УДК 550.4:549.02 (477.46)
https://doi.org/10.15407/gof.2020.41.054

РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ АКЦЕСОРНІ ТА ВТОРИННІ МІНЕРАЛИ В ПЛАГІОГНЕЙСАХ СТАНКУВАТСЬКОГО РОДОВИЩА ЛІТІЮ

Н.М. Лижаченко [1]
E-mail: lyzhachenko@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8598-0551
С.І. Курило [2]
https://orcid.org/ 0000-0003-4466-6851
С.М. Бондаренко [3]
https://orcid.org/ 0000-0001-7948-3583

[1] *Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» 03142 , 34 а, просп. акад. Палладіна, м. Київ, Україна*
[2] *Інститут наук про Землю, Словацька академія наук 97411, Банська Бистриця, Словаччина, Думбієрська, 1*
[3] *Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03142 , 34, просп. акад. Палладіна, м. Київ, Україна*

З використанням петрографічних методів і методів мікрозондового аналізу (*ЕРМА*) вперше досліджено рідкісноземельну мінералізацію в тектонізованих графіт-біотитових плагіогнейсах Станкуватського родовища літію. Установлено просторовий зв'язок рідкісноземельної мінералізації з процесами діафтореза та низькотемпературних гідротермально-метасоматичних змін метапелітів. У результаті перетворень виникають низькотемпературні вторинні асоціації цоїзит-хлорит. Вплив збагаченого S, F, CO_2, H_2O флюїду спричинив розпад первинного аланіту з формуванням бастнезит-хлорит-цоїзит-піритової асоціації, що утворює коронарні структури. Частковий перерозподіл рідкісноземельних елементів призвів до формування синхізит-хлорит-піритової асоціації. Серед рудних мінералів ідентифіковані пірит, арсенопірит, сфалерит, молібденіт, акцесорні мінерали представлені титанітом, апатитом, монацитом, цирконом, аланітом і кофінітом.

Ключові слова: рідкісноземельна мінералізація, гнейс, бастнезит, синхізит, аланіт, Станкуватське родовище, Український щит.

Вступ. Рідкісноземельні елементи (РЗЕ), що поділяють на церієву та ітрієву групи, попри назву, є доволі поширеними в земній корі. Так, концентрація церію є вищою, ніж купруму чи плюмбуму, значна кількість елементів груп більше поширені в земній корі за золото, срібло та платину [16].

Більшість ідентифікованих на сьогодні мінералів РЗЕ належать до різних класів: карбонати, борати, оксиди, гідрати, фосфати та силікати. Найбільш промислово важливі мінерали — бастнезит і монацит, меншою мірою синхізит, паризит, ксенотим [12, 15, 17]. Зазвичай у породах є мінерали РЗЕ різних груп, часто унаслідок заміщення одних мінералів іншими.

У межах Українського щита РЗЕ мінералізація промислового значення виявлена в південно-східній, центральній та північно-західній частинах. Всі поклади є комплексними — рідкісноземельно-рідкіснометалевими, що пов'язані з корами вивітрювання, лужними сієнітами, карбонатитами, тілами пегматитів і пегматоїдних гранітів. У межах Кіровоградського уранорудного району комплексна мінералізація, що містить РЗЕ [2], пов'язана з польовошпатовими метасоматитами (Лозоватське, Калинівське, Южне родовища).

Рідкісноземельну мінералізацію Кіровоградського блоку та всього Українського щита в різний час досліджували Г.К. Єременко, А.Х. Бакаржієв, С.Г. Кривдік, Б.Н. Іванов, С.В. Нечаєв, Ю.В. Кононов та ряд інших авторів [3, 5—7].

У межах Станкуватського рудного поля, до якого входить Станкуватське родовище літію, визначено мінераліацію золото-сульфідно-кварцового типу (метасоматично змінені метабазити, окварцовані скарни, гнейси), танталу та літію (пегматити та навколорудні метасоматити), вольфраму (скарни) [1—3]. Наявність мінералів рідкісних земель була зафіксована за результатами валових хімічних аналізів під час попередньої розвідки, проте їх мінеральну форму не було з'ясовано.

Оскільки генезис РЗЕ доволі різноманітний (магматичний, осадовий, вторинний метасоматичний), вони можуть утворювати значну кількість мінеральних асоціацій у генетично різних типах порід.

У цій роботі викладено результати дослідження вторинних рідкісноземельно-хлоритових асоціацій у товщі тектонічно змінених плагіогнейсів, що дають змогу окреслити загальні особливості поширення та природу цих асоціацій у метаморфічних породах в обрамленні Липнязького прояву.

