

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.04.003>
УДК 549.618: 549.753.1: 548.734.3: 543.422.8: 552.331

О.Є. Гречановська, канд. геол. наук., старш. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: e.grechanovska@gmail.com; ResearcherID: AAC-5285-2020

І.М. Луньова, канд. геол. наук, наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: gerasimetsirina@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-4670-0216>

С.І. Курило, канд. геол. наук., наук. співроб.
Інститут наук про Землю Словацької академії наук
974 01, м. Банська-Бистриця, Словаччина, Думбієрська, 1
E-mail: kurylo.sergiy@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-4466-6851>

В.М. Бельський, канд. геол. наук., наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: belskiy_vm@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-7990-1386>

НОВІ ДАНІ З КРИСТАЛОХІМІЇ МЕТАМІКТНИХ МІНЕРАЛІВ ВЕЛИКОВІСКІВСЬКОГО МАСИВУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

За допомогою методів рентгенівського аналізу та електронно-зондового мікроаналізу досліджено структурні характеристики і склад метаміктних мінералів (аланіт, чевкініт, включення бритоліту в аланіті) з польвошпатових сієнітів Великовісківського масиву, що залягають серед гранітів Новоукраїнського масиву і розташовані на південній околиці Корсунь-Новомиргородського плутону. Вік цих утворень відповідає формуванню порід габро-сієнітової формації на Українському щиті — 1,7—1,8 млрд рр. За даними рентгенівського аналізу вихідних зразків чевкініту та аланіту спостерігається широке гало в області 16—28° 2 θ та в області найінтенсивніших рефлексів напівметаміктних аланіту та бритоліту, що вказує на метаміктний стан чевкініту і напівметаміктний — аланіту і бритоліту. Вміст радіоактивного торію, виявлений у структурі чевкініту (0,25—0,33 арфу), значно більший за його кількість у аланіті (0,024—0,033 арфу). Розрахунок параметрів елементарної комірки зразків чевкініту і аланіту показав, що після відпалу їхня структура зазнала істотних змін — спостерігається незначне спотворення елементарної комірки чевкініту — стискання параметра a та зростання параметрів b і c ; та аланіту — стискання параметра b і зростання параметра c у його структурі, що пов'язано з перерозподілом катіонів у ґратці та окисненням заліза $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в процесі їх нагріву. Це призвело до зниження стабільності структури аланіту та поступової її руйнації. Позичії А в структурі чевкініту та А2 в структурі аланіту заселені рідкісноземельними елементами церієвої групи, кількість ітрію незначна. Ізоморфні заміщення в структурі аланіту відбуваються за схемою: $A^2(REE)^{3+} + M^3M^{2+} \rightarrow A^2Ca^{2+} + M^3M^{3+}$, а в структурі чевкініту — $M^2Fe^{3+} + M^{3,4}Ti^{4+} \leftrightarrow M^2Fe^{2+} + M^{3,4}Nb^{5+}$. Слід вважати, що кількість Fe^{2+} позиціях М2 структури чевкініту та М3 структури аланіту значно перевищувала кількість Fe^{3+} , що призвело до послаблення зв'язків у ґратці, поступового її руйнування та часткової або повної метаміктизації. Включення бритоліту в аланіті за складом рідкісноземельних елементів належать до ітрієвого різновиду та, ймовірно, утворились значно пізніше за аланіт і чевкініт Великовісківського масиву. Аланіт і чевкініт утворились майже одночасно, на що вказують співвідношення їх зерен на BSE-знімках, а також склад REE у структурі цих мінералів.

Ключові слова: бритоліт, аланіт, чевкініт, метаміктний стан, рентгенівський аналіз, електронно-зондовий мікроаналіз, Великовісківський масив.

Цитування: Гречановська О.Є., Луньова І.М., Курило С.І., Бельський В.М. Нові дані з кристалохімії метаміктних мінералів Великовісківського масиву (Український щит). *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 4. С. 03—21. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.04.003>

Вступ. Метаміктні мінерали — кристалічні (у вихідному стані) утворення, що зазнали самоопромінення та частково або повністю втратили кристалічну структуру. Поняття "метаміктний стан" увів у літературу 1893 року В. Брьоггер [19, 20], який розділив усі аморфні речовини на колоїдні, склоподібні та метаміктні. Він вважав, що метаміктні мінерали спочатку утворились як кристалічні тіла і згодом аморфізувались у результаті гідратації, зберігши форму кристалів [9, 19, 20]. Пізніше А. Гамберг [24] першим припустив, що метаміктизація пов'язана із впливом α -випромінювання, що виникає в результаті радіоактивного розпаду урану і торію. Процес метаміктного розпаду залежить від низки таких факторів: іонізаційне випромінювання, α -частки, валентний стан, різноманітність катіонного складу, вплив зовнішнього середовища [10—12].

За даними інших дослідників [15, 21], процес метаміктизації обумовлений тільки двома основними причинами: переміщенням дочірніх ядер віддачі (енергія ~ 70 кеВ, довжина пробігу ~ 30 — 40 нм) та впливом альфа-часток (енергія ~ 5 МеВ, довжина пробігу ~ 10 — 20 мкм).

В. Гольдшмідт і Л. Томасен показали [22], що перехід мінералів у метаміктний стан відбувається не лише під дією α -випромінювання, важливу роль у цьому процесі відіграє тип хімічного зв'язку в кристалічній ґратці. Метаміктний перехід відбувається переважно в таких мінералах як силікати, танталати, ніобати і титаноніобати рідкісноземельних елементів.

За даними В. Хвостової [14], важливим фактором метаміктності рідкісноземельних мінералів групи епідоту (а, можливо, й основним) є слабкі іонні зв'язки у аланіті, які залежать від його хімічного складу. Значне збільшення вмісту Fe^{2+} , порівняно з кількістю Fe^{3+} у кристалічній ґратці аланіту, спричиняє ослаблення зв'язків у ґратці, що призводить до метаміктизації аланіту. Радіоактивні елементи, що входять до структури аланіту, є лише вторинним фактором, що призводить до його метаміктності. У випадку, коли вміст Fe^{3+} переважає, утворюється епідот, який завжди трапляється в кристалічному стані.

Подібних висновків дійшли також інші науковці, досліджуючи опромінений титаніт [25]. Вони показали, що непошкоджений титаніт звичайно не містить значної кількості Fe^{2+} . Процес його пошкодження під дією α -випромінювання супроводжується відновленням $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, що знаходиться в аперіодичних доменах. Ці домени включають набагато більше водню (у вигляді ОН-груп), ніж міститься у кристалічному титаніті, ймовірно, в результаті дифузії водню після пошкодження структури. На думку [25], найвірогідніше, що Fe^{2+} трапляється в пошкоджених ділянках структури і відновлення заліза із тривалентного у двовалентний стан є ознакою процесу розпаду.

Подібні висновки розділяють також Є. Соколова зі співавторами [32], пояснюючи причини часткової метаміктності зразків чевкініту-(Се).

Під час дослідження впливу іонного опромінення в сполуках з ABO_4 -структурою (ортофосфати та ортосилікати) та структурою фторапатиту і рідкісноземельного апатиту запропоновано моделі їх аморфізації (метаміктизації) [2, 3, 29, 34, 35]. Показано, що фосфати та ортофосфати залишаються кристалічними попри надзвичайно високі дози опромінення (через високу швидкість термічного відновлення). Вони легше перекристалізуються та менш сприйнятливі до радіаційного пошкодження ніж їх силікатні аналоги [35]. Встановлено, що великий вплив на радіаційну стійкість мінералів має ступінь іонності-ковалентності хімічних зв'язків [2, 3, 34]. PO_4 -тетраедри у фосфатах (структура монациту, апатиту) завдяки подвійному $P=O$ зв'язку полімеризуються слабше, ніж SiO_4 -тетраедри в аморфних ортосилікатах. Унаслідок цього більша частина зв'язків, необхідних для відновлення структури в аморфних ортосилікатах, руйнується, а жорсткі блоки у фосфатах та ортофосфатах у ході перекристалізації легко перебудовуються [2, 3, 34, 35]. Ортосилікати аморфізуються за вищих значень температури, ніж фосфати та ортофосфати, що вказує на принципову різницю під час їх аморфізації та у кінетиці перекристалізації. Різниця в енергіях активації природних апатитів та бритолітів пояснюється принциповою від-

мінністю в їхньому складі фторфосфатної та оксисилікатної систем. У процесах термічного відновлення в природних фторапатитах енергія активації змінюється від 0,57 до 0,71 еВ, а в рідкісноземельних апатитах (бритолітах) становить 1,3 еВ [35]. Тільки природні рідкісноземельні апатити, що містять кремнезем, схильні до аморфізації протягом геологічних періодів часу [35].

Результати моделювання методом молекулярної динаміки (програма *MD DL_POLY*) з енергією іона віддачі α -розпаду 70—90 кеВ показали: радіаційні пошкодження, що виникають у мінералах, призводять до одночасного накопичення точкових дефектів та аморфних областей, у яких відсутній далекий порядок [2, 3, 34]. За високих доз пошкодження аморфні області перекриваються, що призводить до збільшення розмірів пошкодженої області. Відбувається розширення елементарної комірки, яке пов'язано з наявністю ушкоджених ділянок у структурі і досягає 18 % за високої дози опромінення [34].

Об'єктом дослідження є фаяліт-геденбергітові сієніти Великовисківського масиву, розташованого на південній околиці Корсунь-Новомиргородського плутону, які залягають серед гранітів Новоукраїнського масиву [6, 8]. Вік цих утворень очевидно вписується у рамки часового формування порід габро-сієнітової формації на Українському щиті — 1,7—1,8 млрд рр. [7]. За тектурно-структурними особливостями і мінеральним складом виділяють такі фаціальні різновиди сієнітів: 1) дрібнозернисті (вважаються ендоконтактними різко охолодженими утвореннями); 2) середньозернисті (переважають); 3) мезократові (10—15 % темноколірних мінералів, зрідка 20—30 %); 4) лейко- і меланократові (у підпорядкованій кількості) [6]. За вмістом лугів сієніти належать до нормального ряду.

Характерною особливістю фаяліт-геденбергітових сієнітів є максимально залізистий склад меланократових породоутворювальних мінералів, підвищений вміст Zr, Nb та REE. Мінеральний склад сієнітів досить простий. Майже всі різновиди мають у своєму складі кварц (5—10 %, у лейкократових — до 20 %) і плагіоклаз (альбіт-олігоклаз до

10 %). Головним лужним польовим шпатом є ортоклаз-мікропертит ($2t_1 = 0,76—0,88$), трапляються анортоклаз-мікропертит ($2t_1 = 0,75—0,92$; $\Delta p = 0,75—0,85$), проміжний мікроклін-мікропертит ($2t_1 = 0,8—0,87$; $\Delta p = 0,6—0,8$) і, частково, високий мікроклін ($2t_1 = 0,93—0,98$; $\Delta p = 0,9—0,95$), рідше санідин-мікропертит ($2t_1 = 0,61$). Серед фемічних мінералів домінують фаяліт і геденбергіт. Місцями до породоутворювальних приєднується амфібол з явними ознаками пізнішої кристалізації і навіть заміщення раніше утвореного піроксену.

Характерні акцесорні мінерали сієнітів — циркон, ільменіт, апатит, аланіт-(Ce), бритоліт, чевкініт-(Ce), сульфід. Рідше трапляються флюорит, REE-карбонат, молібденіт. З акцесорних мінералів найпоширеніший циркон. Головні рудні мінерали сієнітів (циркон, бритоліт, аланіт, чевкініт) здебільшого представлені метаміктними та напівметаміктними різновидами [1, 4]. Причому чевкініт домінує, порівняно з аланітом і бритолітом, місцями навіть із цирконом. Чевкініт завжди ізотропний: поодинокі зерна, включення в аланіті та бритоліті, зональні утворення розміром до півміліметра з облямівкою бритоліту. Бритоліт і аланіт також переважно ізотропні, хоча аланіт зрідка проявляє слабкий плеохроїзм та незначне двозаломлення. Циркон здебільшого частково метаміктний, але трапляються й зразки з високою кристалічністю. Досить часто напівметаміктний циркон має вигляд включень у кристалах флюориту з меланосієнітів.

