігається нечітко проявлена зональність із центральною частиною і зовнішньою облямівкою (рис. 18, а). За вмістом головних елементів ці ділянки суттєво не розрізняються, помітне лише незначне пониження вмісту ZrO_2 і підвищення MnO від центру до зовнішніх частин. Чіткіше за складом розрізняються найсвітліші ділянки, що фрагментарно спостерігаються на зовнішній частині кристала, для яких відзначено пониження вмісту FeO і, особливо, MnO . За співвідношенням катіонів ці ділянки подібніші до сейдозериту, що утворюється у результаті доростання або заміщення янхаугіту.

В цих же лужних метасоматитах зафіксовано недіагностовані Y-Zr-Ti- , Y-Ca-(Nb, Fe) , Y-(Nb, Ti)-оксиди .

Завершуючи характеристику виявлених останнім часом рідкісних мінералів Zr , REE , Y , Ti у лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру, зауважимо, що це не повний набір рідкісних мінералів, оскільки в одному зі зразків виявлено багатий Y -різновид цирконоліту (Y_2O_3 13—19, ZrO_2 19—29, TiO_2 23—26 %) [44], який, імовірно, є першою знахідкою такого мінералу, оскільки в опублікованих аналізах цирконолітів рідкісні землі представлені переважно церієвою підгрупою. Варто додати, що в цьому кар'єрі виявлено і рідкісний пірохлор-(Y).

Інші рідкісні мінерали лужних порід України.

Під час дослідження лужних метасоматитів Приазов'я в багатьох пунктах (б. Калмицька, б. Чернеча, Дмитрівський кар'єр) виявлено Li -слюду (*тайніоліт* $\text{KLiMg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$). Раніше цей мінерал згадували лише на околицях Октябрського масиву [4]. Ця безбарвна слюда в шліфах подібна до мусковіту і спостерігається часто в асоціації (зростки, включення) з егірином та/або лужним амфіболом. Оскільки в апаїтовій системі мусковіт, як перенасичений глиноземом мінерал, кристалізуватися не може, то, враховуючи наявні результати мікрозондового аналізу, можна впевнено стверджувати, що цей слюдистий мінерал представлений тайніолітом, і що він досить поширений у лужних (апаїтових) метасоматитах. Окрім тайніоліту, в апокварцитових фенітах б. Тунікова попередніми дослідженнями виявлено також амфібол, близький до магнезіо-флуоро-арфведсоніту або флуоро-лікеїту, з високою концентрацією F (2,6—4,2 %) та підвищеною Li (0,42—0,46 % Li_2O) [11].

Зазначимо, що на відміну від розглянутих мінералів із досить значним ізоморфним заміщенням $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Mn}$, $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Nb}$, $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Zr}$, $\text{Ba} \leftrightarrow \text{K}$, $\text{K} \leftrightarrow \text{Na}$, тайніоліт проявляє стабільний хімічний склад (вміст усіх головних компонентів — K_2O , Li_2O , MgO , SiO_2 , F близький до стехіометричного) (табл. 6). Очевидно, утворення чисто магнезієвої слюди зумовлено розподілом Fe і Mg у вихідних породах під час метасоматичних перетворень. В інтенсивно диференці-

Таблиця 7. Хімічний склад (мас. %) REE -епідоту із фенітів с. Каплани

Table 7. Chemical composition (wt. %) of REE -epidote from fenites of Kaplany village

No.	1	2	3	No.	1	2	3
SiO_2	31.73	31.81	31.36	<i>Calculation of the formula for 8 cations</i>			
TiO_2	1.83	3.77	1.90	Si	3.03	3.07	3.13
Al_2O_3	12.07	9.83	10.56	Al	1.36	1.12	1.24
FeO	19.53	20.01	19.03	Fe	1.56	1.62	1.59
CaO	14.41	15.10	13.17	Ti	0.13	0.27	0.14
U_2O_3	2.59	1.97	2.12	Ca	1.47	1.56	1.41
Y_2O_3	0.88	1.27	1.31	Y	0.04	0.07	0.07
Ce_2O_3	5.76	4.66	6.56	Ce	0.20	0.16	0.24
Pr_2O_3	0.82	—	0.63	Pr	0.03	—	0.02
Nd_2O_3	2.78	2.18	3.22	Nd	0.09	0.08	0.11
Sm_2O_3	0.57	—	—	Sm	0.02	—	—
H_2O^*	1.57	1.55	1.50	U	0.06	0.04	0.05
<i>Sum</i>	92.97	90.59	89.86	<i>Sum</i>	8.00	8.00	8.00

* Розрахований вміст.