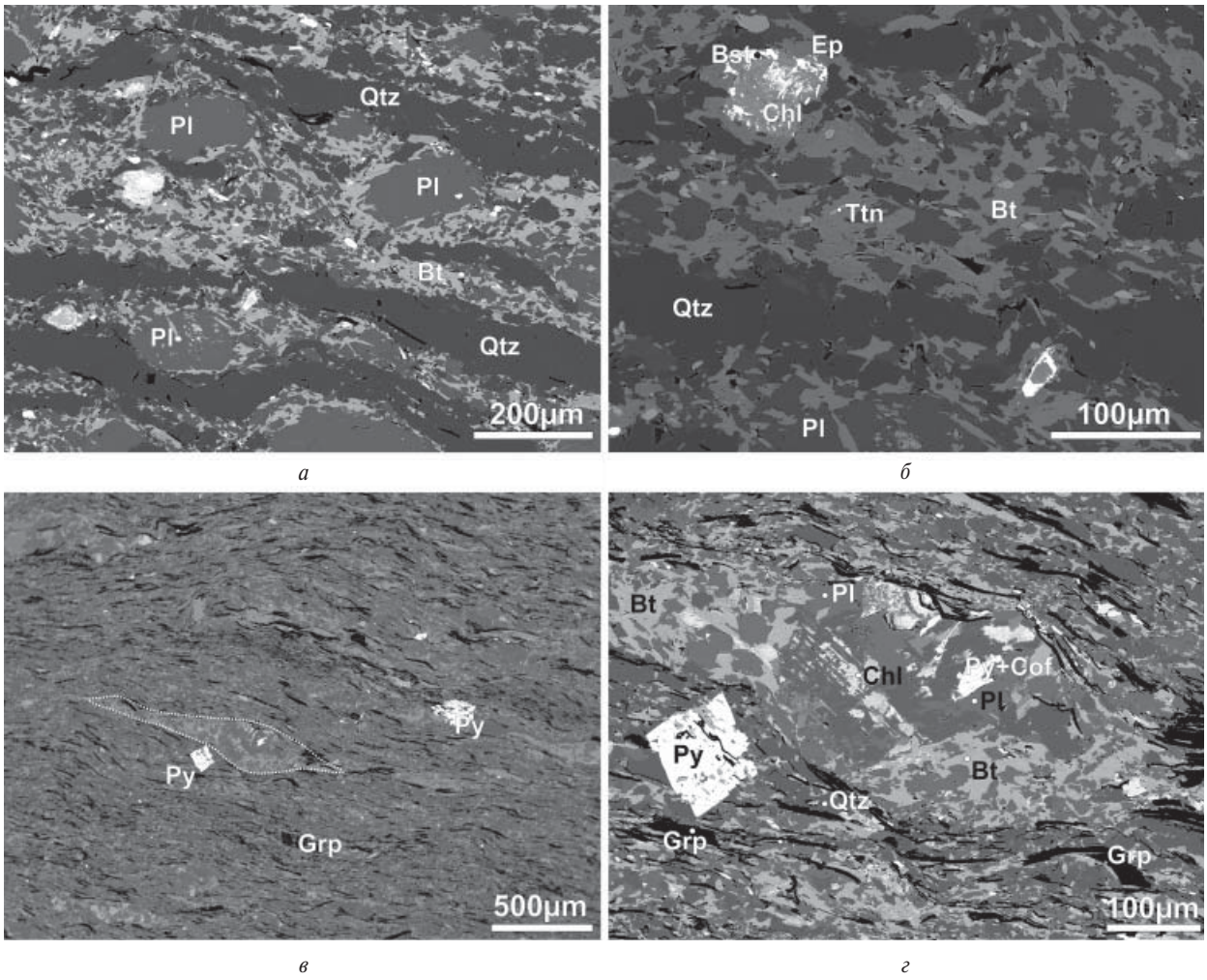
Загальні риси геологічної будови Станкуватського родовища літію. Станкуватське родовище літію локалізується в межах західного обрамлення Липнязького гранітмігматитового масиву. Продуктивну площу покладу становлять рідкіснометалеві пегматити та навколорудні метасоматити. Метаморфічні породи віднесені до інгуло-інгулецької серії протерозою та представлені графіт-біотитовими, кордієрит-біотитовими гнейсами, гранат-амфібол-графітовими, амфіболовими, біотит-амфіболовими, амфібол-піроксеновими гнейсами та кварцитосланцями, що перемежовуються з амфіболітами. Основні та ультраосновні породи займають близько 10 % об'єму покладу. Падіння порід субвертикальне. У структурно-тектонічному плані родовище приурочено до Братсько-Звенигородської зони розломів, що визначає структурно-мінералогічні особливості порід, розвиток зон пластичної течії, катаклазу та мілонітизації, будинування, проявів статичної та динамічної рекристалізації порід.

Методика досліджень. Хімічний склад головних, другорядних та акцесорних мінералів визначено за результатами рентгенівського мікроаналізатора *JEOL JXA*-8520*F*, що оснащений п'ятьма спектрометрами з хвильовою диперсією (WDS), (Інститут природничих наук Словацької академії наук, відділення у м. Банська Бистриця). Вимірювання силікатів виконано за прискрювальної напруги — 15 kV, силі струму 20 nA, сульфідів та сульфоарсенідів 15 kV, силі струму 20 nA. Локальність зонду зонду 2—5 μm. Карбонати РЗЕ вимірювались за сили струму 15 nA та локальності зонду 5—10 μm, з метою запобігання деструкції поверхні зразка. Для перерахунку інтенсивності ліній на концентрацію використали метод *ZAF* корекції. Стандарти та обрані аналітичні лінії: Ca (Kα) — апатит, F (Kα) — флюорит, Cl (Kα) — тугтупіт, Na (Kα) — альбіт, Si (Kα) — альбіт, Al (Kα) — альбіт, Mg (Kα) — діопсид, K (Kα) — ортоклаз, P (Kα) — апатит, S (Kα) та (Lα) — барит, Ba U (Mβ) — UO_2, Th (Mα) — торіаніт, Pb (Mβ) — крокоїт, Y — (Lα) — YPO_4, Lu (Lα) — $LuPO_4$, Ho (Lβ) — $HoPO_4$, Yb (Lα) — $YbPO_4$, Tm (Lα) — $TmPO_4$, Er (Lα) — $ErPO_4$, Gd (Lβ) — $GdPO_4$, Dy (Lα) — $DyPO_4$, Tb (Lα) — $TbPO_4$, Sm (Lβ) — $SmPO_4$, Eu (Lα, LIFH) — $EuPO_4$, Pr (Lβ) — $PrPO_4$, Nd (Lα) — $NdPO_4$, Ce (Lα) — $CePO_4$, La (Lα) — $LaPO_4$, Fe (Kα) — гематит, Mn (Kα) — родоніт, Ti (Kα) — рутил.

Формулу бастнезиту та синхізиту розраховано на 3/6 атомів Оксигену, OH + F + Cl = = 1 ф. о. та сума на кристалохімічні позиції B = 1/2 (B = S, P, As, C, Si). Формули клиноцоїзиту та аланіту нормалізовано на вісім катіонів (A + M + T) = 8. Формулу титаніту розраховано на основі суми трьох катіонів та п'яти аніонів (F + OH). Формулу плагіоклазу розраховано на вісім, а біотиту — на 22 атоми Оксигену. Хлорит перераховано на основі восьми атомів кисню, а Fe^{2+}/Fe^{3+} та OH-група — відповідно до балансу речовини в кристалохімічних позиціях.

Петрографія вмісних порід. Рідкісноземельно-хлоритову асоціацію досліджено в біотит-цоїзитовому плагіогнейсі та в межах контактової зони плагіогнейсу та графіт-біотитового гнейсу, ці породи частково були описані раніше [4, 21].

Біотит-цоїзитовий плагіогнейс (рис. 1 *а*, *б*) має досить добре виражену смугасту та очко-



а *б* *в* *г*

Рис. 1. Загальні структурно-текстурні риси гнейсів, електронномікроскопічні мікрофотографії в режимі відбитих електронів: *а, б* — смугаста, очкова текстура плагіогнейсу, з округлими порфіробластами плагіоклазу серед біотит-цоїзит-титанітового матриксу та з мономінеральними прожилками кварцу, зображення *б* демонструє приуроченість бастнезит-хлорит-цоїзитових асоціацій до меланократових ділянок; *в, г* — чітко виражена лінзоподібна, плойчаста текстура графіт-біотитового гнейсу. Скорочені назви мінералів: Bt — біотит, Bst — бастнезит, Ep — епідот, Grp — графіт, Chl — хлорит, Cof — кофініт, Pl — плагіоклаз, Qtz — кварц, Py — пірит

ву текстури, проявлені у практично мономінеральних смужках потужністю від 50 до 150 мкм, які складені рекристалізованими зернами кварцу розміром 10—15 мкм, та потужнішими прошарками (15—70 мкм), складеними плагіоклазом, біотитом, епідотом, кварцом. Структура таких прошарків порфіробластова завдяки наявності крупних округлих зерен плагіоклазу (100—150 мкм), між якими знаходяться дрібніші зерна (<30 мкм) матриксу. Подекуди границі між смужками розмиті, а мономінеральні кварцові зони можуть набувати форми лінз. Головними мінералами (за зменшенням вмісту) є плагіоклаз, кварц, цоїзит, біотит, графіт, хлорит. Акцесорні — титаніт (до 3 %), апатит, циркон, аланіт, бастнезит. Рудна мінералізація представлена арсенопіритом, піритом, халькопіритом, сфалеритом.