У сієнітах масиву циркон, бритоліт, аланіт і чевкініт перебувають у тісній асоціації. Місцями до них приєднуються ільменіт і апатит, зрідка — флюорит, карбонати REE. Ці мінерали утворюють стійку асоціацію силікатів Zr і REE з фторидами, фосфатами і карбонатами Ca і REE. Вони тяжіють до скупчень феровмісних силікатів — фаяліту, геденбергіту, гастингситу, а також розміщуються всередині мінералів як включення [1].

Великовисківський сієнітовий масив належить до магматичних гіперсольвусних утворень, що сформувались за досить високої температури, але в умовах "сухої" системи і відносно низького тиску флюїду. Лейкократовий склад фаяліт-геденбергітових сіє-

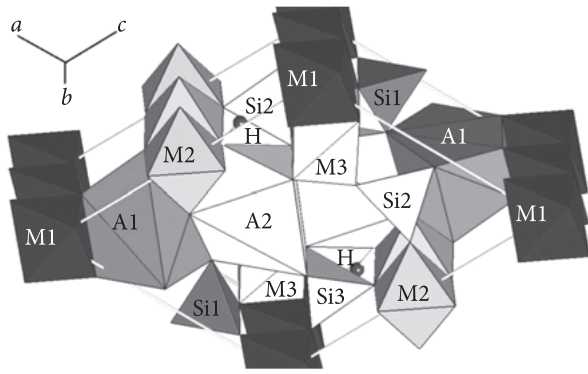


Рис. 1. Елементарна комірка структури аланіту. Si1, Si2, Si3 — тетраедри; M1, M2, M3 — октаедричні позиції; A1 і A2 — поліедри, заселені Ca і REE; H — атоми водню [18]

Fig. 1. The unit cell of allanite structure. Si1, Si2, Si3 — tetrahedrons; M1, M2, M3 — octahedron sites; A1 and A2 polyhedra settled by Ca and REE; H — hydrogen atoms [18]

нітів, підвищений вміст лугів і екстремально залізистий склад фемічних мінералів указують на їх кристалізацію із залишкового розплаву, що сформувався в процесі еволюції Корсунь-Новомиргородського плутону у напрямі сієнітового тренду диференціації магматичного розплаву. Диференціація відбувалась за фенеровською схемою зі збільшенням частки ферокомпонентів [7]. Наявність плагіоклазу, домінування ільменіту над магнетитом, обмежене утворення інших залізистих мінералів вказують на нижчий ступінь диференціації залишкового розплаву, порівняно з таким в Азовському і Яструбецькому масивах. Сієнітовий розплав кристалізувався на значній глибині за низької фугитивності кисню на тлі локальної гетерогенізації розплаву внаслідок ліквідації.

Мета роботи — виконати повніше дослідження кристалохімії метаміктних мінералів Великовисківського масиву; визначити їхні структурні параметри за допомогою методу рентгенівської дифрактометрії, а також хімічний склад цих мінералів.

Методи дослідження. Рентгенодифракційний аналіз. Досліджено монофракції оптично ізотропних зерен темно-коричневого (аланіт) та темно-вишневого (чевкінит) кольору, відібраних з проб 201/858 та 206/840 з фаяліт-геденбергітових сієнітів Великовисківського масиву, які методом рентгенівського аналізу діагностовано як аланіт та

чевкінит відповідно [4]. Для реконструкції радіаційно пошкодженої кристалічної структури та її відновлення зразки відпалено у муфельній печі СНОЛ до температури 1050 °С протягом 6 год.

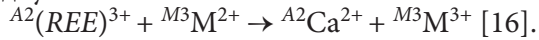
Діагностику фазового складу метаміктних мінералів і фазоутворення після відпалювання здійснили на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (на мідному випромінюванні: $\lambda_{CuK\alpha} = 0,154178$ нм) з кроком сканування — 0,05 град/с в інтервалі кутів 10—65° 2 θ . Результати діагностики порівнювали з еталонними взірцями банку даних PCPDFWIN (PDF-2) Міжнародного центру з дифракційних даних (ICDD) 2003 р. [37]. Розрахунок параметрів елементарної комірки відпалених метаміктних мінералів виконано методом найменших квадратів із використанням програми X-RAY.

Електронно-зондовий мікроаналіз. Для дослідження складу вихідних та одноразово відпалених зразків аланіту і чевкініту з їх монофракцій відбирали зерна приблизно однакового розміру. Попередньо відшліфовану і добре відполіровану поверхню зразків із запресованими в смолу відібраними зернами напилювали вуглецем. Заміри виконано у п'яти точках кожного зерна. Хімічний склад вихідних і прожарених зразків (пр. 201/858) досліджено на приладі JEOL JXA 8530F (field emission) в Інституті наук про Землю Словацької АН, м. Банська-Бистриця, режим вимірювань: прискорювальна напруга — 15 кеВ, сила струму — 20 нА, діаметр зонда — 3—5 мкм; та рентгенівському хвильовому мікроаналізаторі JXA-733 в лабораторії електронно-зондового мікроаналізу Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України, режим вимірювань: прискорювальна напруга — 20 кВ, сила струму — 20 А, діаметр зонда — 1 мкм (пр. 206/840).

Результати досліджень та їх обговорення. Загальна кристалохімія метаміктних мінералів. Аланіт — рідкісноземельний аналог епідоту, що має формулу $(Ca, Ce, La, Nd)_2(Fe^{2+}, Fe^{3+})(Al, Fe^{3+})_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$, пр. гр. C2/m. У структурі аланіту атоми Ca розміщені в позиції A1, а REE — в позиції A2 (рис. 1).

Дві октаедричні позиції M1 та M3 зайняті атомами Al^{3+} і Fe^{3+} та Al^{3+} і Fe^{2+} відповідно. В позицію M3 також можуть входити Mg і

Mn^{2+} , але домінує серед двовалентних катіонів Fe^{2+} [18]. Зі збільшенням вмісту Mn^{2+} може знаходитись також і в позиції A1. Порівняно зі структурою епідоту, де позиції A2 заняті виключно Ca, в аланіті частина або увесь Ca заміщується на атоми REE, що спричиняє нестехіометрію його складу. Гетеровалентне заміщення в структурі аланіту відбувається за такою схемою:

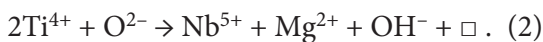
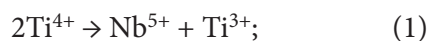


Зростання вмісту REE в структурі аланіту спричиняє поступове спотворення M-октаєдрів та A-полієдрів, що, в свою чергу, призводить до спотворення тетраєдрів Si1, Si2, Si3 [26] і зменшує стабільність його структури.

Чевкініт — моноклінний ортосилкат REE-Ti-Fe, формула якого $A_4BC_2D_2Si_4O_{22}$, де A — REE, Ca, Sr, Th; B — Fe^{2+} ; C — Ti, Al, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn, Mg, Zr, Nb; D — Ti [17, 23, 27]. Пр. гр. C2/m ($P2_1/a$).

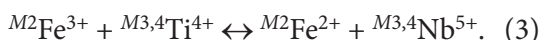
Структура чевкініту складається з шарів октаєдрів (рис. 2) (M2, M3 і M4), витягнутих паралельно осі b і з'єднаних між собою двома групами тетраєдрів Si_2O_7 і октаєдром M1 [28]. Позиція M1 є найбільшою серед октаєдричних позицій M1—M4 і найбільш спотвореною. Вона зайнята переважно Fe^{2+} з незначною кількістю Mn^{2+} , а позиції M2, M3 і M4 — Ti, Fe^{3+} і Nb. Дві A-позиції зайняті в основному REE та незначною кількістю Ca і Th. Шари октаєдрів з'єднуються через групи $[Si_2O_7]$, утворюючи каркас з двома проміжними A-позиціями, в яких Се домінує.

У роботі [33] показано, що після відпаду чевкініту-(Nb) за $T = 750^\circ C$ відбувається структурна трансформація пр. гр. C2/m \rightarrow $P2_1/a$, що пов'язано з перерозподілом деяких легких катіонів, переважно Mg^{2+} . Було запропоновано новий механізм заміщення Ti^{4+} в позиції D:



У структурі чевкініту ніобій розподілений між центрами C і D [33].

Гетеровалентне заміщення в структурі чевкініту відбувається за такою схемою:



Бритоліт — $(Ca_{10-x}REE_x)[P_{6-x}Si_xO_{24}](F,OH)_2$, структурний аналог апатиту. Пр. гр. $P6_3/m$,

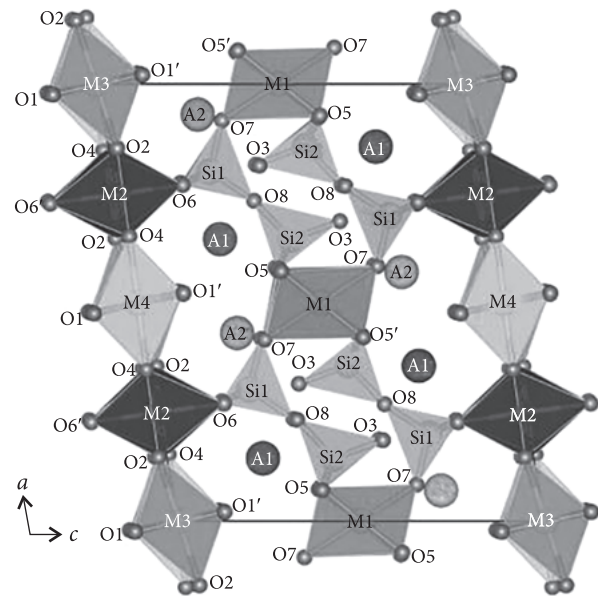


Рис. 2. Проекція структури чевкініту паралельно [010] (мис Ашізурі, Японія) [28]

Fig. 2. Crystal structure of chevkinite from the Cape Ashizuri projected along [010] [28]

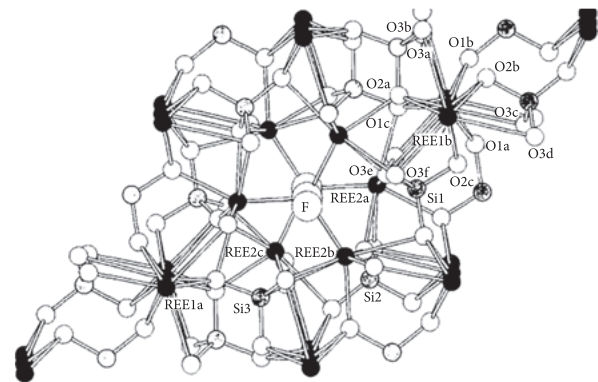
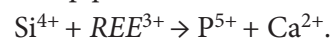


Рис. 3. Проекція структури бритоліту (пр. гр. $P2_1$), нахилена під кутом 10° до [001] [30]

Fig. 3. Atomic arrangement of $P2_1$ britholite tilted 10° from [001] [30]

параметри елементарної комірки: $a = 0,940$ — $0,97$ нм, $c = 0,67$ — $0,7$ нм. Склад природного мінералу визначається переважно гетеровалентним ізоморфізмом за схемою:



Дві позиції атомів кальцію Ca1 і Ca2 в структурі апатиту з координацією $[6O + 3O]$ і $[6O + F]$ можуть бути частково заповнені атомами металів $M = Na, Sr, Mn, B, REE, Y, U, Th$, утворюючи позиції M1 і M2 з такою ж координацією — (9) і (7), відповідно, в структурі бритоліту (рис. 3). Великі одно-