* Calculated concentration.

йованих магматичних системах (фойяїти, маріуполіти, лужні граніти), для яких характерні високозалістисті фемічні мінерали, можуть кристалізуватись лише високозалістисті, а не магнієві слюди (цинвальдит, лепідоліт, полілітійоніт).

У фенітах с. Каплани виявлено епідот збагачений на *REE*. У лужних і підвищеної лужності магматичних і метасоматичних породах досить часто трапляється аланіт, який утворює ізоморфну серію з епідотом. Проте крайні члени цієї серії трапляються у природі досить часто, тим часом як проміжні різновиди є досить рідкісними. Із усіх проаналізованих порід тільки у феніті с. Каплани було зафіксовано дрібні агрегати епідоту, збагаченого на *REE* (табл. 7), який, вірогідно, є першою знахідкою в Україні. Дрібні агрегати цього мінералу спостерігались у включенні овальної форми (40 мкм) у кристалі циркону. Це включення виповнене переважно голчастими кристаликами ільменіту, що зростається із *REE*-епідотом, який не має чітких контурів і майже не відрізняється (на *BSE* знімках) від ільменіту. Наявність епідоту у фенітах с. Каплани пояснюється тим, що породи належать до фенітів проміжних стадій, які ще не пересичені лугами.

У грорудитах Східного Приазов'я виявлено нові мінерали рідкісних елементів, представлених кальціокатаплейтом (ZrO_2 до 29, CaO 10–12, Na_2O 4–5, SiO_2 52–56 %), ешинітом-(*Ce*) (мас. %: TiO_2 41–43, Nb_2O_5 8,4, Ce_2O_3 до 16, Nd_2O_3 до 18) [31]. Дещо раніше кальціокатаплейт було виявлено також як включення у цирконі із маріуполітів [5], мінерал під назвою *Na*-катаплейт описано в агпаїтових фонолітах [25] Октябрського масиву.

З'явилися нові знахідки *Na-REE*-флюороапатиту ($REE_2O_3 > 10$ %) у Малотерсянському масиві. Такий же апатит із фенітів с. Каплани розглянуто нами раніше [12]. Мінерали серії ільменіт-пірофаніт-екандрюсит з вмістом ZnO до 23, MnO до 32 % (Дмитрівський кар'єр) коротко розглянуто у роботі [23].

В егіринових сієнітах Корсунь-Новомиргородського плутону виявлено два нових в Україні мінерали *Zr*: ельпідит і мінерал із високим вмістом Y_2O_3 (13–14 %), імовірно різновид циркону, збагачений на *Y*—*Y*-хагатоліт? [7].

У жильних сієнітах та їхніх альбітизованих різновидах Пенізевицького кар'єру (Корос-

тенський плутон) виявлено *Ti* мінерал (напевно з групи титаніту) з високим вмістом REE_2O_3 (8–12 %), Y_2O_3 (4–8 %), UO_2 (1–3 %).

Деякі із виявлених мінералів, через дрібні розміри і багатокомпонентний хімічний склад, потребують спеціальних досліджень з визначенням *Be*, *Li*, *V*, *OH*-груп.

Висновки. Мінералогічні дослідження останніх років підтверджують загальновідому закономірність: в агпаїтових породах (магматичного та метасоматичного генезису) кристалізуються, окрім лужних піроксенів та амфіболів, лужних польових шпатів і фельшпатоїдів, безалюмінієві силікати, титано- і цирконосилікати, в яких елементи з амфотерними властивостями — *Ti*, *Zr*, частково *Nb* разом з *Si*, "виконують" роль кислотних аніонів, а *Na*, *Ca*, *K*, *Ba* зберігають металеві властивості і займають позиції катіонів у кристалічній структурі мінералів.

Окрім пересиченості лугами, агпаїтові породи практично завжди збагачені некогерентними елементами (рідкісними металами).

Ці дві особливості хімічного складу агпаїтових порід призводять до утворення різноманітних породоутворювальних та акцесорних *Ti*-*Zr*-силікатів, нерідко фосфатів і не зовсім звичних оксидів *Nb*, *Ti*, *Zr*, фторидів з *Na*, *Ca*, *Ba*, *REE*.

Загалом лужні породи Українського щита залишаються джерелом для знахідок як відомих рідкісних, так і нових мінералів в Україні. Серед знайдених мінералів зазначимо такі: цзиньшацзяніт, мінерали серії гейтманіт — бафертисит, баотит, ельпідит, збагачений *Ca* катаплейт, ешиніт, *REE*-вмісний епідот, тайніоліт, недиагностовані *Y*-*Ti*-*Zr*-силікати.