Графіт-біотитовий гнейс (рис. 1, *в*, *г*) має чітко виражену лінзоподібну, мікроплойчасту текстуру. Лінзочки за розміром зазвичай менше 4 мм, подекуди зовсім дрібні, помітні лише під мікроскопом. Структура бластомілонітова, розмір зерен у лінзочках становить переважно 40—100 мкм, у міжлінзовому просторі дещо менший — 5—40 мкм. За мінеральним складом міжлінзовий простір вирізняється помітно більшим вмістом графіту та біотиту.

Мінеральний склад (за зменшенням відсоткового вмісту): кварц, плагіоклаз, біотит, графіт, титаніт, епідот. Серед акцесорних — апатит, циркон, кофініт, Ce-монацит. Рудна мінералізація представлена піритом, арсено-

піритом, халькопіритом, сфалеритом пентландитом, серед поодиноких знахідок — зерна молібденіту та галеніту.

Контактова зона порівняно різка, проявлена в зміні структурних особливостей порід, появі тріщинуватості та розвитку сульфідної мінералізації та хлоритизації вздовж тріщин.

Хімічний склад мінералів рідкісноземельно-хлоритової асоціації. *Хлорит*, що асоціює з синхізитом, розташований у межах периферійної зони сульфідних прожилків уздовж площин тріщин, має радіально-концентричну та волокнисту форми. Для цих хлоритів характерний найвищий вміст MgO (2,52—7,27 мас. %), за залізистістю (f = 74,2—90,6 at. %) вони потрапляють в поле делеситу (рис. 2).

Приконтактовий хлорит, локалізований поблизу карбонат-хлорит-сульфідних жил, формує агрегати у вигляді гнізд розміром до 50 μm (рис. 3, *б*, *в* — верхній правий кут). Внутрішня будова неоднорідна, характеризується чітко проявленою зональністю, що виражена різним вмістом магнію і заліза. Так, центральна частина є більш залізистою (f = 74,1 at. %) та представлена делеситом, найтемніша (проміжна) частина є більш магнезіальною (f = 46,3 at. %) та представлена діабонтитом. Периферійна частина відповідає діабонтиту, тут містяться численні голочки петландиту (рис. 3, *б*). Рідкісноземельні карбонати у цій асоціації відсутні.

У зоні контакту хлорити тісно асоціюють із піритом та синхізитом і характеризуються вмістом MgO (8,9—11,0 мас. %.), f — 60,7—69,3 ат. %, за хімічним складом відповідають діабонтиту (рис. 3, *в*).

Хлорит із біотит-цоїзитового гнейсу, що локалізується в обрамленні порфіробластів плагіоклазу в асоціації з бастнезитом, цоїзитом та реліктами аланіту, представлений дрібними ксеноморфними зернами. Вміст магнію (4,43—5,18 мас. %) у цих хлоритах є найнижчим серед інших досліджених хлоритів і за залізистістю (f — 76,8—81,5 ат. %) вони відповідають делеситу (рис. 3, *г*, *д*, *е*). Відмінною рисою цих хлоритів є підвищений вміст Cr_2O_3 (в межах 0,2—0,6 мас. %).

Вміст SiO_2 у всіх хлоритах коливається у досить вузьких межах — 29,0—31,6 мас. %, вміст алюмінію в тетраедричній позиції —1,49—1,702 ф. о. Вміст домішкових елементів є досить низьким: до 0,2 % TiO_2 і MnO, до 0,9 % CaO. Вміст Na_2O та K_2O на рівні межі визначення. Репрезентативні аналізи хлоритів із різних зон представлено в табл. 1.

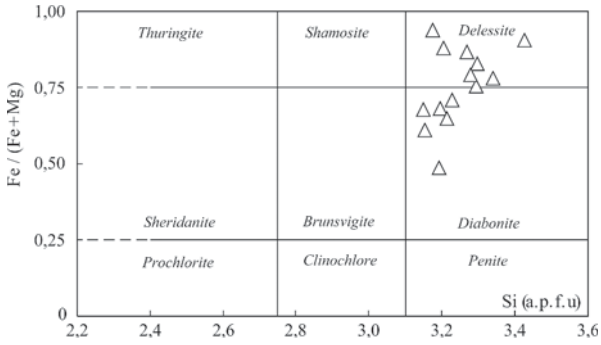


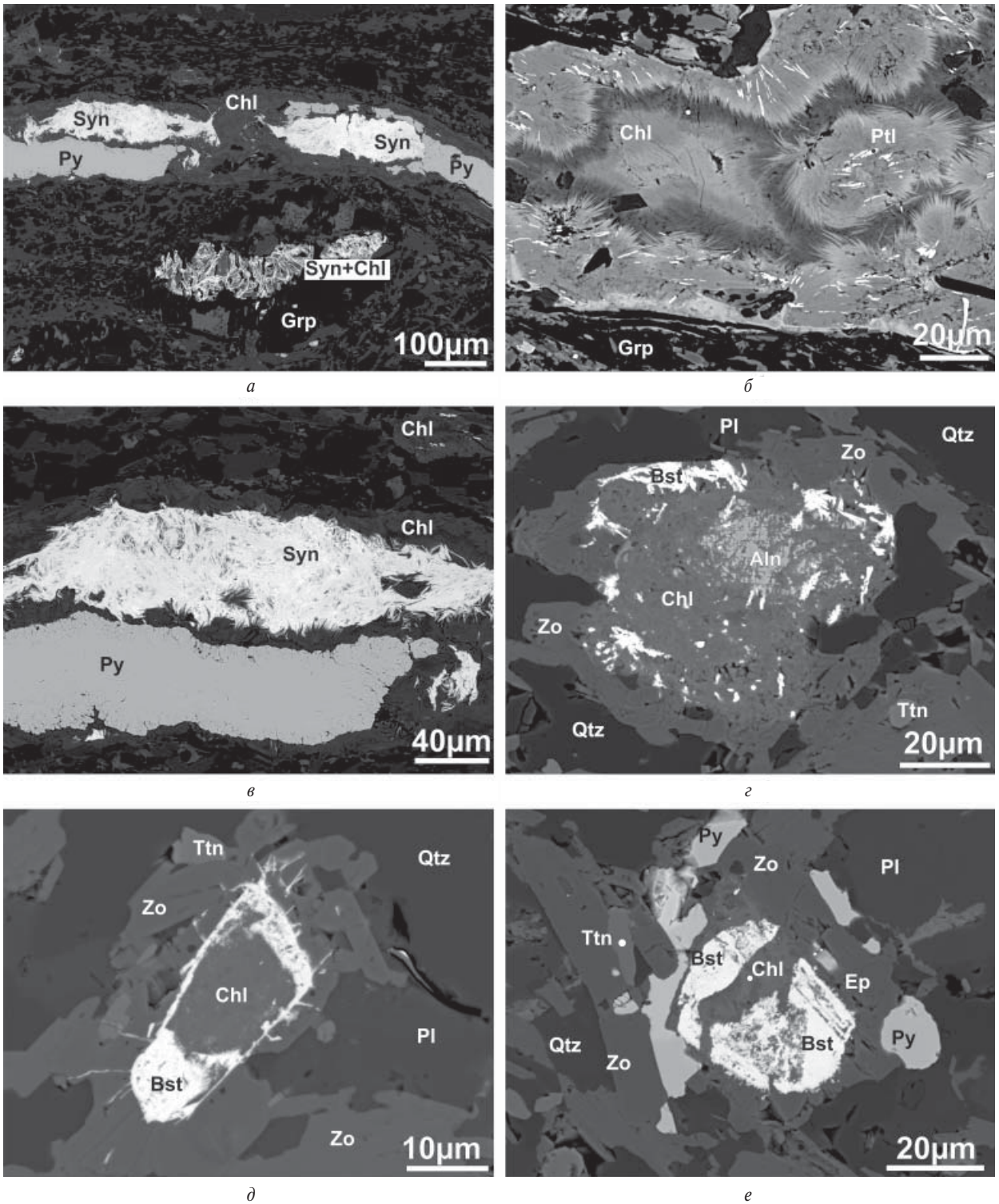
Рис. 2. Хімічний склад хлоритів контактової зони та біотит-цоїзитового плагіогнейсу, за [18]