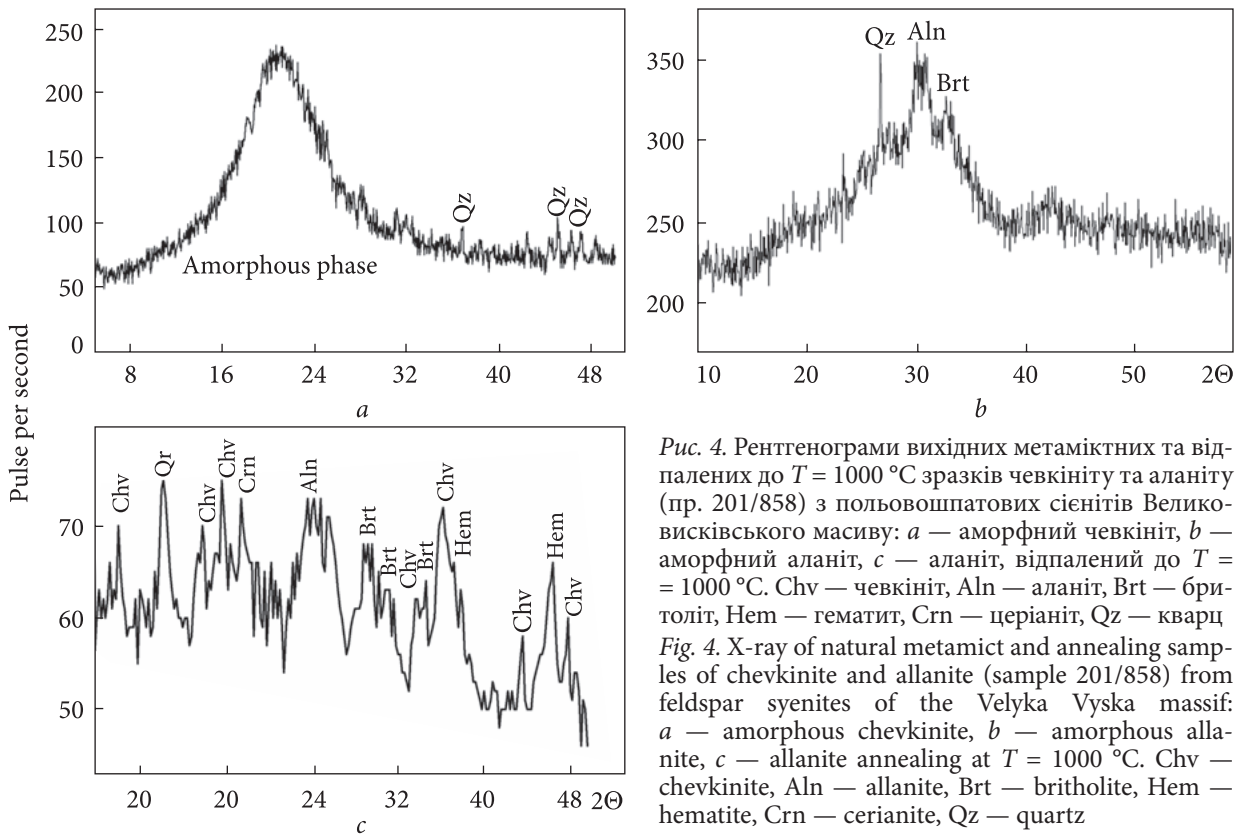


Рис. 4. Рентгенограми вихідних метаміктних та відпалених до $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ зразків чевкініту та аланіту (пр. 201/858) з польовошпатових сієнітів Великописківського масиву: *a* — аморфний чевкініт, *b* — аморфний аланіт, *c* — аланіт, відпалений до $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Chv — чевкініт, Aln — аланіт, Brt — бритолїт, Hem — гематит, Crn — церіаніт, Qz — кварц

Таблиця 1. Параметри елементарної комірки відпалених метаміктних мінералів ($T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$) Великописківського масиву

Table 1. Unit cell parameters of annealing metamict minerals ($T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$) from Velyka Vyska syenite massif

Номер з/п	Номер зразка	Мінерал	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	β (°)	<i>V</i> , нм ³	Примітка
1	201/858	Аланіт	0,894(5)	0,556(6)	1,038(2)	115,22	0,4665	Аланіт коричн.
2		Чевкініт	1,328(11)	0,5797(4)	1,114(4)	100,76	0,8422	кольору, прогр.
3		Бритолїт	0,953(1)	—	0,6954(1)	—	0,5469	за $T = 960\text{ }^\circ\text{C}$
4	Еталон*	Аланіт-(Ce)	0,8927	0,5761	1,015	114,77	0,4739	Карт. № 71-2388
5		Чевкініт-(Ce)	1,339	0,5745	1,1086	100,65	0,8384	Карт. № 42-1294
6		Бритолїт-(Ce)	0,948	—	0,696	—	0,5417	Карт. № 17-0724

двовалентні катіони розміщуються в позиціях *M1*, три- і чотиривалентні — в позиціях *M2*. За повного заміщення $\text{Ca} \rightarrow \text{REE}$ утворюється катіон-дефіцитна структура, навіть у разі заміщення $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ як, наприклад, у синтетичних фазах $(\text{REE})_{4,67}[\text{SiO}_4]_{13}\text{O}$ [13].

У бритолїті, аналогічно апатиту, атоми фтору розміщуються в каналах структури, утворених атомами *M2* [31]. Висока концентрація *REE* в структурі бритолїту змінює гексагональну симетрію $\text{P6}_3/\text{m}$ на моноклінну P2_1 [31]. Деформація елементарної комірки не є значною. Відомі ізоморфні заміщення:

$\text{REE}^{3+} + \text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ — за умов високої активності *Na*; $\text{Th}^{4+} + 2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{P}^{5+}$ — за 12 % ThO_2 .

Рентгенівський аналіз. На рентгенограмі вихідних зразків чевкініту (рис. 4, *a*) та аланіту (рис. 4, *b*) спостерігається широке гало в області $16\text{--}28^\circ 2\theta$ (рис. 4, *a*) та в області найінтенсивніших рефлексів напівметаміктних аланіту та бритолїту (рис. 4, *b*), а також слабкі лінії кварцу на обох рентгенограмах [4], що вказує на те, що чевкініт перебуває у метаміктному стані, а аланіт і бритолїт — частково метаміктному. Після термічної обробки за $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограмі алані-

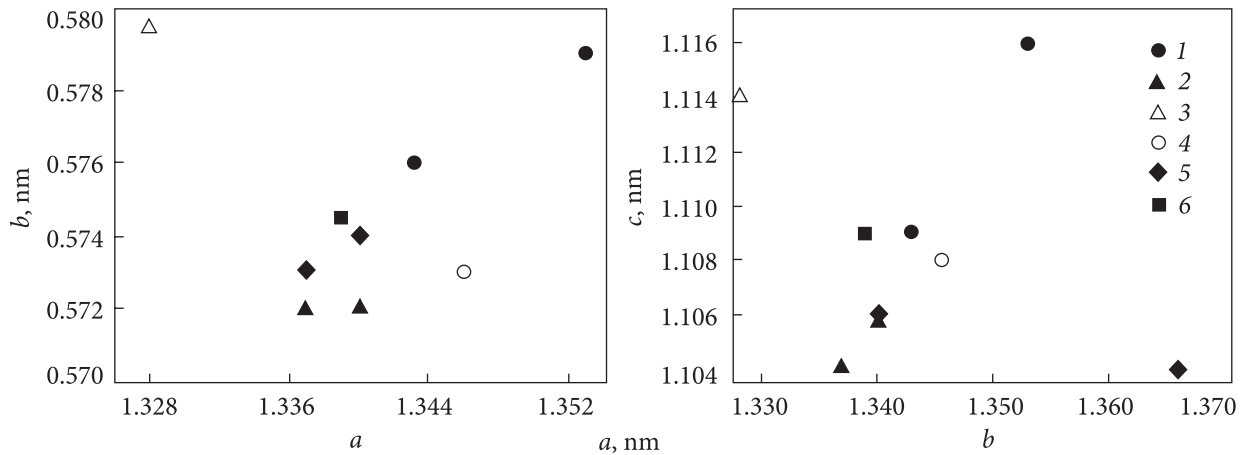


Рис. 5. Діаграми залежностей параметрів елементарної комірки: a від b (а) та a від c (б) в зразках чевкініту: 1 — частково метаміктний та 2 — відпалені зразки чевкініту (Монголія) [32]; 3 — відпалений зразок чевкініту з польвошпатових сієнітів Великовисківського масиву; 4 — неметаміктний зразок чевкініту з лужних егіринових гранітів (Міанінг, провінція Сичуань, Китай) [36]; 5 — неметаміктні зразки чевкінітів (мис Ашізурі, Японія; долина Тангір, Пакистан) [28]; 6 — еталонний зразок чевкініту (карт. № 42-1294, PCPDFWIN, 2003)

Fig. 5. Dependence diagrams of unit cell parameters: a from b (a) and a from c (b) in chevkinite samples: 1 — partially metamict and 2 — annealed samples of chevkinite (Mongolia) [13]; 3 — an annealed sample of chevkinite from feldspar syenites of the Velyka Vyska massif; 4 — non-metamict chevkinite sample from the aegirine-alkali granites (Mianning, Sichuan Province, China) [36]; 5 — non-metamict chevkinite samples (Cape Ashizuri, Japan; Tangir Valley, Pakistan) [28]; 6 — reference sample of chevkinite (No. 42-1294, PCPDFWIN, 2003)

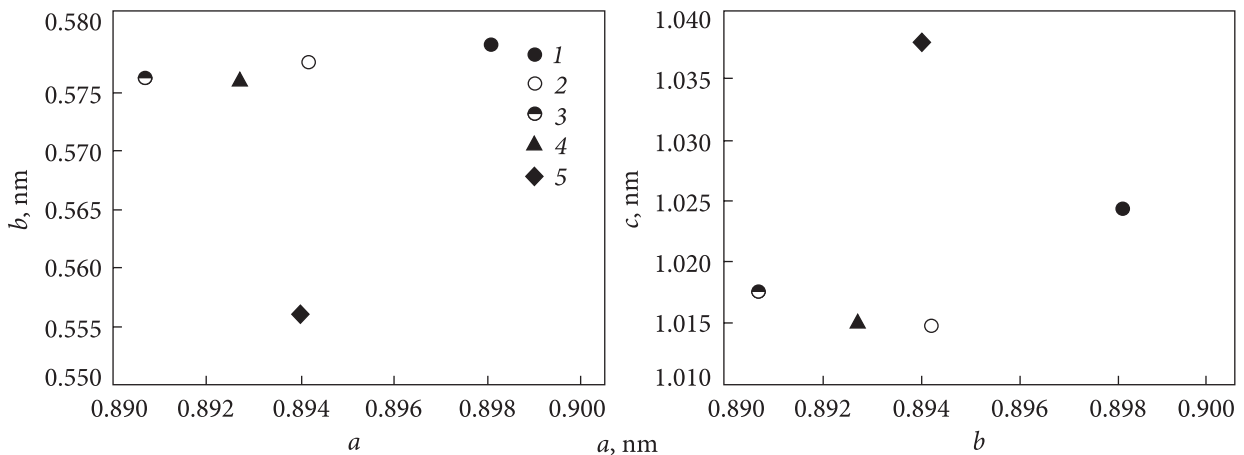


Рис. 6. Діаграми залежностей параметрів a від b (а) та a від c (б) в зразках аланіту. Кристалічний аланіт: 1 — св. 6, Азовське Zr-REE родовище; 2 — allanite-1; 3 — allanite-2, Анадольський рудопрояв; 4 — еталонний зразок аланіту (карт. № 71-2188, PCPDFWIN, 2003); метаміктний аланіт: 5 — відпалений зразок аланіту з польвошпатових сієнітів Великовисківського масиву

Fig. 6. Diagrams of dependences of parameters a on b (a) and a on c (b) in allanite samples. Crystalline allanite: 1 — bore No. 6, Azov Zr-REE deposit; 2 — allanite-1 and 3 — allanite-2 from Anadole ore deposit; 4 — reference for allanite (map № 71-2188, PCPDFWIN, 2003); metamict allanite: 5 — an annealed sample of allanite from feldspar syenites of the Velyka Vyska massif

ту (рис. 4, с) фіксуються вузькі інтенсивні рефлекси чевкініту, аланіту і бритоїту та новоутворені фази — церіаніт і гематит — продукти зміни аланіту після часткового розпаду його структури [5].