Автори вдячні М. Бітману (Донецьк), М.М. Мойсееву (Ферсманівський мінералогічний музей РАН, Москва) і Л.А. Соломатиній (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ) за надання зразків із перолтитом і цзиньшацзянітом із кар'єру с. Дмитрівка, а також М.С. Карманову (ІГМ СВ РАН, Новосибірськ) за допомогу у роботі на сканувальному мікроскопі.

Робота частково виконана за фінансової підтримки Інституту геології і мінералогії ім. В.С. Соболева (ІГМ) СВ РАН (проект 0330-2016-0005).

ЛІТЕРАТУРА

1. Ганзеев А.А., Ефимов А.Ф., Любимилова Г.В. Марганцевый бафертисит из массива Бурпала (Северное Прибайкалье). *Сб. Тр. минер. музея*. Вып. 20. Новые данные о минералах СССР. Ред. Г.П. Барсанов. Москва: Наука, 1971. С. 195—197.
2. Донской А.Н., Шаркин О.П. Геохимия малых элементов метасоматитов Октябрьского щелочного массива. *Геохимия и рудообразование*. 1986. № 14. С. 74—81.
3. Дубина О.В., Кривдік С.Г., Митрохин О.В., Соболев В.Б., Вишневський О.А., Гречановська О.Є. Рідкісноталева мінералізація і генезис жильних лужних сієнітів Пенізевицького рудопроая (Коростенський анортозит-рапаківігранітний плутон). *Мінерал. журн.* 2014. **36**, № 1. С. 12—25.
4. Еременко Г.К., Вальгер А.А. Об акцессорном тайниолите из щелочных метасоматитов Приазовья. *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*. 1963, Ч. 92, Вып. 2. С. 599—601.
5. Квасниця В.М., Вишневський О.А., Квасниця І.В., Гурненко І.В. Дипірамідальні кристали циркону із лужних порід Приазов'я. *Мінерал. журн.* 2016. **38**, № 3. С. 9—23. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.009>
6. Кривдік С.Г., Возняк Д.К., Шаригін В.В., Дубина О.В. Мінерали лужних порід України. *Зап. Укр. минерал. тов-ва*. 2012. **9**. С. 7—34.
7. Кривдік С.Г., Гащенко В.О., Вишневський В.А. Мінерали цирконію та рідкісноземельних елементів в егірино-вих сієнітах Корсунь-Новомиргородського плутону. *Наук. конф. "Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні". (ІГМР НАН України, 14—16 трав. 2019)*. Київ, 2019. Т. 1. С. 103—105.
8. Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Дубина О.В. Na-астрофіліт Малотерсянського масиву. *Мінерал. зб.* 2018. № 68, Вип. 1. С. 107—112.
9. Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Дубина О.В., Моргун В.Г., Томурко Л.Л. Ta-Nb мінералізація в лужних породах Східного Приазов'я (Україна). *Мінерал. журн.* 2018. **40**, № 3. С. 39—64. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.039>
10. Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Дубина О.В. Рідкісні мінерали в лужних породах України (знахідки останніх років). *Матеріали восьмої наук.-практ. конф. (сmt Хоросів 4 жовт. 2019 р.)*. Київ, 2019. С. 73—80.
11. Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Моргун В.Г., Дубина О.В. Апокварцитові феніти Східного Приазов'я (петрологія, мінералогія, металогенія). *Мінерал. журн.* 2013. **35**, № 4. С. 99—113.
12. Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Моргун В.Г., Кравченко Г.Л., Дубина О.В. Мінерали рідкісних земель у лужних метасоматитах Східного Приазов'я. *Геол.-минерал. вісн. Криворіз. нац. ун-ту*. 2015. № 2 (34). С. 5—16.