Температура формування хлориту, розрахована за декількома джерелами (табл. 1) коливається у межах 308—494 °С, середня 413,7 °С за [21], та 423,9 °С за [23]. Варто зазначити, що гніздовий хлорит зональної будови демонструє поступове зменшення температури від діабонтитової до делеситової зони: від 461 до 363 °С відповідно.

Рідкісноземельна акцесорна мінералізація представлена бастнезитом та реліктами аланіту в біотит-цоїзитових гнейсах, а також синхізитом у контактовій зоні. Окрім зазначених аланіту та карбонатів у графіт-біотитових гнейсах наявні рідкісноземельні фосфати (Ce-монацит), що не є предметом цієї роботи. Кристалохімічні формули рідкісноземельних мінералів указано в табл. 2.

Аланіт представлений ксеноморфними реліктовими зернами, дуже рідко у структурах заміщення можна прослідкувати первинні ідіоморні обриси мінералу (рис. 3, *г*, *д*). У зв'язку з високим ступенем перетворення аланіту та дрібного розміру його зерен вдалось виконати лише один якісно прийнятний аналіз аланіту мас. %: SiO_2 — 32,42, TiO_2 — 0,38, Al_2O_3 — 18,62, FeO — 11,15, SrO — 0,56, Y_2O_3 — 0,19, La_2O_3 — 6,23, Ce_2O_3 — 10,96, Pr_2O_3 — 0,95, Nd_2O_3 — 2,99, Sm_2O_3 — 0,09, ThO_2 — 0,05. Мінерал представлений церієвим різновидом, що не містить торію та магнію. Вміст заліза та мангану нижчий від межі визначення.

Ce-синхезит формується виключно в межах контактової зони як у середині, так і на периферії сульфідних жил та в породах поблизу них. Форма синхізиту скелетова, веретеноподібна, волокниста (рис. 3, *а*, *с*).



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 3. Рідкісноземельно-хлоритові асоціації метапелітів, електронномікроскопічні мікрофотографії в режимі відбитих електронів: *а* — асоціація синхізит-хлорит-пірит, прожилок у контактовій зоні, у нижній частині рисунку периферійна синхізит-хлоритова асоціація скелетовидної форми; *б* — зональне зерно гніздового хлориту; *в* — асоціація синхізит-хлорит-пірит, у верхньому правому куті зображення – гніздовий хлорит з петландитом; *г* — реліктовий аланіт (центральна частина зерна, ксеноморфні залишки світло-сірого кольору) в структурі бастнезит-хлорит-цоїзитових асоціацій; *д* — псевдоморфоза бастнезиту та хлориту, що замістила первинний аланіт, навколо якої характерне обростання цоїзитом у вигляді «корони»; *е* — коронарна структура сформована зернами цоїзиту та піриту навколо бастнезит-хлоритового зростку. Скорочені назви мінералів: Bt — біотит, Bst — бастнезит, Ep — епідот, Grp — графіт, Chl — хлорит, Pl — плагіоклаз, Ptl — пентландит, Py — пірит, Zo — цоїзит, Ttn — титаніт, Qtz — кварц, Syn — синхізит

Таблиця 1. **Хімічний склад хлоритів**

Компонент	Номер аналізу									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	28,98	29,65	29,54	29,60	29,48	29,05	28,95	30,24	29,33	31,60
TiO_2	0,10	0,14	0,07	0,20	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,09
Al_2O_3	16,76	16,76	12,37	15,01	14,83	10,56	12,62	13,25	15,87	16,69
Cr_2O_3	0,42	0,28	0,00	0,03	0,01	0,07	0,02	0,02	0,04	0,01
Fe_2O_3	4,54	5,90	1,57	2,39	2,39	2,11	1,61	2,76	2,24	2,94
FeO	30,72	25,30	34,41	30,53	28,10	41,19	35,86	33,90	30,54	21,86
MnO	0,35	0,31	0,34	0,19	0,22	0,00	0,26	0,22	0,19	0,13
MgO	4,43	5,18	8,91	9,95	11,00	2,52	7,27	7,12	10,21	15,97
NiO	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,36	0,45	0,16	0,23	0,30	0,86	0,26	0,25	0,13	0,15
Na_2O	0,05	0,00	0,04	0,03	0,03	0,04	0,08	0,11	0,00	0,02
K_2O	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,12	0,01	0,03	0,01	0,02
BaO	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,00	0,03	0,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02
H_2O*	15,97	15,98	15,99	15,98	15,99	15,98	16,00	15,99	15,99	15,99
O = F, Cl	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	97,47	94,63	98,14	99,23	97,33	96,69	97,49	98,65	99,69	101,25
Формульні коефіцієнти										
	3,21	3,30	3,30	3,20	3,21	3,43	3,28	3,34	3,15	3,19
Si	6,411	6,597	6,591	6,391	6,427	6,851	6,560	6,681	6,298	6,383
Al_{IV}	1,589	1,403	1,409	1,609	1,573	1,149	1,440	1,319	1,702	1,617
Al_{VI}	2,845	3,073	1,862	2,240	2,266	1,810	1,950	2,163	2,340	2,389
Ti	0,016	0,023	0,012	0,032	0,006	0,009	0,000	0,000	0,000	0,013
Cr	0,074	0,050	0,000	0,005	0,002	0,012	0,004	0,004	0,007	0,002
Fe^{3+}	0,756	0,988	0,264	0,389	0,392	0,375	0,275	0,459	0,362	0,447
Fe^{2+}	5,683	4,707	6,420	5,514	5,124	8,124	6,795	6,264	5,484	3,692
Mn	0,066	0,059	0,063	0,034	0,040	0,000	0,049	0,040	0,035	0,022
Mg	1,46	1,72	2,964	3,204	3,573	0,885	2,456	2,346	3,269	4,808
Ni	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zn	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,086	0,106	0,037	0,052	0,070	0,218	0,063	0,058	0,030	0,032
Na	0,045	0,000	0,035	0,021	0,025	0,039	0,073	0,091	0,002	0,016
K	0,013	0,012	0,013	0,018	0,010	0,072	0,005	0,014	0,004	0,011
Ba	0,006	0,009	0,000	0,000	0,000	0,007	0,004	0,000	0,006	0,000
F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl	0,027	0,022	0,013	0,015	0,009	0,023	0,004	0,013	0,008	0,014
OH*	7,973	7,978	7,987	7,985	7,991	7,977	7,996	7,987	7,992	7,986
f, %	81,5	76,8	69,3	64,8	60,7	90,6	74,2	74,1	64,1	46,3
T, C*	н. в.	н. в.	392	456	445	308	402	363	486	459
T, C**	н. в.	н. в.	402	465	452	326	414	375	494	461