Аланіт діагностовано за найінтенсивнішим рефлексом ($d = 2,92 \text{ \AA}$), який має значне уширення, що вказує на дефектність структури мінералу і часткову її руйнацію (рис. 4, с). Чевкініт має вузькі інтенсивні рефлекси з

Таблиця 2. Результати електронно-зондового мікроаналізу природних метаміктних мінералів родовища
 Table 2. Results of electron-probe microanalysis of natural metamict minerals from the Velyka Vyska deposit, wt %

Компонент	201/858				201/858					206/840	
	вишневий (чевкінит)				коричневий (аланіт)					Зер. 1	Зер. 2
	Chv-1	Chv-2	Aln-1	Aln-2	Aln-3	Aln-4	Brт-1	Chv-6	Chv-7	Aln-1	Aln-2
SiO ₂	19,15	19,38	31,39	25,73	31,01	30,87	21,03	18,34	20,05	31,33	30,82
Al ₂ O ₃	0,45	0,53	12,07	6,35	11,22	11,1	0	0,35	0,81	15,9	14,96
TiO ₂	13,97	15,26	2,01	6,94	2,38	2,72	0,1	17,50	16,6	2,22	2,71
FeO	11,23	11,8	18,4	15,64	18,63	18,58	0,58	10,46	8,54	16,44	17,04
MnO	0,18	0,1	0,19	0,23	0,22	0,17	0,15	0,09	0,11	0,57	0,39
MgO	—	—	0,02	—	0,02	0,03	—	—	0,01	1,84	1,21
CaO	2,27	3,56	10,48	6,85	9,87	10,0	14,59	2,81	2,07	8,76	9,48
Na ₂ O	0,01	—	0,02	0,01	0,03	—	0,01	—	—	0,55	—
P ₂ O ₅	—	—	0,03	—	—	—	0,21	1,73	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	0,08	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—
V ₂ O ₃	—	0,04	0,01	—	0,04	0,03	—	0,1	0,05	—	—
BaO	0,27	0,16	—	—	0,06	0,34	—	—	0,35	—	—
SrO	0,10	0,04	0,15	0,02	0,07	0,21	—	0,02	0,05	—	—
PbO	0,16	0,15	0,1	0,01	0,09	0,09	0,31	0,11	0,22	—	—
Nb ₂ O ₅	4,09	4,18	—	2,14	0,01	—	—	2,28	2,37	1,07	0,92
ThO ₂	2,02	1,42	0,99	1,13	0,74	0,54	3,83	2,64	3,43	0,37	1,87
UO ₂	0,08	0,08	—	—	—	—	0,24	0,06	0,04	—	—
Y ₂ O ₃	0,12	0,3	0,10	0,24	0,08	0,15	7,56	0,02	0,43	0,14	0,26
La ₂ O ₃	13,41	11,76	6,12	10,61	7,15	6,95	5,42	12,92	10,2	6,54	6,98
Ce ₂ O ₃	22,75	20,89	12,27	16,75	12,99	12,3	17,28	22,95	22,10	15,22	14,01
Nd ₂ O ₃	6,44	6,75	3,59	4,7	3,71	4,1	13,56	6,43	8,2	—	—
Pr ₂ O ₃	1,99	1,92	1,22	1,62	1,07	1,07	2,56	1,94	2,37	—	—
Eu ₂ O ₃	0,06	0,11	—	0,11	0,01	0,15	—	0,08	0,12	—	—
Sm ₂ O ₃	0,36	0,49	0,44	0,13	0,23	0,21	2,81	0,22	0,85	—	—
Tb ₂ O ₃	—	0,08	—	0,03	0,07	—	0,16	0,05	0,05	—	—
Gd ₂ O ₃	0,30	0,32	0,2	0,28	—	0,08	2,97	0,02	0,1	—	—
Er ₂ O ₃	0,13	0,06	0,1	—	0,16	0,19	0,78	0,14	—	—	—
Dy ₂ O ₃	0,08	0,22	—	0,14	0,13	0,07	2,06	0,14	—	—	—
Yb ₂ O ₃	0,07	0,1	0,07	0,07	—	0,02	0,37	—	0,04	—	—
F	0,28	0,18	0,07	0,26	—	—	1,89	0,3	0,54	—	—
Σ	99,97	100	100,01	99,99	99,99	100,01	100	100,01	99,72	100,95	100,66
ΣREE ₂ O ₃	45,73	43,0	24,11	34,99	25,61	25,29	55,54	44,9	44,46	21,76	20,99
ΣLREE ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,9	21,25
<i>Кристалохімічні коефіцієнти, арfu</i>											
Si ⁴⁺	3,97	3,95	3,01	2,81	3,01	3,0	2,72	3,81	4,19	3,13	3,09
Al ³⁺	0,11	0,13	1,36	0,82	1,29	1,27	—	0,09	0,2	1,61	1,56
Ti ⁴⁺	2,18	2,34	0,14	0,57	0,17	0,2	0,01	2,73	2,61	0,14	0,18
Fe ²⁺	1,94	2,01	1,48	1,43	1,51	1,51	0,06	1,82	1,49	1,18	1,26
Mg ²⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,24	0,16
Mn ²⁺	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03
Ca ²⁺	0,50	0,78	1,08	0,8	1,03	1,04	2,02	0,63	0,46	0,81	0,9
P ⁵⁺	—	—	—	—	—	—	0,19	—	—	—	—
Cr ³⁺	—	0,01	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—
Na ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	—

Велика Віска, мас. %

206/840												
Зер. 3	Зер. 4		Зер. 5	Зер. 6	Зер. 7	Зер. 8				Зер. 9		
Aln-3	Chv-1	Chv-2	Chv-3	Hed	Aln-4	Aln-5	Thr	Aln-6	Aln-7	Aln-8	Chv-4	
35,38	20,55	22,35	16,89	45,9	30,68	36,78	15,05	34,92	34,53	34,34	21,66	
15,71	1,6	1,71	1,2	1,2	10,85	15,78	4,58	15,96	15,21	13,5	2,24	
1,81	17,35	17,48	15,34	—	2,34	2,27	0,11	1,74	2,27	2,24	16,84	
14,94	9,81	9,67	11,3	29,23	20,06	13,33	7,34	13,78	14,33	15,82	9,94	
0,32	0,72	0,52	0,4	0,84	0,83	0,48	0,11	0,38	0,5	0,23	0,59	
1,78	0,66	0,95	0,19	0,81	0,47	1,69	1,09	1,76	2,23	0,96	1,09	
7,59	2,91	2,83	2,76	18,2	9,73	7,25	6,69	7,68	7,19	7,99	3,08	
1,52	—	—	—	—	—	2,53	0,47	1,85	1,87	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1,2	3,76	3,81	3,71	0,41	0,23	1,32	1,38	1,29	1,17	0,44	2,71	
0,22	2,75	2,3	1,91	0,44	1,0	0,3	55,32	1,12	0,92	1,55	2,29	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,52	0,23	0,49	0,08	—	0,27	0,11	0,27	0,04	0,37	0,36	0,33	
6,26	12,82	12,13	11,48	0,37	7,17	5,75	2,98	6,76	6,5	7,33	12,75	
12,74	26,85	25,75	24,45	—	16,38	12,38	5,78	12,75	12,92	15,13	27,45	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
100	100	100	89,72	97,39	100	100	101,17	100	96,64	100	100,96	
19,0	39,67	37,88	35,93	0,37	23,55	18,13	8,76	19,51	19,42	22,46	40,2	
19,52	39,9	38,37	36,01	0,37	23,82	18,24	9,03	19,55	19,79	22,82	40,53	

Кристалохімічні коефіцієнти, арфі

3,2	4,05	4,31	3,74	1,93	2,95	3,22	0,62	3,12	3,09	3,24	4,15
1,68	0,37	0,39	0,31	0,06	1,23	1,63	0,22	1,68	1,6	1,5	0,50
0,12	2,57	2,53	2,56	—	0,17	0,15	—	0,12	0,15	0,16	2,42
1,13	1,61	1,56	2,09	1,03	1,61	0,98	0,25	1,03	1,07	1,25	1,59
0,24	0,19	0,27	0,06	0,05	0,07	0,22	0,07	0,23	0,3	0,14	0,31
0,02	0,12	0,08	0,07	0,03	0,07	0,04	—	0,03	0,04	0,02	0,1
0,74	0,61	0,58	0,65	0,91	1,0	0,68	0,29	0,73	0,69	0,81	0,63
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,27	—	—	—	—	—	0,43	0,04	0,32	0,32	—	—

Компонент	201/858				201/858					206/840	
	вишневий (чевкініт)				коричневий (аланіт)					Зер. 1	Зер. 2
	Chv-1	Chv-2	Aln-1	Aln-2	Aln-3	Aln-4	Brт-1	Chv-6	Chv-7	Aln-1	Aln-2
V ³⁺	—	0,01	—	—	—	—	—	0,02	0,01	—	—
Ba ²⁺	0,02	0,01	—	—	—	0,01	—	—	0,03	—	—
Sr ²⁺	0,01	0,01	0,01	—	—	0,01	—	—	0,01	—	—
Pb ²⁺	0,01	0,01	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	—	—
Nb ⁵⁺	0,38	0,39	—	0,11	—	—	—	0,21	0,22	0,04	0,04
Th ⁴⁺	0,19	0,13	0,04	0,06	0,03	0,02	0,22	0,25	0,33	0,01	0,07
U ⁴⁺	—	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—
Y ³⁺	0,01	0,03	0,01	0,01	—	0,01	0,52	—	0,05	0,01	0,01
La ³⁺	1,02	0,88	0,22	0,43	0,26	0,25	0,26	0,99	0,79	0,21	0,23
Ce ³⁺	1,72	1,56	0,43	0,67	0,46	0,44	0,82	1,75	1,69	0,48	0,45
Nd ³⁺	0,48	0,49	0,12	0,18	0,13	0,14	0,62	0,48	0,61	—	—
Pr ³⁺	0,15	0,14	0,04	0,06	0,04	0,04	0,12	0,15	0,18	—	—
Eu ³⁺	—	0,01	—	—	—	0,01	—	0,01	0,01	—	—
Sm ³⁺	0,03	0,03	0,01	—	0,01	0,01	0,12	0,02	0,06	—	—
Dy ³⁺	0,01	0,01	—	0,01	—	—	0,09	0,01	—	—	—
Tb ³⁺	0,01	—	—	—	0,01	0,01	0,03	0,01	—	—	—
Gd ³⁺	0,02	0,02	0,01	0,01	—	—	0,13	—	0,01	—	—
Er ³⁺	0,01	—	—	—	0,01	0,01	0,03	0,01	—	—	—
Yb ³⁺	—	0,01	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—
F	0,18	0,12	0,02	0,09	—	—	0,77	0,19	0,36	—	—
$\Sigma LREE$	3,41	3,12	0,83	1,35	0,89	0,88	1,95	3,38	3,36	0,69	0,68
$\Sigma HREE + Y$	0,05	0,08	0,02	0,03	0,01	0,02	0,79	0,02	0,06	0,69	0,69
дефіцит заряду	0,55	0,56	0,39	-0,485	0,49	0,4	0,013	0,069	0,84	0,11	0,155

незначним уширенням, що свідчить про його кристалічність (рис. 4, с).