13. Литвин А.Л., Егорова Л.Н., Кульчечкая А.А., Мельников В.С., Шаркин О.П., Остапенко С.С. Астрофиллит Приазовья — первая находка на Украине. *Минерал. журн.* 1987. **9**, № 6. С. 77—82.
14. Минералы. *Справ.* Гл. ред. Ф.В. Чухров. Москва: Наука, 1972. Т. III, вып. 1. С. 373—395.
15. Минералы. *Справ.* Силликаты. Гл. ред. Г.Б. Бокий. М.: Наука, 1996. Т. 4, вып. III. Допол. к томам 3 и 4. 426 с.
16. Михайлов В.А., Шунько В.В. Новый тип молибденовой минерализации Украинского щита. *Допов. НАН України*. 2002. № 6. С. 137—140.
17. Пеков И.Д., Беловицкая Ю.В., Карташов П.М., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К. Новые данные о перотите (Приазовье). *Зап. Всерос. минерал. об-ва*. 1999. № 3. С. 112—120.
18. Пономаренко О.М., Степанюк Л.М., Кривдік С.Г., Синицин В.О. Радиогеохронологія процесів метасоматозу в кристалічних породах Українського щита. *Геохімія та рудоутворення*. 2012. Вип. 31—32. С. 24—37.
19. Секисова В.С., Шарыгин В.В., Зайцев А.Н., Стрекопытов С. Ликвационные явления при кристаллизации фторстерит-флогопитовых ийолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи, Танзания: по данным изучения включений расплава в минералах. *Rus. Geol. and Geophys.* 2015. Vol. 56, Iss. 12, pp. 1717—1737.
20. Складаров Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б., Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Великоставинский С.Д., Ларин А.М., Мазукабзов А.М., Толмачева Е.В., Хромова Е.А. Генезис Катугинского редкометального месторождения: магматизм против метасоматоза. *Russ. J. of Pac. Geol.* 2016. **10**. P. 155—167.
21. Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Складаров Е.В. Бариевые фторалюминаты Катугинского редкометального месторождения, Забайкальский край, Россия. *Докл. АН*. 2017. **472**, № 2. С. 180—184. <https://doi.org/10.7868/S0869565217020220>
22. Шарыгин В.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Русаков В.С., Ксенофонтов Д.А., Нигматулина Е.Н., Владыкин Н.В., Пушаровский Д.Ю. Литийсодержащий Na-Fe-амфибол из криолитовых пород Катугинского редкометального месторождения (Забайкалье, Россия): особенности состава и кристаллическая структура. *Rus. Geol. and Geophys.* 2016. Vol. 57, Iss. 8, pp. 1191—1203. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.08.006>
23. Шарыгин В., Кривдик С. Новые минералы в щелочных метасоматитах Дмитровка (Приазовье). *Мінералогія: сьогодні і майбуття: Матеріали Восьмих наук. читань ім. акад. Є. Лазаренка (Львів-Чинадієве, 11—14 верес. 2014)*. Львів: Вид-во Львів. нац. ун-ту, 2014. С. 167—170.
24. Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Карманов Н.С., Нигматулина Е.Н. Хлорсодержащий аннит из эндербитов Хлебодаровки (Приазовье, Украина). *Мінерал. журн.* 2014. **36**, № 4. С. 77—94.
25. Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Поспелова Л.Н., Дубина А.В. Zn-куплетскит и хендриксит в агпайтовых фonoлитах Октябрьского массива, Приазовье, Украина. *Dokl. Earth Sci.* **425**, P. 499—504.
26. Chakhmoradian A.R., Mitchell R.H. The mineralogy of Ba- and Zr-rich alkaline pegmatites from Gordon Butte, Crazy Mountains (Montana, USA): Comparisons between potassic and sodic agpaitic pegmatites. *Contribs Mineral. and Petrol.* 2002. **143**. P. 93—114. <https://doi.org/10.1007/s00410-001-0333-6>