Примітки: * [10], **[20], $f = Fe/(Fe + Mg) \times 100$ %; 1, 2 – хлорит в асоціації з кліноцоїзитом, аланітом, бастнезитом; 3–5 – жила на зоні контакту, асоціація хлорит-синхізит-пірит; 6, 7 – зростання хлорит + синхізит, поблизу контактової жили; 8–10 – гніздовий хлорит, н. в. – не визначали.

Розвивається у вигляді псевдоморфоз по хлориту, формуючи скелетоподібні зерна розміром до 500 мкм, видовжені уздовж фоліатності порід. За хімічним складом належить до F-різновиду (F/(F+OH) — 0,79—0,99), з низьким вмістом Cl (<0,05 мас. %) та помірним (0,43—0,50) значенням Ca/(Ca + *REE* + Y) (рис. 4). Вміст (*LREE — light rare earth elements*) переважає над вмістом середніх (*MREE — middle rare earth elements*) та важких (*HREE — heavy rare-earth elements*) РЗЕ, а співвідношення *LREE* має такий вигляд Ce > La > Nd > Pr > Gd > Sm. На відмінну від бастнезиту, синхізит має дещо вищий вміст Y_2O_3 (1,77—2,17 мас. %) та містить невелику кількість барію.

Ce-бастнезит поширений в основній масі біотит-цоїзитового плагіогнейсу, де формує складні агрегати з хлоритом в асоціації з цоїзитом. Бастнезит локалізований у хлоритовій матриці, в центральній частині якої діагностовано дрібні релікти аланіту (рис. 3, *г—е*). На периферії розташовані зерна цоїзиту, часто з титанітом та піритом, що формують коронарну структуру навколо аланіт-бастне-

Таблиця 2. **Вибіркові хімічні аналізи бастнезитів та синхізитів.**

Компонент	Синхізит			Бастнезит			Компонент	Синхізит			Бастнезит		
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6
SO_3	0,07	0,16	0,05	0,04	0,12	0,12	C розр.	1,992	1,990	1,996	0,999	0,997	0,997
P_2O_5	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	S	0,003	0,006	0,002	0,001	0,003	0,003
As_2O_5	0,13	0,11	0,06	0,00	0,00	0,00	P	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
SiO_2	0,04	0,07	0,19	0,15	0,44	1,28	As	0,004	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000
ThO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	1,35	0,88	Σ *B*	*2,000*	*2,000*	*2,000*	*1,000*	*1,000*	*1,000*
UO_2	0,02	0,04	0,00	0,00	0,03	0,08	Si	0,002	0,004	0,010	0,005	0,015	0,042
Al_2O_3	0,01	0,01	0,08	0,05	0,06	0,15	Th	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,007
Y_2O_3	1,98	2,06	2,09	0,55	0,26	0,85	Y	0,058	0,059	0,058	0,010	0,005	0,015
La_2O_3	13,56	12,25	11,85	25,27	13,80	17,97	La	0,277	0,243	0,227	0,322	0,176	0,217
Ce_2O_3	22,95	20,78	20,36	30,11	33,11	27,64	Ce	0,465	0,410	0,388	0,381	0,418	0,332
Pr_2O_3	2,69	2,57	2,62	2,56	3,95	2,74	Pr	0,054	0,050	0,050	0,032	0,050	0,033
Nd_2O_3	11,25	10,45	10,41	10,99	13,98	13,32	Nd	0,222	0,201	0,193	0,136	0,172	0,156
Sm_2O_3	0,83	0,92	0,82	0,40	0,71	0,75	Sm	0,016	0,017	0,015	0,005	0,008	0,008
Eu_2O_3	0,31	0,27	0,27	0,31	0,28	0,44	Eu	0,006	0,005	0,005	0,004	0,003	0,005
Gd_2O_3	1,48	1,36	1,47	0,79	0,52	1,07	Gd	0,027	0,024	0,025	0,009	0,006	0,012
Tb_2O_3	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	Tb	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Dy_2O_3	0,29	0,19	0,32	0,08	0,02	0,09	Dy	0,005	0,003	0,005	0,001	0,000	0,001
Ho_2O_3	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	Ho	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Lu_2O_3	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	Lu	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
CaO	14,10	15,91	17,57	1,77	2,16	2,77	Ca	0,836	0,918	0,979	0,065	0,080	0,097
BaO	0,00	0,25	0,00	0,03	0,33	0,14	Ba	0,000	0,005	0,000	0,000	0,004	0,002
PbO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	Na^+	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
MnO	0,03	0,01	0,00	0,02	0,13	0,11	Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	Mn	0,001	0,000	0,000	0,001	0,004	0,003
FeO_t	0,49	1,05	0,82	0,93	1,56	1,67	Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Fe	0,023	0,047	0,036	0,027	0,045	0,046
CO_2 розр.	26,39	27,07	28,11	21,17	21,16	22,28	Σ *B*	1,991	1,989	1,991	0,998	0,997	0,981
H_2O розр.	0,06	0,53	1,06	2,66	1,45	1,80	OH^-	0,010	0,095	0,184	0,613	0,333	0,393
F	5,64	5,30	4,95	3,50	6,03	5,79	F^-	0,986	0,902	0,813	0,383	0,658	0,600
Cl	0,04	0,03	0,03	0,07	0,15	0,12	Cl^-	0,004	0,003	0,003	0,004	0,009	0,007
O=F	–2,37	–2,23	–2,08	–1,47	–2,54	–2,44	Σ *X*	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
O=Cl	–0,01	–0,01	–0,01	–0,02	–0,03	–0,03	F/(F+OH)	0,99	0,90	0,82	0,38	0,66	0,60
Σ	99,99	99,23	101,11	99,97	99,02	99,65	*C/CRY	0,43	0,47	0,50	0,07	0,09	0,11

Примітка: CO_2, H_2Oрозр., Срозр., OH^- — розраховано за стехіометрією, *C/CRY = Ca/(Ca + *REE* + Y); Er_2O_3, Tm_2O_3, Tb_2O_3 — нижче рівня чутливості, тому не вказано.