Розраховані параметри елементарної комірки аланіту, чевкініту і бритоїту наведено в табл. 1.

На діаграми залежності параметрів елементарної комірки (ПЕК) зразка чевкініту з родовища Велика Виска було нанесено дані структурних параметрів природних неметаміктних і частково метаміктних зразків чевкініту з різних родовищ після їх відпалу. Для неметаміктних і частково метаміктних зразків чевкініту спостерігається пряма залежність параметрів *a* від *b* (рис. 5, а) та *a* від *c* (рис. 5, б). Для відпаленого зразка чевкініту з родовища Велика Виска відбувається стискання параметра *a* та зростання параметрів *b* і *c*. Таке незначне спотворення елементарної комірки пов'язано з перерозподілом ка-

тійонів у ґратці з окисненням заліза Fe²⁺ (*r_i* = 0,078 нм) → Fe³⁺ (*r_i* = 0,062 нм) в процесі їх нагріву, що призводить до стискання октаедричних позицій M2—M3 в структурі чевкініту та спотворення октаедрів M1 (рис. 2).

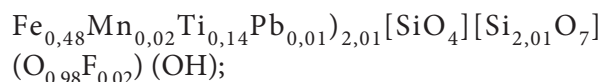
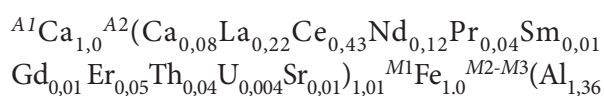
На діаграмі (рис. 6) залежності ПЕК *a* від *b* (рис. 6, а) та *a* від *c* (рис. 6, б) у структурі аланіту після відпалення за температури *T* = 1000 °С відбувається стискання параметра *b*, що пов'язано з окисненням заліза Fe²⁺ → Fe³⁺ у процесі його нагріву, і призводить до зниження стабільності структури аланіту та поступової її руйнації. Одночасно зростає параметр *c*. Повне окиснення заліза в структурі аланіту є результатом її депротонізації, що відбувається за схемою: M³Fe²⁺ + ^{O10}OH⁻ → M³Fe³⁺ + ^{O10}O²⁻ + ½ H₂ [16]. Для порівняння на діаграмі наведено ПЕК природних зразків аланіту з Азовського Zr-REE

206/840												
Зер. 3	Зер. 4		Зер. 5	Зер. 6	Зер. 7	Зер. 8				Зер. 9		
Aln-3	Chv-1	Chv-2	Chv-3	Hed	Aln-4	Aln-5	Thr	Aln-6	Aln-7	Aln-8	Chv-4	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,05	0,33	0,33	0,37	0,01	0,01	0,05	0,03	0,05	0,05	0,02	0,23	
0,01	0,25	0,20	0,19	0,01	0,04	0,01	1,03	0,04	0,04	0,07	0,2	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,02	0,02	0,05	0,01	—	0,01	0,01	0,01	—	0,02	—	0,03	
0,21	0,93	0,86	0,94	0,01	0,25	0,19	0,04	0,22	0,21	0,25	0,9	
0,42	1,93	1,82	1,98	—	0,58	0,39	0,09	0,42	0,42	0,52	1,92	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,63	2,86	2,68	2,92	0,01	0,83	0,58	0,13	0,64	0,64	0,78	2,82	
0,66	2,89	2,73	2,93	0,01	0,84	0,58	0,14	0,64	0,65	0,78	2,86	
0,098	0,002	-0,197	0,672	0,02	0,553	0,31	1,07	0,28	0,43	0,259	0,38	

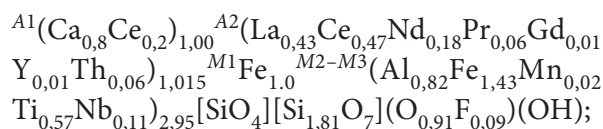
родовища та Анадольського рудопроаяву. На діаграмі показано пряму залежність ПЕК a від b та a від c .

Електронно-зондовий мікроаналіз. Досліджено хімічний склад вихідних зразків метаміктного чевкініту та напівметаміктних аланіту і бритоліту (проби 201/858 та 206/840 відповідно) з польовошпатових сієнітів Великовисківського масиву, а також їхній склад після відпалу за $T = 1000$ °С. Результати електронно-зондового мікроаналізу наведено в табл. 2, 3. Розрахунок кристалохімічних коефіцієнтів чевкініту виконано на 13 катіонів (22 атоми кисню), аланіту — 12 атомів кисню, а бритоліту — 12,5 атомів кисню.

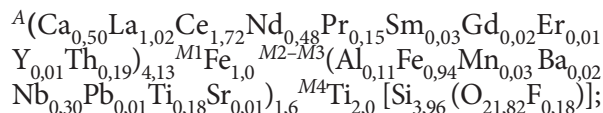
Aln-1:



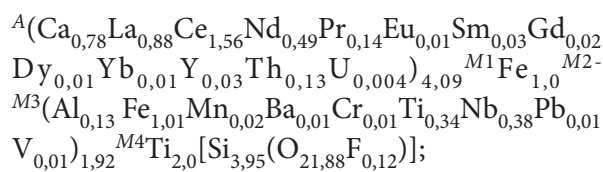
Aln-2:



Chv-1:



Chv-2:



Таблиця 3. Результати електронно-зондового мікроаналізу відпалених метаміктних мінералів родовища Велика Виска, мас. %

Table 3. Results of electron-probe microanalysis of annealed metamict minerals from the Velyka Vyska deposit, wt %

Компонент	Вишневий (чевкініт) 201/858			Коричневий (аланіт) 201/858		
	Chv-3	Chv-4	Chv-5	Brt-2	Chv-8	Aln-5
SiO ₂	19,33	19,62	19,58	20,56	19,32	30,73
Al ₂ O ₃	0,63	0,63	0,62	0	0,36	11,11
TiO ₂	16,05	15,31	15,94	0	14,68	2,6
FeO	11,48	11,63	11,65	0,41	12,17	18,79
MnO	0,19	0,18	0,1	0,09	0,08	0,18
MgO	—	—	0,02	—	0,01	—
CaO	3,27	3,39	3,46	14,65	2,15	9,79
Na ₂ O	—	—	0,01	—	—	0,02
P ₂ O ₅	—	—	0,03	2,44	—	0,02
Cr ₂ O ₃	—	0,09	0,02	0,07	0,03	—
V ₂ O ₃	0,14	0,07	—	0,02	0,07	—
BaO	0,01	0,06	—	0,28	0,04	0,02
SrO	0,06	0,10	0,03	—	0,06	0,15
PbO	0,18	0,08	0,14	0,39	—	0,05
Nb ₂ O ₅	2,38	2,78	2,8	—	2,88	—
ThO ₂	3,17	2,82	3,15	3,44	2,24	0,69
UO ₂	0,10	0,13	0,12	0,12	0,09	—
Y ₂ O ₃	0,47	0,59	0,46	7,17	0,06	0,12
La ₂ O ₃	10,09	10,3	9,74	5,61	14,22	7,05
Ce ₂ O ₃	20,29	20,73	20,55	17,90	23,13	12,71
Nd ₂ O ₃	7,99	7,55	7,70	13,34	5,77	4,16
Pr ₂ O ₃	2,08	2,18	2,11	2,60	1,99	1,28
Eu ₂ O ₃	—	—	0,14	0,07	0,06	0,03
Sm ₂ O ₃	0,83	0,60	0,83	3,09	0,21	0,19
Tb ₂ O ₃	0,07	0,09	—	0,23	0,01	0,07
Gd ₂ O ₃	0,45	0,46	0,45	2,58	—	0,06
Er ₂ O ₃	0,11	0,09	0,04	0,74	—	0,01
Dy ₂ O ₃	0,25	0,27	0,03	1,61	—	—
Yb ₂ O ₃	0,09	—	0,05	0,45	0,04	—
F	0,27	0,21	0,23	2,13	0,31	0,16
Σ	99,98	99,96	99,98	99,99	99,98	99,99
ΣREE ₂ O ₃	42,11	43,54	42,88	55,39	45,5	25,68
<i>Кристалохімічні коефіцієнти, арфу</i>						
Si ⁴⁺	3,97	3,94	3,99	2,67	4,02	3,0
Al ³⁺	0,15	0,15	0,15	—	0,09	1,28
Ti ⁴⁺	2,43	2,46	2,34	—	2,3	0,19
Fe ²⁺	1,97	1,96	1,98	0,04	2,12	1,53
Mn ²⁺	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01
Ca ²⁺	0,75	0,71	0,74	2,03	0,48	1,02
P ⁵⁺	—	—	—	0,27	—	—
Cr ³⁺	—	—	0,01	0,01	0,01	—
V ³⁺	—	0,02	0,01	—	0,01	—
Ba ²⁺	—	—	0,01	0,01	—	—
Sr ²⁺	—	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Pb ²⁺	0,01	0,010	—	0,01	—	—
Nb ⁵⁺	0,26	0,22	0,26	—	0,27	—
Th ⁴⁺	0,29	0,29	0,26	0,20	0,21	0,03
U ⁴⁺	0,01	—	0,01	—	—	—
Y ³⁺	0,05	0,05	0,06	0,49	0,01	0,01
La ³⁺	0,73	0,76	0,77	0,27	1,09	0,25
Ce ³⁺	1,53	1,51	1,54	0,85	1,76	0,45
Nd ³⁺	0,56	0,58	0,55	0,62	0,43	0,14
Pr ³⁺	0,16	0,16	0,16	0,12	0,15	0,04
Eu ³⁺	0,01	—	—	—	—	—
Sm ³⁺	0,06	0,06	0,04	0,14	0,01	0,01
Tb ³⁺	—	0,01	0,01	0,01	—	—
Gd ³⁺	0,03	0,03	0,03	0,11	—	—
Er ³⁺	—	0,01	0,01	—	—	—
Dy ³⁺	—	0,02	0,02	0,07	—	—
Yb ³⁺	—	0,01	—	0,02	—	—
F	0,14	0,18	0,14	0,87	0,21	0,05
ΣLREE	3,21	3,07	3,07	2,0	3,45	0,91
ΣHREE + Y	0,09	0,11	0,12	0,73	0,01	0,01
Дефіцит заряду	0,025	0,33	0,52	0,15	0,56	0,06

Рис. 7. BSE-зображення вихідного (a) та відпаленого (b) зразків чевкініту (пр. 201/858) з польвошпатових сієнітів Великовисківського масиву (Chv — чевкініт, Aln — аланіт)

Fig. 7. BSE-image of natural (a) and annealed (b) chevkinite (sample 201/858) from feldspar syenites of the Velyka Vyska massif (Chv — chevkinite, Aln — allanite)