27. Chao G.Y. Perraultite, a new hydrous Na-K-Ba-Mn-Ti-Nb silicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec. *Canad. Mineral.* 1991. **29**. P. 355–358.
28. Cooper A.F. Nb-Rich Baotite in Carbonatites and Fenites in Haast River, New Zealand, *Mineral. Mag.* 1996. **60**, № 3. P. 473–482.
29. Dawson J.B., Pinkerton H., Pyle D.M., Nyamweru C. June 1993 eruption of Oldoinyo Lengai, Tanzania: Exceptionally viscous and large carbonatite lava flows and evidence for coexisting silicate and carbonate magmas. *Geology*. 1994. **22**. P. 799–802.
30. Day M.C., Sokolova E., Hawthorne F.C., Downs R.T. From structure topology to chemical composition. XXVIII. Titanium silicates: Jinshajiangite from the Oktyabr'skii Massif, Donetsk Region, Ukraine, a new occurrence. *Canad. Mineral.* 2020. **58** (2). P. 223–229. <https://doi.org/10.3749/canmin.1900089>
31. Dubyna O.V., Kryvdik S.G., Vyshnevskiy O.A. Mineralogical and Petrological Peculiarities of Grorudites of Eastern Azov Area (Ukraine). *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 2020. **42**, № 1. P. 49–65. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.049>
32. Dumańska-Słowik M., Powolny T., Sikorska-Jaworowska M., Heflik W., Morgun V., Ban To Xuan Mineralogical and geochemical constraints on the origin and evolution of albitites from Dmytrivka at the Oktyabrski complex, Southeast Ukraine. *Lithos*. 2019. 334–335. P. 231–244. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.024>
33. Gittins J. The origin and evolution of carbonatite magmas. *Carbonatites: Genesis and evolution*. Ed. K. Bell, Unwin-Hyman, London, 1989. P. 580–600.
34. Freestone I.C. and Hamilton D.L. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites — an experimental study. *Contribs Mineral. and Petrol.* 1980. **73**. P. 105–117.
35. Holtstam D. Jinshajiangite from the Norra Kärr alkaline intrusion, Jönköping, Sweden. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. 1998. **120**. P. 373–374.
36. Hong Wénxing, Fu Pingqiu. Jinshajiangite, a new Ba-Mn-Fe-Ti-bearing silicate mineral. *Geochemistry (China)*. 1982. **1**. P. 458–464.
37. Johan Z., Johan V., Besson M. Tungsten-bearing baotite from Pierrefitte, Pyrenees, France. *Mineral. and Petrol.* 1991. **45**. P. 19–27.
38. Lykova I.S., Pekov I.V., Kononkova N.N., Shpachenko A.K. Jinshajiangite and bafertisite from the Gremyakha-Vyrmes alkaline complex, Kola Peninsula. *Geology of Ore Deposits*. 2010. **52**. P. 837–842.
39. Mitchell R.H., Chakrabarty A. Paragenesis and decomposition assemblage of a Mn-rich eudialyte from the Sushina peralkaline nepheline syenite gneiss, Paschim Banga, India. *Lithos*. 2012. **152**. P. 218–226.
40. Nemeč D. Baotite — a rock-forming mineral of Ba-rich hyperpotassic dyke rocks. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1987. **1**. P. 31–42.
41. Peng C.J. The discovery of several new minerals of rare elements. Ti-Chin Ko-hsuch, 10 (in Chinese). Abstr. in *Amer. Mineral.* 1959. **45**. P. 754.
42. Peterson T.D. Petrology and genesis of natrocarbonatite. *Contribs Mineral. and Petrol.* 1990. **105**. P. 143–155.
43. Semenov E.I., Chzhan Pei-shan. New mineral — bafertisite. *Science Record*. 1959. **3**, № 12. P. 652–655.
44. Sharygin V.V. Y-REE-dominant zirconolite-group mineral from Dmytrovka metasomatites, Azov Sea region, Ukrainian Shield. *Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism: 30th Intern. Conf. (29 Sept.—02 Oct., Antalya, Turkey)*. Antalya, 2014. P. 156–158.
45. Sharygin V.V. Zincian micas from peralkaline phonolites of the Oktyabrsky massif, Azov Sea region, Ukrainian Shield. *Eur. J. Mineral.* 2015. **27**, № 4. P. 521–533. <https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2460>
46. Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Zaitsev A.N., Kamenetsky M.B. Silicate-natrocarbonatite liquid immiscibility in 1917 eruption combeite-wollastonite nephelinite, Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania: melt inclusion study. *Lithos*. 2012. **152**. P. 23–39. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.01.021>
47. Sharygin V.V., Kryvdik S.G. Behavior of Zn in late magmatic and metasomatic rocks of the Oktyabrsky alkaline massif, Azov region, Ukraine: mineralogical data. *Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewicz "Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry"* (Kyiv 19–21 Sept.). Kyiv, 2010. P. 58–59.
48. Vrana S., Rieder M., Gunter M.E. Hejtmanite, a manganese-dominant analogue of bafertisite, a new mineral. *Eur. J. Mineral.* 1992. **4**. P. 35–43.
49. Wall F., Williams C.T., Wooley A.R., Pyrochlore from Weathered Carbonatites at Lueshe, Zaire. *Mineral. Mag.* 1996. **60**, № 5. P. 731–750. <https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.402.03>
50. Zozulya D.R., Savchenko E.E., Kullerud K., Ravna E.K., Lyalina L.M. Unique accessory Ti-Ba-P mineralization in the Kvalöya ultrapotassic dike, Northern Norway. *Geology of Ore Deposits*. 2010. **52**, Iss. 8. P. 843–851. <https://doi.org/10.1134/S1075701510080167>