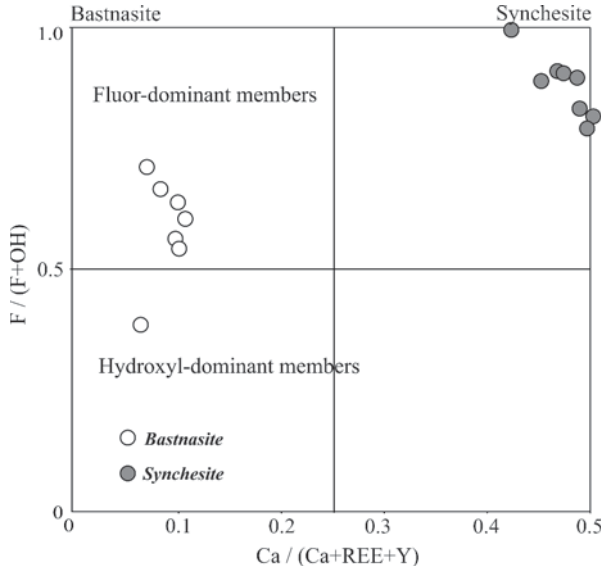


Рис. 4. Діаграма розподілу (Bas-OH — Syn-OH) — (Bas-F — Syn-F), що демонструє склад рідкісноземельних карбонатів

зит-хлоритових асоціацій. Стехіометричний склад бастнезиту вказує, що у більшості зерен F домінує над OH групою, значення F/(F + OH) — 0,54—0,71, лише в одному зерні це значення дорівнює 0,38 (рис. 4). Вміст Cl дещо вищий, ніж у синхізитах (<0,15 мас. %). Для всіх зерен характерне дуже низьке значення Ca/(Ca + REE + Y) (<0,11). Синхізит і бастнезит мають подібне кількісне співвідношення *LREE*, однак у бастнезиті значно нижчий вміст Y_2O_3 (0,26—1,04 мас. %). Репрезентативні аналізи рідкісноземельних карбонатів наведено в табл. 2.

Таблиця 3. **Вибіркові хімічні аналізи польових шпатів**

Компонент	Номер аналізу						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	59,90	60,52	61,99	64,36	59,10	57,82	59,38
TiO_2	0,00	0,05	0,12	0,00	0,00	0,05	0,02
Al_2O_3	25,43	25,06	24,86	18,62	26,68	27,11	26,49
FeO	0,30	0,16	0,09	0,19	0,01	0,07	0,27
MnO	0,01	0,06	0,01	0,04	0,00	0,00	0,01
MgO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
CaO	7,20	6,85	6,00	0,01	8,16	8,90	7,94
Na_2O	7,40	7,68	8,32	0,06	6,96	6,55	7,15
K_2O	0,10	0,09	0,08	17,02	0,07	0,09	0,10
BaO	0,00	0,04	0,00	0,37	0,06	0,01	0,04
SrO	0,06	0,07	0,14	0,017	0,09	0,08	0,12
P_2O_5	0,00	0,01	0,02	0	0,02	0,03	0,00
Σ	100,42	100,58	101,65	100,69	101,16	100,72	101,52
Формульні коефіцієнти							
Si	2,662	2,682	2,712	2,977	2,612	2,573	2,618
Al	1,332	1,309	1,282	1,016	1,389	1,422	1,377
Ti	0,000	0,001	0,004	0,000	0,000	0,002	0,001
Fe	0,011	0,006	0,003	0,007	0,000	0,003	0,010
Mn	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Mg	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,343	0,325	0,281	0,001	0,386	0,424	0,375
Na	0,637	0,660	0,705	0,006	0,597	0,565	0,611
K	0,006	0,005	0,005	1,004	0,004	0,005	0,006
Ba	0,000	0,001	0,000	0,007	0,001	0,000	0,001
Sr	0,001	0,002	0,004	0,000	0,002	0,002	0,003
P	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
X(An)	0,347	0,328	0,284	0,00	0,391	0,427	0,378
X(Ab)	0,65	0,67	0,71	0,006	0,60	0,57	0,62
X(Kfs)	0,01	0,01	0,00	0,99	0,00	0,01	0,01

Примітка: 1—4 — графіт-біотитовий плагіогнейс: 1—3 — плагіоклази, 4 — мікроклін; 5—7 — біотит-цоїзитови плагіогнейс.

Мінерали асоціації. *Польові шпати. Плагіоклаз* представлений зернами двох генерацій.

Плагіоклаз першої генерації — це порфіробласти заокругленої форми розміром 100—300 μm, а також дрібніші реліктові ксеноморфні зерна (<100 μm), витягнуті вздовж лінійності. За хімічним складом вони відповідають андезину (X_{An} — 0,378—0,427) (табл. 3).

Плагіоклаз другої генерації формує дрібні призматичні та ксеноморфні зерна (<20 μm), які перебувають в асоціації з хлоритом, низькотитанистим біотитом, титанітом, і за хімічним складом відповідають олігоклаз-андезину (X_{An} — 0,284—0,347). Вміст домішкових компонентів в обох типах плагіоклазів дуже низький.

Мікроклін трапляється лише в акцесорній кількості у вигляді дрібних ксеноморфних кристалів (<10 μm) у тектонізованому графіт-біотитовому гнейсі. Він представлений фактично чистим мікрокліном (X_{Ab} = 0,006) та майже не містить елементів-домішок, за винятком BaO (0,37 мас. %).