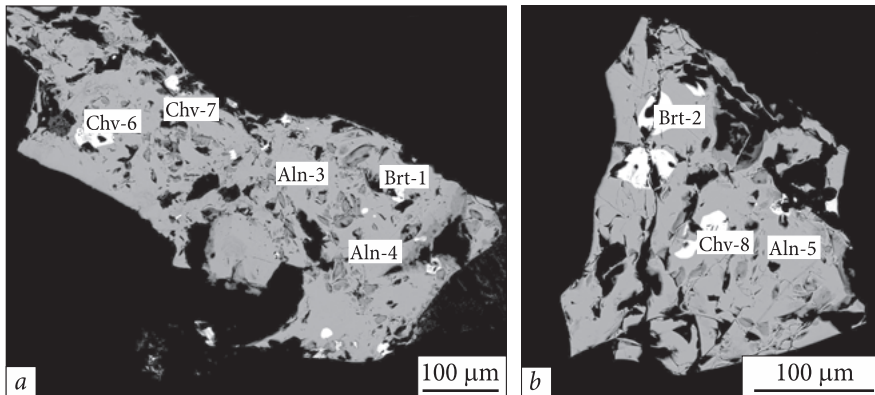
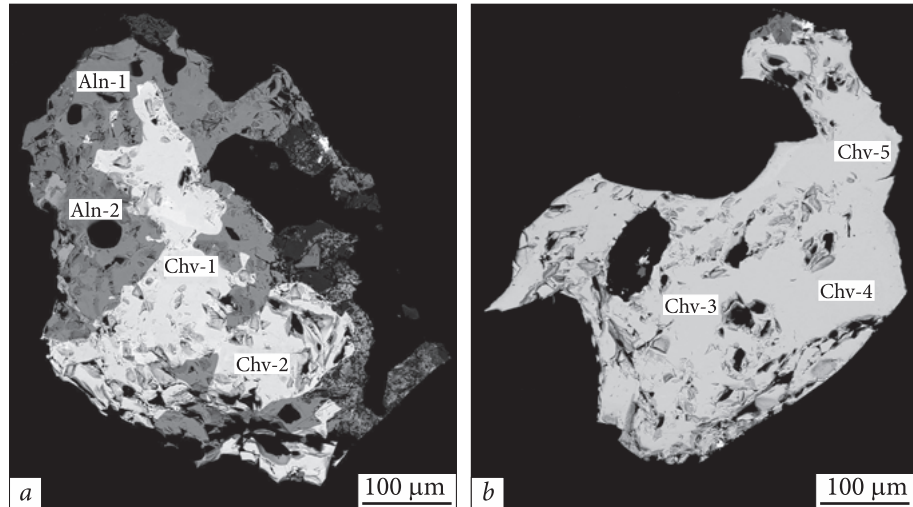
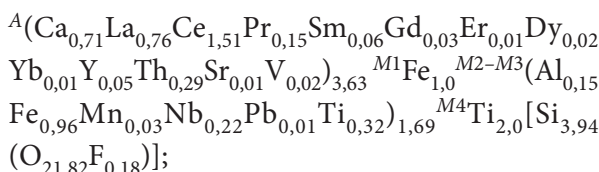


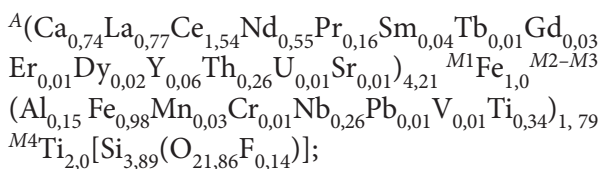
Рис. 8. BSE-зображення вихідного (a) та відпаленого (b) зразків аланіту (пр. 201/858) з польвошпатових сієнітів Великовисківського масиву (Chv — чевкініт, Aln — аланіт, Brt — бритоліт)

Fig. 8. BSE-image of the natural (a) and annealed (b) allanite (sample 201/858) from feldspar syenites of the Velyka Vyska massif (Chv — chevkinite, Aln — allanite, Brt — britholite)

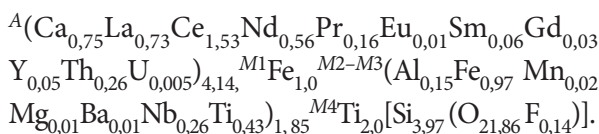
Chv-3:



Chv-4:



Chv-5:



Дослідження складу природного чевкініту показало, що він представлений майже номінеральною фазою з незначною кількіс-

тю включень аланіту (Aln-1 і Aln-2), які утворюють облямівки навколо зерен чевкініту (рис. 7, a). Зерно чевкініту після відпалу не містить включень аланіту (рис. 7, b). За результатами електронно-зондового мікроаналізу позиція A у чевкініті заселена переважно катіонами REE церієвої групи, а також радіоактивними Th і U. Сума $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ у ній змінюється в межах 42—45 мас. %, тоді як в аланіті — 24—35 мас. % (табл. 2). Співвідношення Ca:REE в аланіті орієнтовно становить 1:1. Вміст радіоактивних елементів (Th) в позиції A у чевкініті не перевищує 0,13—0,26 арфу (атомів на формульну одиницю), а Nb — 0,25—0,38 арфу. Вміст радіоактивного Th в позиції A2 в аланіті набагато менший і не перевищує 0,03—0,06 арфу. Слід відзначити підвищений вміст Ti в Aln-2 (0,57 арфу), порівняно з Aln-1 (0,145 арфу), що може бути пов'язано з наявністю мікровключень ільменіту в аланіті.

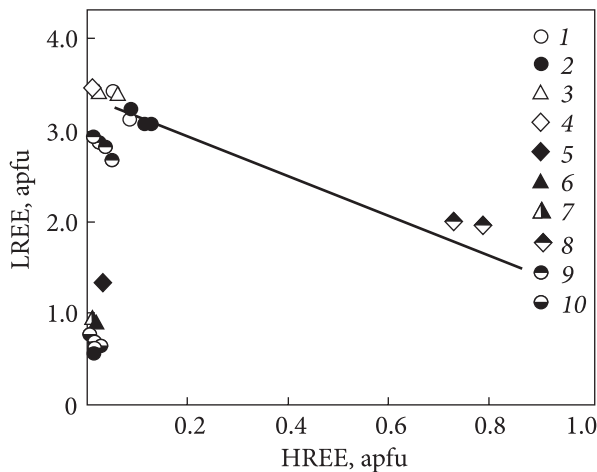
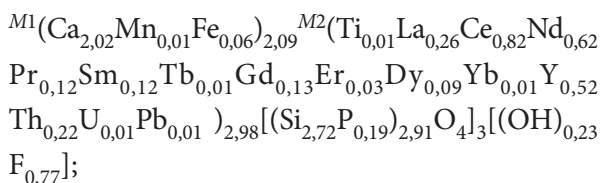


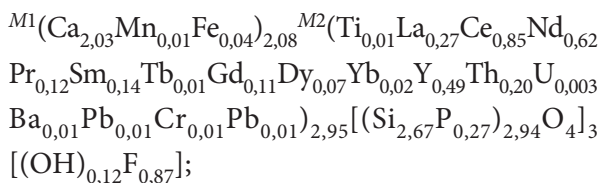
Рис. 9. Діаграма залежності вмісту REE церієвої груп та Y в зразках чевкініту, аланіту та брітолїту (пр. 201/858 і 206/840) з польовошпатових сієнітів Великовисківського масиву. Пр. 201/858, зразок чевкініту: 1 — вихідний зразок, 2 — відпалений, 3 — включення аланіту; зразок аланіту: 4 — включення чевкініту у вихідному зразку, 5 — у відпаленому; 6 — аланіт у вихідному зразку, 7 — у відпаленому; 8 — включення брітолїту. Пр. 206/840: 9 — чевкініт, 10 — аланіт

Fig. 9. Dependence diagram of REE content of cerium groups and Y in samples of chevkinite and allanite and britholite (samples 201/858 and 206/840) from feldspar syenites, Velyka Vyska massif. Sample 201/858, chevkinite sample: 1 — natural sample, 2 — annealed, 3 — inclusion of allanite; allanite sample: 4 — chevkinite inclusions in the natural sample, 5 — in annealed one; 6 — allanite in original sample, 7 — in annealed one; 8 — inclusion of britholite. Sample 206/840: 9 — chevkinite, 10 — allanite

Brt-1:



Brt-2:



Aln-3:

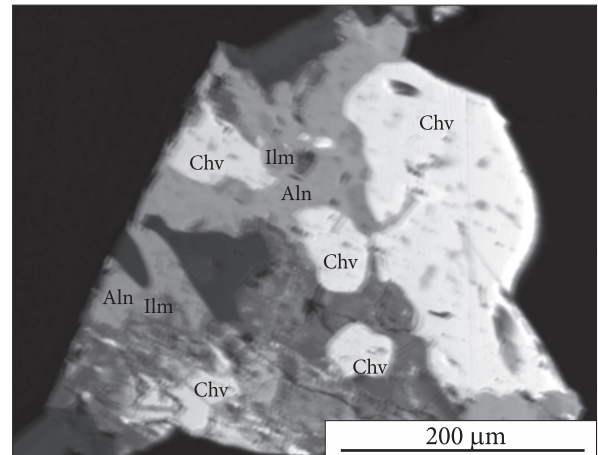
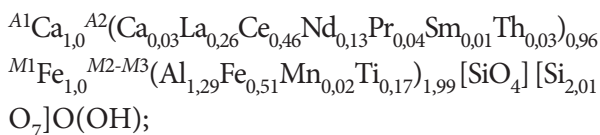
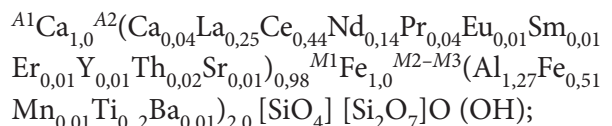


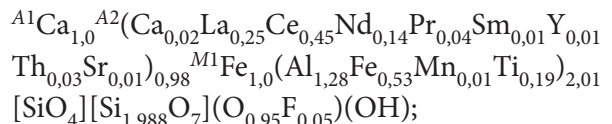
Рис. 10. BSE-зображення зростку зерен чевкініту та аланіту (пр. 206/840) з польовошпатових сієнітів Великовисківського масиву (Chv — чевкініт, Aln — аланіт, Ilm — ільменіт)

Fig. 10. BSE-image of intergrowth of chevkinite with allanite (sample 206/840) from feldspar syenites of the Velyka Vyska massif (Chv — chevkinite, Aln — allanite, Ilm — ilmenite)

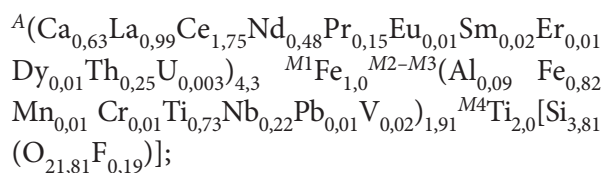
Aln-4:



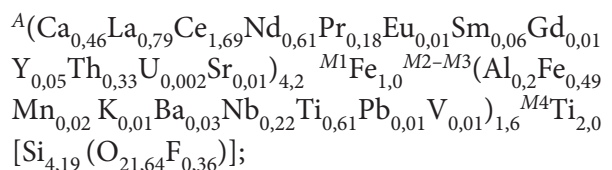
Aln-5:



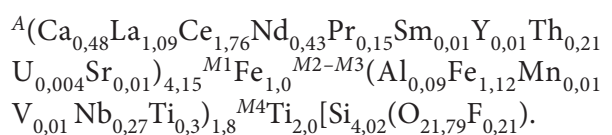
Chv-6:



Chv-7:



Chv-8:



Дослідження складу зерен аланіту показали, що вони містять включення чевкініту Chv-6 і Chv-7 у вихідному зразку (рис. 8, *a*) і Chv-8 — у відпаленому (рис. 8, *b*) та включення бритоліту Brt-1 у вихідному зразку (рис. 8, *a*) та Brt-2 — у відпаленому (рис. 8, *b*). Позиції A1 і A2 у вихідному аланіті заселені атомами Ca і REE у співвідношенні 1:1. Позиція A у чевкініті заселена переважно катіонами REE церієвої групи та радіоактивними Th і U. Сума ΣREE_2O_3 в чевкініті змінюється в межах 42—45 мас. %, а в аланіті — 24—35 мас. % (табл. 2). Кількість радіоактивного Th в аланіті не перевищує 0,024—0,033 (Aln-3, Aln-4, рис. 8, *a*), а в чевкініті — 0,25—0,33 арфу (Chv-6, Chv-7; рис. 8, *a*). Вміст Nb у чевкініті не перевищує 0,224 арфу.

Склад включень бритоліту в зернах аланіту за співвідношенням REE та Y відрізняється від складу аланіту і чевкініту. Для бритолітів характерний підвищений вміст Y в кількості 0,52 арфу (7,56 мас. %) для вихідного зразка (Brt-1, рис. 8, *a*; табл. 2) і 0,49 арфу (7,17 мас. %) — для відпаленого (Brt-2, рис. 8, *b*, табл. 3). Сума ΣREE_2O_3 в них дорівнює 55 мас. % (табл. 2). Кількість радіоактивного Th не перевищує 0,225 арфу у вихідному зразку і 0,204 арфу — у відпаленому. Слід зауважити, що включення бритоліту у відпаленому зразку (Brt-2, рис. 8, *b*) приурочено до тріщин аланіту, що, ймовірно, пов'язано з утворенням деформацій у зернах аланіту в процесі відпалу.