Надійшла 06.07.2020

REFERENCES

1. Ganzeev, A.A., Efimov, A.F. and Lubomilova, G.V. (1971), *Sb. Tr. miner. muzeya. Novye dannye o mineralakh SSSR*, in Barsanov, G.P. (ed.), Vyp. 20, Moscow, RU, pp. 195–197 [in Russian].
2. Donskoy, A.N. and Sharkin, O.P. (1986), *Geohimiya i rudoobrazovanie*, No. 14, Kyiv, UA, pp. 74–81 [in Russian].
3. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G., Mytrokhyn, O.V., Sobolev, V.B., Vysnevskiy, O.A. and Grechanovska, O.Ye. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 1, Kyiv, UA, pp. 12–25 [in Ukrainian].

4. Eremenko, G.K. and Valter, A.A. (1963), *Proc. Vsesouzn. Mineral. soc.*, Pt 92, Vyp. 2, RU, pp. 599-601 [in Russian].
5. Kvasnytsya, V.M., Vyshnevskiy, O.A., Kvasnytsya, I.V. and Gurmenko, I.O. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 3, Kyiv, UA, pp. 9-23 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.009>
6. Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Sharygin, V.V. and Dubyna, O.V. (2012), *Zap. Ukr. mineral. tov.*, Vol. 9, Kyiv, UA, pp. 7-34 [in Ukrainian].
7. Kryvdik, S.G., Gatsenko, V.O. and Vyshnevskiy, O.A. (2019), *Abstr. of sci. conf. "Achievements and prospects of development of geological science in Ukraine"*, Kyiv, 14-16 travnia 2019, Vol. 1, IGMOF NAN Ukraine, Kyiv, UA, pp. 103-105 [in Ukrainian].
8. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V. and Dubyna, O.V. (2018), *Mineral. zb.*, No. 68, Vyp. 1, Lviv, UA, pp. 107-112 [in Ukrainian].
9. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Dubyna, O.V., Morgun, V.G. and Tomurko, L.L. (2018), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 40, No. 3, Kyiv, UA, pp. 39-64 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.039>
10. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V. and Dubyna, O.V. (2019), *Materials of the Eighth Sci.-Pract. Conf., "Mineral resources of Ukraine: ways of optimal use"*, Khoroshiv township, Zhytomyr obl., Octob. 4, 2019, Kyiv, UA, pp. 73-80 [in Ukrainian].
11. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Morgun, V.G. and Dubyna, O.V. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35, No. 4, Kyiv, UA, pp. 99-113 [in Ukrainian].
12. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Morgun, V.G., Kravchenko, G.L. and Dubyna, O.V. (2015), *Geol.-Mineral. Bull. Kryvyi Rih Nat. Univ.*, Vol. 34, No. 2, Kryvyi Rih, UA, pp. 5-16 [in Ukrainian].
13. Litvin, A.L., Yegorova, L.N., Kul'chetskaya, A.A., Melnikov, V.S., Sharkin, O.P. and Ostapenko, S.S. (1987), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 9, No. 6, Kyiv, UA, pp. 77-82 [in Russian].
14. Chuhrov, F.V. (ed.) (1972), *Minerals*, Handbook, Pt III, Vol. 1, Nauka, Moscow, pp. 373-395 [in Russian].
15. Boki, G.B. (ed.) (1996), *Minerals. Silicates*, Handbook, Pt IV, Vol. 3, Add. to Vol. 3 and 4, Nauka, Moscow, 426 p. [in Russian].
16. Mykhaylov, V.A. and Shun'ko, V.V. (2002), *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 6, Kyiv, UA, pp. 137-140 [in Russian].
17. Pekov, I.D., Belovitskaya, Yu.V., Kartashov, P.M., Chukanov, N.V., Yamnova, N.A. and Egorov-Tismenko, Yu.K. (1999), *Proc. Vsesouzn. Mineral. Soc.*, No. 3, pp. 112-120 [in Russian].