Біотит світло-коричневого забарвлення формує дрібні луски розміром <50 μm, значною мірою деформовані внаслідок тектонічних перетворень. За хімічним складом досить одно-

Таблиця 4. **Вибіркові хімічні аналізи біотитів**

Параметр	Біотит з графіт-біотитового гнейсу				Біотит-цоїзитовий плагіогнейс			
	Номер аналізу							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	38,17	38,83	37,95	38,97	38,90	37,26	38,69	38,20
TiO_2	0,94	1,27	0,98	1,12	1,13	1,03	1,34	0,91
Al_2O_3	17,96	17,82	17,84	17,38	18,05	18,10	17,61	17,88
Cr_2O_3	0,10	0,02	0,01	0,08	0,00	0,09	0,08	0,03
FeO	15,70	15,11	15,50	14,95	15,16	16,49	15,05	14,95
MnO	0,17	0,16	0,15	0,19	0,26	0,11	0,26	0,23
MgO	13,45	13,20	13,09	12,55	13,43	13,66	13,05	13,01
CaO	0,06	0,02	0,05	0,07	0,09	0,09	0,04	0,05
Na_2O	0,00	0,00	0,03	0,06	0,07	0,03	0,02	0,08
K_2O	9,04	9,99	9,94	9,72	10,18	8,67	10,25	9,97
F	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
H_2O	4,01	4,09	4,03	4,03	4,11	4,03	4,07	4,03
O=F, Cl	0,04	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Σ	99,74	100,54	99,59	99,14	101,41	99,57	100,48	99,36
Формульні коєфіценти								
Si	5,642	5,691	5,641	5,785	5,665	5,534	5,692	5,676
Al_{IV}	2,358	2,309	2,359	2,215	2,335	2,466	2,308	2,324
Al_{VI}	0,772	0,770	0,767	0,827	0,763	0,703	0,746	0,808
Ti	0,104	0,140	0,109	0,125	0,124	0,115	0,148	0,102
Cr	0,011	0,002	0,001	0,010	0,000	0,010	0,009	0,003
Fe	1,941	1,852	1,927	1,857	1,846	2,048	1,852	1,858
Mn	0,022	0,020	0,019	0,024	0,032	0,013	0,032	0,029
Mg	2,964	2,885	2,900	2,777	2,916	3,026	2,863	2,882
Ca	0,010	0,004	0,008	0,011	0,014	0,014	0,006	0,007
Na	0,001	0,000	0,010	0,016	0,019	0,009	0,005	0,022
K	1,705	1,868	1,885	1,840	1,891	1,642	1,924	1,890
OH	3,955	3,995	3,993	3,994	3,992	3,994	3,994	3,996
F	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl	0,003	0,005	0,007	0,006	0,008	0,006	0,006	0,004
f	39,6	39,1	39,9	40,1	38,8	40,4	39,3	39,2
T, °C	467	556	481	521	525	494	568	460

рідний, залізистість дорівнює 39,1—40,4 ат. %, вміст TiO_2 — 0,91—1,4 мас. % (табл. 4). Серед домішкових компонентів у помітній кількості наявний лише MnO (<0,15 мас. %). Температура утворення, розрахована за вмістом титану, становила 460— 570 °С.

Титаніт представлений дрібними (<10 μm) клиновидними, ксеноморфними або округлими зернами. За хімічним складом вирізняються два типи, перший проаналізований у тектонізованому графіт-біотитовому гнейсі, інший — у плагіогнейсі очкової структури. Першому властивий вищий вміст, мас. %: Al_2O_3 — 2,08—2,38, Y_2O_3 —1,21—2,26 та Nb_2O_5 — <0,45. Вміст Al_2O_3 у титанітах другого типу складає 1,53—1,73 %, а вміст Nb_2O_5

Таблиця 5. **Вибіркові хімічні аналізи цоїзитів і титанітів**

Параметр	Епідот					Параметр	Титаніт			
	1	2	3	4	5		1	2	3	4
SiO_2	38,62	38,97	38,77	38,31	38,70	SiO_2	30,42	29,35	31,07	31,03
TiO_2	0,10	0,14	0,08	0,11	0,16	TiO_2	33,10	34,55	35,81	35,50
Al_2O_3	28,98	28,67	28,81	28,64	29,05	Al_2O_3	2,10	2,08	1,73	1,85
V_2O_3	0,18	0,65	0,14	0,10	0,06	V_2O_3	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.
FeO_t	5,75	3,76	5,64	6,51	5,87	FeO_t	0,32	0,32	0,29	0,44
MnO	0,11	0,13	0,15	0,14	0,07	MnO	0,00	0,03	0,02	0,07
MgO	0,03	0,05	0,34	0,33	0,01	MgO	0,02	0,00	0,03	0,04
CaO	23,77	23,77	23,05	22,85	24,03	CaO	27,40	26,88	28,58	28,60
SrO	0,08	0,13	0,15	0,09	0,10	SrO	0,00	0,07	0,05	0,08
Na_2O	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	Na_2O	0,01	0,00	0,00	0,01
K_2O	0,03	0,08	0,43	0,02	0,02	K_2O	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.
Y_2O_3	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	Y_2O_3	1,98	2,26	0,06	0,04
Nb_2O_5	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	Nb_2O_5	0,26	0,45	0,10	0,08
F	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	F	0,22	0,22	0,36	0,41
H_2O_c	1,95	1,93	1,94	1,93	1,95	H_2O_c	4,33	4,32	4,38	4,36
O=F	н. в	н. в	н. в	н. в	н. в	O=F	–0,09	–0,09	–0,15	–0,17
Σ	99,65	98,32	99,49	99,03	100,02	Σ	100,09	100,42	102,32	102,31
Формульні коефіцієнти										
Si	2,976	3,024	2,990	2,978	2,977	Si	1,027	0,995	1,023	1,021
Al	0,024	0,000	0,010	0,022	0,023	Nb	0,004	0,007	0,001	0,001
Σ *T*	3,000	3,024	3,000	3,000	3,000	Σ *T*	1,032	1,003	1,025	1,023
V	0,011	0,040	0,009	0,006	0,004	Ti	0,841	0,882	0,887	0,879
Al	2,608	2,622	2,609	2,601	2,610	Zr	0,000	0,000	0,001	0,000
Fe	0,371	0,244	0,364	0,423	0,378	Al	0,084	0,083	0,067	0,072
Mn	0,007	0,008	0,010	0,009	0,005	Σ *T*	0,925	0,965	0,955	0,950
Σ *M*	2,997	2,914	2,991	3,040	2,997	Y	0,036	0,041	0,001	0,001
Ca	1,962	1,976	1,904	1,903	1,981	Mg	0,001	0,000	0,001	0,002
Sr	0,003	0,006	0,007	0,004	0,004	Ca	0,991	0,977	1,008	1,008
Mg	0,003	0,006	0,039	0,038	0,001	Mn	0,000	0,001	0,001	0,002
Na	0,009	0,009	0,000	0,000	0,000	Fe	0,009	0,009	0,008	0,012
K	0,003	0,008	0,042	0,001	0,002	Na^+	0,001	0,000	0,000	0,000
Σ *A*	1,982	2,005	1,992	1,947	1,988	K	0,000	0,000	0,000	0,000
OH-*calc*	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	Σ M	1,043	1,032	1,020	1,027
Zoisite	0,87	0,90	0,87	0,86	0,87	OH	0,976	0,977	0,963	0,958
Epidot	0,12	0,08	0,12	0,14	0,13	F	0,024	0,023	0,037	0,042
Pemont	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Cl	0,000	0,000	0,000	0,000

Примітка: 1—3 — кліноцоїзит з графітового гнейсу, 4—5 — очкового, f = Fe /(Fe + Mg), H_2O_c — вміст води розрахований з стехіометрії, н. в. — не визначено.