За складом REE та Y досліджувані зразки чевкініту й аланіту, а також включення у них, представлені REE церієвої групи (рис. 9). Виняток складають лише включення бритоліту, в яких співвідношення $\Sigma LREE$ і $\Sigma HREE$ становить 1,947:0,787 арфу (Brt-1) і 1,998:0,729 арфу (Brt-2).

За складом зерна аланіту та чевкініту зразки в зростках (пр. 206/840), за даними електронно-зондового мікроаналізу, відрізняються від зразків пр. 201/858. Сума ΣREE_2O_3 в аланіті у зростках не перевищує 18—21 мас. %, а в чевкініті — 37—39 мас. %. Кількість радіоактивного Th в аланіті не перевищує 0,007—0,01 арфу, а у чевкініті — 0,2—0,25 арфу (табл. 2). Переважною фазою у зростках є чевкініт.

Включення аланіту асоціюють із включеннями ільменіту і мають у складі підвищений вміст Ti (0,17 арфу; 2,34 мас. %), що, ймовірно, пов'язано з наявністю в аланіті включень ільменіту (рис. 10).

Висновки. Дослідження метаміктних зразків аланіту та чевкініту з польовошпатових сієнітів Великовисківського масиву (пр. 201/858 та 206/840) за допомогою методів рентгенівського аналізу та електронно-зондового мікроаналізу показали:

1. На рентгенограмі вихідних зразків чевкініту та аланіту спостерігається широке гало в області 16—28° 2 θ та в області найінтенсивніших рефлексів напівметаміктних аланіту та бритоліту, що вказує на те, що чевкініт перебуває у метаміктному стані, аланіт і бритоліт — у напівметаміктному. Отримані результати підтвердили дані електронно-зондового мікроаналізу, які показали значний вміст радіоактивного торію в структурі чевкініту — 0,25—0,33 арфу, порівняно з аланітом, в якому вміст торію на порядок нижчий — 0,024—0,033 арфу.

2. Розрахунок параметрів елементарної комірки зразків чевкініту і аланіту показав, що після відпалу їхня структура зазнала суттєвих змін — спостерігається незначне спотворення елементарної комірки чевкініту — стискання параметра *a* та зростання параметрів *b* і *c*; та стискання параметра *b* і зростання параметра *c* в структурі аланіту, що пов'язано з перерозподілом катіонів у ґратці і окисненням заліза Fe²⁺ → Fe³⁺ у процесі нагріву. Повне окиснення заліза в структурі аланіту є результатом її депротонізації, що відбувається за схемою: $M^3Fe^{2+} + {}^{O10}OH^- \rightarrow M^3Fe^{3+} + {}^{O10}O^{2-} + \frac{1}{2} H_2$. Це призводить до зниження стабільності структури аланіту та поступової її руйнації.

3. Позиції A в структурі чевкініту та A2 в структурі аланіту заселені рідкісноземельними елементами церієвої групи, кількість ітрію

незначна.

Ізоморфні заміщення в структурах цих мінералів відбуваються за схемами:

$A_2(REE)^{3+} + M^3M^{2+} \rightarrow A_2Ca^{2+} + M^3M^{3+}$ — у аланіті;

$M^2Fe^{3+} + M^{3,4}Ti^{4+} \leftrightarrow M^2Fe^{2+} + M^{3,4}Nb^{5+}$ — у чевкініті.

Варто вважати, що кількість іонів Fe^{2+} в позиціях M2 структури чевкініту та в позиціях M3 структури аланіту істотно перевищувала кількість Fe^{3+} , що призвело до ослаблення зв'язків у їхній кристалічній ґратці, поступового її руйнування та часткової або повної метаміктизації.

За даними електронно-зондового мікроаналізу, аланіт та чевкініт утворились одночасно, на що вказують співвідношення зерен

аланіту і чевкініту на BSE-знімках та склад REE в їхній структурі.

Включення бритоліту в аланіт за складом рідкісноземельних елементів можна віднести до різновиду з підвищеним вмістом ітрію, що свідчить про пізніше утворення бритоліту порівняно з аланітом та чевкінітом.

Значне переважання HREE над LREE в структурі бритоліту вказує на те, що він утворився в гідротермальних умовах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Герасимець І.М. Мінералогія аморфних утворень у лужнопольовошпатових сієнітах Українського щита: автореф. ... канд. геол. наук. Київ, 2019. 25 с.
2. Гречанівський О.Є. Вплив структури та хімічного зв'язку на радіаційну стійкість U-, Th-мінералів: автореф. ... дис. канд. фіз.-мат. наук. Харків, 2008. 20 с.
3. Гречанівський О.Є. Радіаційна стійкість природних та штучних мінеральних матриць для довготривалої та екологічно-безпечної утилізації високоактивних радіоактивних відходів. Київ: Логос, 2012. 127 с.
4. Гречановська О.Є., Герасимець І.М., Кривдік С.Г., Канунікова Л.І., Бельський В.М. Особливості кристалохімії метаміктних мінералів Великовиківського масиву (Український щит). Зб. тез. наук. конф. "Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні" (Київ 14—16 трав.). Київ, 2019. Т. 1. С. 144—146.
5. Гречановська О.Є., Ільченко К.О., Канунікова Л.І., Курило С.І., Герасимець І.М. Особливості фазоутворення під час нагрівання аланіту з "ортитової дайки" Анадольського рудопрояву. *Мінерал. журн.* 2017. 39, № 4. С. 42—57. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.04.042>
6. Кривдік С.Г., Безсмолова Н.В. Петрологічні та геохімічні особливості сієнітів Великовиківського масиву (Корсунь-Новомиргородський плутон, Україна). *Геол. журн.* 2011. № 3. С. 39—45. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2011.3.139155>
7. Кривдік С.Г., Дубина О.В. Рудноносність на рідкісні метали протерозойських магматичних комплексів Українського щита. *Геол. журн.* 2012. № 4. С. 44—56. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2012.4.139205>
8. Кривдік С.Г., Орса В.І., Брянский В.П. Фаялит-геденбергитовые сиениты юго-восточной части Корсунь-Новомиргородского плутона. *Геол. журн.* 1988. № 6. С. 43—53.
9. Липова И.М., Кузнецова Г.А. О радиоактивности метаміктных цирконов. *Атом. энергия.* 1972. 32, № 1. 49 с. <https://doi.org/10.1007/BF01261022>
10. Липова И.М., Кузнецова Г.А., Макаров Е.С. Изучение метаміктного состояния цирконов и циртолитов. *Геохимия.* 1965. № 6. С. 681—694.
11. Пятенко Ю.А. О поведении метаміктных минералов при нагревании в связи с общей проблемой метаміктизации. *Геохимия.* 1970. № 9. С. 1077—1083.
12. Семенов Е.И., Костюнина Л.П., Кулаков М.П. Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов. Москва: Наука, 1967. 137 с.
13. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия силикатов со структурой типа апатита. В кн.: Рентгенография минерального сырья. Москва: Госгеолтехиздат. 1964. № 4. С. 39—61.
14. Хвостова В.А. Минералогия ортита. *Труды ИМГРЭ.* Москва: АН СССР. 1962. Вып. 11. 120 с.
15. Шапова Ю.В., Замятин Д.А., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В., Кружалов А.В. Эффекты искусственного (высокоэнергетическими ионами гелия и протонами) и естественного радиационного повреждения циркона по данным рамановской спектроскопии и электронного микроскопа. *Тр. ИГГ УрО РАН.* 2010. 157. С. 345—354.
16. Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Gierè R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Y., Pasero M. Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *Eur. Journ. Mineral.* 2006. 18, № 5. P. 551—567. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0551>
17. Bonatti S., Gottardi G. Un caso di poliformismo a strati in sorosilicati; perrierite and chevkinite. *Periodico di Mineralogia.* 1966. 35. P. 65—91.
18. Bonazzi P., Menchetti S. Structural variations induced by heat treatment in allanite and REE-bearing piemontite. *Amer. Mineral.* 1994. 79. № 11—12. P. 1176—1184.
19. Brogger W.C. Z. *Kristallogr.* 1890. 16. P. 65—69.
20. Brogger W.C. Amorf.: Salmonsens store illustrerede Konversationslexikon. 1893. 1. 742 p.
21. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. Radiation effects in zircon. *Reviews in mineral. and geochem.* 2003. 53, № 1. P. 387—425. <https://doi.org/10.2113/0530387>

22. Goldschmidt V.M., Tomassen L. Geochemische verteilungsgesetze der elemente. Part III. Skrifter Norske Videnskaps, Akad., Oslo. 1925. № 3. 58 p.
23. Gottardi G. The crystal structure of perrierite. *Amer. Mineral.* 1960. **45**. P. 1—14.
24. Hamberg A. Die radioaktiven substanzen und die geologische forschung. *Geol. För. Förh.* 1914. **36**. P. 31—96.
25. Hawthorne F.C., Groat L.A., Raudsepp M., Ball N.A., Kimata M., Spike F.D., Gaba R., Halden N.M., Lumpkin G.R., Ewing R.C., Greegor R.B., Lytle F.W., Ercit T.S., Rossman G.R., Wicks F.J., Ramik R.A., Sherriff B.L., Fleet M.E., McCammon C.A. Alpha-decay damage in titanite. *Amer. Mineral.* 1991. **76**, № 3—4. P. 370—396.
26. Hoshino M., Kimata M., Nishida N., Kyono A., Shimizu M., Takizawa S. The chemistry of allanite from Daibosatsu Pass, Yamanashi, Japan. *Mineral. Mag.* 2005. **69**, № 4. P. 403—423. <https://doi.org/10.1180/0026461056940259>
27. Ito J. A study of chevkinite and perrierite. *Amer. Mineral.* 1967. **52**, № 7—8. P. 1094—1104.
28. Nagashima M., Armbruster T., Akasaka M., Sano-Furukawa A., Nishio-Hamane D., Malsy A., Imaoka T., Nakashima K. Multi-methodical study of the Ti, Fe²⁺ and Fe³⁺ distribution in chevkinite-subgroup minerals: X-ray diffraction, neutron diffraction, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and electron-microprobe analyses. *Phys. and Chem. of Minerals.* 2020. **47**, № 6. P. 29—47. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01096-5>
29. Meldrum A., Bofner L.A., Ewing R.C. A comparison of radiation effects in crystalline ABO₄-type phosphates and silicates. *Mineral. Magaz.* 2000. **64**, № 2. P. 185—194. <https://doi.org/10.1180/002646100549283>
30. Noe D.C., Hughes J.M., Mariano A.N., Drexler J.W., Kato A. The crystal structure of monoclinic britholite-(Ce) and britholite-(Y). *Zeitschrift fur Kristallographie.* 1993. **206**. P. 233—246.
31. Oberti R., Ottolini L., Ventura G.D., Parodi G.C. On symmetry and crystal chemistry of britholite: new structural and microanalytical date. *Amer. Mineral.* 2001. **86**, № 9. P. 1066—1075. <https://doi.org/10.2138/am-2001-8-913>
32. Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Della Ventura G., Kartashov P.M. Chevkinite-(Ce): crystal structure and the effect of moderate radiation-induced damage on site-occupancy refinement. *Can. Mineral.* 2004. **42**, № 4. P. 1013—1025. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.42.4.1013>
33. Stachowicz M., Welch Mark D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. Cation ordering, valence states, and symmetry breaking in the crystal-chemically complex mineral chevkinite-(Ce): Recrystallization, transformation, and metamict states in chevkinite. *Amer. Mineral.* 2019. **104**, № 10. P. 1481—1486. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6458>
34. Trachenko K., Martin T. Dove, Ekhard K.H. Salje (2002), Structural changes in zircon under α -decay irradiation. *Phys. Rev. B.* **65**. 189902. P. 1—3. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.180102>
35. Weber W.J., Ewing R.C., Meldrum A. The kinetics of alpha-decay-induced amorphization in zircon and apatite containing weapons-grade plutonium or other actinides. *Journ. of Nuclear Mater.* 1997. **250**, № 2—3. P. 147—155. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00271-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00271-7)
36. Yang Z., Fleck M., Smith M., Tao K., Song R., Zhang P. The crystal structure of natural Fe-rich chevkinite. *Eur. Journ. of Mineral.* 2002. **14**, № 5. P. 969—975. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0969>
37. *International Centre for Diffraction Data* PCPDFWIN, v. 2.4, PDF-2, 2003. URL: <http://www.icdd.com/resources/pdj/pdj18-2.htm> (дата звернення: 09.07.2022).