18. Ponomarenko, O.M., Stepanyuk, L.M., Kryvdik, S.G. and Synytsyn, V.O. (2012), *Geochem. and Ore Format.*, Vyp. 31-32, Kyiv, UA, pp. 24-37 [in Ukrainian].
19. Sekisova, V.S., Sharygin, V.V., Zaytsev, A.N. and Strekopytov, S. (2015), *Rus. Geol. and Geophys.*, Vol. 56, Iss. 12, pp. 1717-1737. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.11.005>
20. Sklyarov, E.V., Gladkochub, D.P., Kotov, A.B., Starikova, A.E., Sharygin, V.V., Velikoslavinsky, S.D., Larin, A.M., Mazukabzov, A.M., Tolmacheva, E.V. and Khromova, E.A. (2016), *Russ. J. of Pac. Geol.*, Vol. 10, pp. 155-167. <https://doi.org/10.1134/S1819714016030064>
21. Starikova, A.E., Sharygin, V.V. and Sklyarov, E.V. (2017), *Dokl. Earth Sci.*, Vol. 472, No. 2, RU, pp. 180-184 [in Russian]. <https://doi.org/10.7868/S0869565217020220>
22. Sharygin, V.V., Zubkova, N.V., Pekov, I.V., Rusakov, V.S., Ksenofontov, D.A., Nigmatulina, E.N., Vladykin, N.V. and Puscharovskiy, D.Yu. (2016), *Rus. Geol. and Geophys.* Vol. 57, Iss. 8, pp. 1191-1203. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.08.006>
23. Sharygin, V. and Kryvdik, S. (2014), *Materialy 8 nauk. chytan' im. akad. Ye. Lazarenka, Lviv-Chynadiieve, 11-14 veres. 2014*, in Matkovskiy, O.I. (ed.), Vyd-vo I. Franko Lviv Nat. Univ., Lviv, UA, pp. 167-170 [in Ukrainian].
24. Sharygin, V.V., Kryvdik, S.G., Karmanov, N.S. and Nigmatulina, E.N. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 4, Kyiv, UA, pp. 77-94 [in Russian].
25. Sharygin, V.V., Kryvdik, S.G., Pospelova, L.N. and Dubyna, A.V. (2009), *Dokl. Rus. Acad. Sci.*, Vol. 425, pp. 499-504. <https://doi.org/10.1134/S1028334X09030349>
26. Chakhmoradian, A.R. and Mitchell, R.H. (2002), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 143, pp. 93-114. <https://doi.org/10.1007/s00410-001-0333-6>
27. Chao, G.Y. (1991), *Canad. Mineral.*, Vol. 29, pp. 355-358.
28. Cooper, A.F. (1996), *Mineral. Mag.*, Vol. 60, No. 3, pp. 473-482.
29. Dawson, J.B., Pinkerton, H., Pyle, D.M. and Nyamweru, C. (1994), *Geology*, Vol. 22, pp. 799-802.
30. Day, M.C., Sokolova, E., Hawthorne, F.C. and Downs, R.T. (2020), *Canad. Mineral.*, Vol. 58, No. 2, pp. 223-229. <https://doi.org/10.3749/canmin.1900089>
31. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G. and Vyshnevskiy, O.A. (2020), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 42, No. 1, Kyiv, UA, pp. 49-65 [in English]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.049>
32. Dumańska-Słowik, M., Powolny, T., Sikorska-Jaworowska, M., Heflik, W., Morgun, V. and Ba To Xuan (2019), *Lithos*, Vol. 334-335, pp. 231-244.
33. Gittins, J. (1989), *Carbonatites: Genesis and evolution*, in Bell, K. (ed.), Unwin-Hyman, London, pp. 580-600.
34. Freestone, I.C. and Hamilton, D.L. (1980), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 73, pp. 105-117.
35. Holtstam, D. (1998), *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, Vol. 120, pp. 373-374.
36. Hong Wenxing and Fu Pingqiu (1982), *Geochemistry (China)*, No. 1, pp. 458-464 [in English].
37. Johan, Z., Johan, V. and Besson, M. (1991), *Mineral. and Petrol.*, Vol. 45, pp. 19-27.
38. Lykova, I.S., Pekov, I.V., Kononkova, N.N. and Shpachenko, A.K. (2010), *Geology of Ore Deposits*, Vol. 52, pp. 837-842. <https://doi.org/10.1134/S1075701510080155>

39. Mitchell, R.H. and Chakrabarty, A. (2012), *Lithos*, Vol. 152, pp. 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.02.003>
40. Nemeč, D. (1987), *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, No. 1, pp. 31-42.
41. Peng, C.J. (1959), Abstr. in *Amer. Mineral.*, Vol. 45, p. 754.
42. Peterson, T.D. (1990), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 105, pp. 143-155. <https://doi.org/10.1007/BF00678981>
43. Semenov, E.I. and Chzhan Pei-shan (1959), *Science Record.*, Vol. 3, No. 12, pp. 652-655.
44. Sharygin, V.V. (2014), *30th Int. Conf. "Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism"* 29 Septem.-02 Octob., Antalya, Turkey, pp. 156-158.
45. Sharygin, V.V. (2015), *Eur. J. Mineral.*, Vol. 27, No. 4, pp. 521-533. <https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2460>
46. Sharygin, V.V., Kamenetsky, V.S., Zaitsev, A.N. and Kamenetsky, M.B. (2012), *Lithos*, Vol. 152, pp. 23-39. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.01.021>
47. Sharygin, V.V. and Kryvdik, S.G. (2010), *Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewicz "Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry"*, 19-21 Sept., Kyiv, UA, pp. 58-59.
48. Vrana, S., Rieder, M. and Gunter, M.E. (1992), *Eur. J. Mineral.*, Vol. 4, pp. 35-43.
49. Wall, F., Williams, C.T. and Wooley, A.R. (1996), *Mineral. Mag.*, Vol. 60, No. 5, pp. 731-750. <https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.402.03>
50. Zozulya, D.R., Savchenko, E.E., Kullerud, K., Ravna, E.K. and Lyalina, L.M. (2010), *Geology of Ore Deposits*, Vol. 52, Iss. 8, pp. 843-851. <https://doi.org/10.1134/S1075701510080167>

Received 06.07.2020

V.V. Sharygin, PhD (Geology & Mineralogy), Researcher Fellow

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch of RAS

3, Acad. Koptyuga Ave., Novosibirsk, RU, 630090

Novosibirsk State University

2, Pirogova Str., Novosibirsk, RU, 630090

E-mail: sharygin@igm.nsc.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2600-366X>

S.G. Kryvdik, DrSc (Geology & Mineralogy), Prof.

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: kryvdik@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

O.V. Dubyna, DrSc (Geology), Ass. prof.

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology. Educational-scientific institute "Institute of Geology"

90, Vasylykivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022

E-mail: dubyna_a@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

NEW FINDINGS OF RARE MINERALS IN ALKALINE ROCKS OF UKRAINIAN SHIELD

Over recent years, new rare minerals have been discovered in the alkaline rocks of the Ukrainian Shield. Aegaitic varieties of alkaline magmatic and metasomatic rocks turned out to be especially abundant in rare minerals. Numerous findings are related to alkaline metasomatites which are considered to be fenites and apofenite albitites of the Dmytrivka quarry. It is well known primarily by the presence of various accessory (Nb, REE, and Zr) minerals, as well as silicate and oxide minerals that are rare for Ukraine. The most common albite microcline fenites of this quarry are characterized by rare-earth mineralization, whereas the concentration of REE decreases in apofenite albitites and Zr and Nb increase. New rare minerals were also found in the essentially albite rock with astrophyllite, alkaline pyroxene and amphibole of the Malatersa massif and aegaitic phonolites of the Oktyabrytsky massif. In the rocks of the mentioned massifs and occurrences of alkaline rocks the most interesting are the findings of the perraultite — jinshajiangite series. They were found in three points of the Azov area and include 1) perraultite and jinshajiangite in the alkaline metasomatites of the Dmytrivka quarry; 2) only perraultite in aegaitic phonolites of the Oktyabrytsky massif (Kam'yana gully); 3) jinshajiangite in a veined albite rock among the gabbro of the Malatersa massif. Baotite and minerals of the hejtmanite — bafertisite series were also found in the metasomatites of the Dmytrivka quarry. The latter belong to intermediate varieties in terms of MnO (10-17 wt.%) and FeO (10-17 wt.%) which distinguishes them from Fe-rich bafertisite from other regions. A silicate mineral with high content of Na, Zr, Mn and elevated Ti and Nb is rarely observed as small inclusions in the kupletskite grains from alkaline metasomatite of the Dmytrivka quarry. According to the chemical composition it was previously diagnosed as janhaugite. Tainiolite was found in some occurrences of alkaline metasomatites in the Azov region. In addition small aggregates of the REE-enriched epidote were found in fenites of the Kaplany village, which is probably the first finding in Ukraine. Two new Zr minerals have been found in the aegirine syenites of the Korsun-Novomyrhorod pluton: elpidite and mineral with a high content of Y₂O₃ (13-14 wt.%) (Y-hagatalite?).

Keywords: jinshajiangite, hejtmanite, bafertisite, baotite, tainiolite, elpidite, Ca-Na-catapleite, aeschnite, Y-REE-zirconolite, armstrongite, janhaugite, Ukrainian Shield, alkaline rocks.