Надійшла 26.07.2022

REFERENCES

1. Gerasimets, I.M. (2019), *Mineralogy of amorphous substances in alkaline feldspar syenite of the Ukrainian Shield*, Abstr. of PhD geol. sci. diss., Kyiv, UA, 25 p. [in Ukrainian].
2. Grechanivskiy, O.E. (2008), *Effect of structure and chemical bonding on the radiation stability of U-, Th-minerals*, Abstr. of PhD phys. and mathem. sci. diss., Kharkiv, UA, 20 p. [in Ukrainian].
3. Grechanivskiy, O.E. (2012), *Radiation stability of natural and artificial mineral matrices for long-term and ecologically safe disposal of high-level radioactive waste*, Logos, Kyiv, UA, 127 p. [in Ukrainian].
4. Grechanovska, O.Ye., Gerasimets, I.M., Kryvdik, S.G., Kanunikova, L.I. and Belsky, V.M. (2019), *Coll. thesis Sci. conf. "Achievements and prospects for the development of geological science in Ukraine"*, Kyiv, May 14-16, Vol. 1, pp. 144-146 [in Ukrainian].
5. Grechanovskaya, E.E., Ilchenko, K.O., Kanunikova, L.I., Kurylo, S.I. and Herasimets, I.N. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 4, Kyiv, UA, pp. 42-57 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.04.042>
6. Kryvdik, S.G. and Bezsmolova, N.V. (2011), *Geol. Journ.*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 39-45 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2011.3.139155>
7. Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2012), *Geol. Journ.*, No. 4, Kyiv, UA, pp. 44-56 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2012.4.139205>
8. Kryvdik, S.G., Orsa, V.I. and Bryansky, V.P. (1988), *Geol. Journ.*, No. 6, Kyiv, UA, pp. 43-53 [in Russian].
9. Lipova, I.M. and Kuznetsova, G.A. (1972), *Sov. Atom. Energy*, Vol. 32, No. 1, RU, 49 p. [in Russian]. <https://doi.org/10.1007/BF01261022>
10. Lipova, I.M., Kuznetsova, G.A. and Makarov, E.S. (1965), *Geochem. Int.*, No. 6, RU, pp. 681-694 [in Russian].

11. Pyatenko, Yu.A. (1970), *Geochem. Int.*, No. 9, RU, pp. 1077-1083 [in Russian].
12. Semenov, E.I., Kostyunina, L.P. and Kulakov, M.P. (1967), *Mineralogiya pegmatitov i gidrotermalitov shchelochnykh massivov*, Nauka, Moscow, RU, 137 p. [in Russian].
13. Sidorenko, G.A. (1964), *Kristallohimiya silikatov so strukturoi tipa apatita. Rentgenografiya mineralnogo sirya*, No. 4, Izd-vo Gosgeoltekhizdat, Moscow, RU, pp. 39-61 [in Russian].
14. Hvastova, V.A. (1962), *Mineralogiya ortita*, Tr. In-ta mineralogii, geohimii i kristallohimi redkih ehlementov, Izd-vo AN SSSR, Vyp. 11, Moscow, RU, 120 p. [in Russian].
15. Shchapova, Yu.V., Zamyatin, D.A., Vovkotrub, E.G., Strekalovskii, V.N., Neshov, F.G., Ryabuhin, O.V. and Kruzhalov, A.V. (2010), *Trudy In-ta geologii i geohimii im. A.N. Zavaritskogo Uralskogo otd. RAN*, Vyp. 157, Ekaterinburg, RU, pp. 345-354 [in Russian]
16. Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gierè, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y. and Pasero, M. (2006), *Eur. Journ. Mineral.*, Vol. 18, No. 5, pp. 551-567. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0551>
17. Bonatti, S. and Gottardi, G. (1966), *Period. di Mineral.*, Vol. 35, pp. 65-91.
18. Bonazzi, P. and Menchetti, S. (1994), *Amer. Mineral.*, Vol. 79, No. 11-12, pp. 1176-1184.
19. Brogger, W.C. (1890), *Z. Kristallogr.*, Vol. 16, pp. 65-69.
20. Brogger, W.C. (1893), *Amorf.: Salmonsens store illustrerede Konversationslexikon*, Vol. 1, 742 p.
21. Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, L., Weber, W.J. and Corrales, L.R. (2003), *Reviews in mineral. and geochem.*, Vol. 53, No. 1, pp. 387-425. <https://doi.org/10.2113/0530387>
22. Goldschmidt, V.M. and Tomassen, L. (1925), *Geochemische verteilungsgesetze der elemente*. Skrifter Norske Videnskaps, Akad., Oslo, No. 3, 58 p.
23. Gottardi, G. (1960), *Amer. Mineral.*, Vol. 45, pp. 1-14.
24. Hamberg, A. (1914), *Geol. För. Förh.*, Vol. 36, pp. 31-96.
25. Hawthorne, F.C., Groat, L.A., Raudsepp, M., Ball, N.A., Kimata, M., Spike, F.D., Gaba, R., Halden, N.M., Lumpkin, G.R., Ewing, R.C., Greegor, R.B., Lytle, F.W., Ercit, T.S., Rossman, G.R., Wicks, F.J., Ramik, R.A., Sherriff, B.L., Fleet, M.E. and McCammon, C.A. (1991), *Amer. Mineral.*, Vol. 76, No. 3-4, pp. 370-396.
26. Hoshino, M., Kimata, M., Nishida, N., Kyono, A., Shimizu, M. and Takizawa, S. (2005), *Mineral. Mag.*, Vol. 69, No. 4, pp. 403-423. <https://doi.org/10.1180/0026461056940259>
27. Ito, J. (1967), *Amer. Mineral.*, Vol. 52, No. 7-8, pp. 1094-1104.
28. Nagashima, M., Armbruster, T., Akasaka, M., Sano Furukawa, A., Nishio Hamane, D., Malsy, A., Imaoka, T. and Nakashima, K. (2020), *Phys. and Chem. of Minerals*, Vol. 47, No. 6, pp. 29-47. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01096-5>
29. Meldrum, A., Boftner, L.A. and Ewing, R.C. (2000), *Mineral. Magaz.*, Vol. 64, No. 2, pp. 185-194. <https://doi.org/10.1180/002646100549283>
30. Noe, D.C., Hughes, J.M., Mariano, A.N., Drexler, J.W. and Kato, A. (1993), *Zeitschrift fur Kristallog.*, Vol. 206, pp. 233-246.
31. Oberti, R., Ottolini, L., Ventura, G.D. and Parodi, G.C. (2001), *Amer. Mineral.*, Vol. 86, No. 9, pp. 1066-1075. <https://doi.org/10.2138/am-2001-8-913>
32. Sokolova, E.V., Hawthorne, F.C., Della Ventura, G. and Kartashov, P.M. (2004), *Can. Mineral.*, Vol. 42, No. 4, pp. 1013-1025. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.42.4.1013>
33. Stachowicz, M., Welch Mark, D., Bagiński, B., Kartashov, P.M., Macdonald, R. and Woźniak, K. (2019), *Amer. Mineral.*, Vol. 104, No. 10, pp. 1481-1486. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6458>
34. Trachenko, K., Martin, T. Dove and Ekhard, K.H. Salje (2002), *Phys. Rev. B.*, Vol. 65, pp. 1-3. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.180102>
35. Weber, W.J., Ewing, R.C. and Meldrum, A. (1997), *Journ. of Nuclear Mater.*, Vol. 250, No. 2-3, pp. 147-155. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00271-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00271-7)
36. Yang, Z., Fleck, M., Smith, M., Tao, K., Song, R. and Zhang, P. (2002), *Eur. Journ. of Mineral.*, Vol. 14, No. 5, pp. 969-975. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0969>
37. (2003) *International Centre for Diffraction Data*, PCPDFWIN, v. 2.4, PDF-2, JCPDS-ICDD. URL: <http://www.icdd.com/resources/pdj/pdj18-2.htm> (Accessed 9 July 2022).

Received 26.07.2022

E.E. Grechanovskaya, PhD (Geology), Senior Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com; ResearcherID: AAC-5285-2020

I.M. Lunova, PhD (Geology), Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: gerasimetsirina@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-4670-0216>

S.I. Kurylo, PhD (Geology), Research Fellow

Earth Science Institute Slovak Academy of Sciences

1, Ďumbierska, Banska Bystrica, Slovakia, 974 01

E-mail: kurylo.sergiy@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-4466-6851>

V.M. Belskyi, PhD (Geology), Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: belskyi_vm@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-7990-1386>

NEW DATA ON THE CRYSTAL-CHEMISTRY OF METAMICT MINERALS FROM THE VELYKA VYSKA SYENITE MASSIF (UKRAINIAN SHIELD)

The structural properties and composition of metamict minerals, namely allanite, chevkinite, and britholite, occurring as inclusions in allanite from feldspar syenites of the Velyka Vyska massif (Korsun-Novomyrhorod pluton, Ukrainian Shield) were investigated by X-ray diffraction and electron probe microanalysis (EPMA). The age of the syenites is 1.7-1.8 Ga, which corresponds to their formation ages within the Ukrainian Shield. X-ray analysis shows that of the original samples of chevkinite and allanite give a broad diffraction peak between 16-28° 2 θ as well as Bragg reflections in the region of the most intense reflections of semimetamict allanite and britholite, indicating the metamict state of chevkinite and the semimetamict state of allanite. The content of radioactive Th found in the chevkinite (0.25-0.33 apfu) is higher compared to its amount in allanite (0.024-0.033 apfu). Calculated unit-cell parameters of the chevkinite and allanite samples showed that their structures underwent significant changes after annealing. There is a slight distortion of the chevkinite unit cell related to a decrease in the a and an increase in b and c edges. A decrease in b and the increase in c in the allanite is caused by a redistribution of cations in the structure and an oxidation of iron, Fe²⁺ → Fe³⁺, during heating. Thereby the stability of the allanite structure decreases and it ultimately breaks down. The structural sites A and A2 in chevkinite and allanite are mainly occupied by REEs of the cerium group. The amount of Y is minor. The substitution mechanism $A2(REE)^{3+} + M3M^{2+} \rightarrow A2Ca^{2+} + M3M^{3+}$ (allanite) and $M2Fe^{3+} + M3,4Ti^{4+} \leftrightarrow M2Fe^{2+} + M3,4Nb^{5+}$ (chevkinite) occur. The M2 site in the structure of chevkinite and M3 in allanite contain more Fe²⁺ than Fe³⁺. This leads to a weakening of the bonds in their structures, and a stepwise breakdown and partial or total metamictization of their structures. The britholite inclusions in allanite belong to the Y variety. They were probably formed much later than allanite and chevkinite in the Velyka Vyska massif. According to the EPMA results, namely BSE-images and REE content determinations, allanite and chevkinite formed almost simultaneously.

Keywords: britholite, allanite, chevkinite, metamict state, X-ray analysis, electron probe microanalysis (EPMA), Velyka Vyska massif.