та Y_2O_3 <0.2 мас. %. Вміст FeO в обох типах подібний і становить 0,48 мас. % (табл. 5).

Цоїзит поширений у вигляді дрібних (<15 mμ) ксеноморфних або призматичних кристаликів в асоціації з титанітом, хлоритом і біотитом. Цоїзит у біотит-цоїзитовому гнейсі завжди формує обрамлення аланітів. За хімічним складом цоїзити досить однорідні, загальну формулу можна представити у вигляді $Zo_{0,843-0,897}$ $Ep_{0,146-0,083}$ $Pmt_{0,001-0004}$. Серед домішок у незначній кількості є V_2O_3 (<0,4 мас. %) (табл. 5).

Сульфіди та сульфоарсеніди. Найпоширеніший серед сульфідів пірит, представлений двома типами. Перший хаотично розподілений у загальній масі, має різну форму від ксеноморфної до чітко ідіоморфної. Другий тип формує лінзовидні прожилки між двома типами гнейсів в асоціації з хлоритом. Часто пірит заміщує сфалерит. За хімічним складом однорідний.

Арсенопірит ксеноморфний або призматичний розміром <40 μm, має чітко виражену зональну внутрішню будову, що обумовлено переважно варіаціями вмісту Co та S. Вміст Co коливається від 1,72 до 4,72 мас. %, а на ділянках із найвищим вмістом Co вміст Ni може сягати 0,93, а в інших ділянках становити <0,28 мас. %.

Сфалерит трапляється у вигляді поодиноких зерен розміром <70 μm, іноді заміщений піритом. За хімічним складом однорідний, серед домішок є Fe (6,25—7,21 мас. %) та Co (0,68—0,71 мас. %).

Молібденіт представлений поодинокими зернами в асоціації з піритом і сфалеритом.

Обговорення. Аланіт є не лише поширеним акцесорним мінералом плутонічних порід, а й досить часто трапляється в різних типах метаморфічних [15, 16]. Термодинамічна стабільність аланіту ще недостатньо вивчена, однак з'ясовано, що дисакісит (магнієвий аналог аланіту) є стабільним в області 200— 1500 MPa за температури 300—550 °C [19]. Вище цих значень стабільним є Ce-монацит. Зростання вмісту CaO в системі зумовлює зростання меж стійкості аланіту — до 800 °C за 1500 MPa, якщо вміст CaO > 3 мас. %. На зростання стійкості аланіту у метапелітах з вищим вмістом CaO та Al_2O_3 вказували також [22—26].

Незалежно від первинного походження, аланіт часто розпадається чи трансформується в інші рідкісноземельні фази під дією гідротермального флюїду. Найпоширенішим продуктом заміщення є бастнезит, набагато рідше — синхізит. Такі перетворення первинного аланіту на вторинні *REE*-вмісні карбонати (бастнезит, синхізит, паризит) були описані у ряді наукових публікацій [8, 14, 25]. Поява бастнезиту (та синхізиту) з іншими продуктами розпаду свідчить про наявність [CO_2, F, OH^-] у метасоматичному флюді [8, 25]. Відповідно до [24], фторкарбонати можуть формуватись у доволі широкому діапазоні значень температури (аж до 750 °C).

Процес заміщення аланіту передбачає входження значної кількості води в структуру мінералу, що доведено теоретичними розрахунками та статистичними результатами мікрозондового аналізу [14]. Формування бастнезиту може бути схематично описане реакцією: аланіт + флюїд ↔ бастнезит + глинисті мінерали ± флюорит ± торит + магнетит, де глинисті мінерали можуть бути представлені каолінітом, монтморилонітом, слюдами, хлоритом. Така реакція заміщення є характерною для аланіту магматичного генезису на пізніх низькотемпературних гідротермальних стадіях, проте за деякої кореляції може бути справедливою і у нашому випадку. Крім того, синхізит може заміщувати аланіт або паризит в умовах низьких фацій метаморфізму багатих кальцієм граувак (*Drahany Upland*, Чехія) за максимальної температури близько 300—360 °C і тиску <220 MPa [13].

Ґрунтуючись на отриманих результатах мінералогічних досліджень, можемо припустити, що первинна мінеральна асоціація породотвірних мінералів — Pl_{39-41} + *Bt* (TiO_2 >1) + *Qtz* + *Grph* ± *Ttn* (тип 1) ± *Ilm* ± *Py*, а також сфалерит, молібденіт, апатит, аланіт, монацит, циркон. В текнонічних зонах діафторичні перетворення порід спричиняли перекристалізацію первинної мінеральної асоціації з формуванням більш низькотемпературного парагенезису, а саме: Pl_{28} + *Bt* (TiO_2 <1) + *Zo* + *Ttn* (тип 2) + *Chl* + *Mic*.

Деформаційні зміни гнейсів стали сприятливим фактором для проникнення гідротермально-метасоматичного флюїду, збагаченого на CO_2, S, F, H_2O. Як наслідок, такий флюїд обумовлював перетворення первинного аланіту з формуванням специфічних коронарних структур за такою реакцією:

аланіт + флюїд [CO_2, OH^-, S] → бастнезит + цоїзит + хлорит + пірит. Температурний інтервал формування *REE*-карбонат-хлорит-піритових асоціацій — 425— 310 °С. Формування синхізиту в асоціації з піритом і хлоритом, очевидно, пов'язане з розчиненням *REE*-вмісних мінералів (аланіту, або *REE*-вмісних титаніту та епідоту), частковою ремобілізацією РЗЕ та їх подальшим концентруванням в зонах пониженого тиску та підвищеної проникності порід та тріщинуватості (формування синхізит-хлоритових асоціацій уздовж піритових прожилків та гніздового хлориту поблизу контактової зони). Подібний розподіл РЗЕ у бастнезиті та синхізиті свідчить про спільне джерело первинних мінералів, що вміщують *REE*.

Висновки. *REE*-карбонат-хлорит-цоїзит-піритові асоціації демонструють специфічний парагенетичний тип вторинної мінералізації, формування якої зумовлено вторинними гідротермальними процесами, що супроводжували діафторичне перетворення порід у західному обрамленні Липнязької граніт-мігматитової структури. Формування цих асоціацій відбувалось за рахунок досить низькотемпературного гідротермально-метасоматичного флюїду, що містив S, F, C, H_2O за відновних умов. Транспортування флюїду, як і формування більшості породотвірних мінералів, було забезпечено тектонічними факторами. Зокрема, формування рідкісноземельної мінералізації в зонах тріщинуватості та катаклазу, описане в межах Балки Корабельна [7].

Подяки: роботу виконано за підтримки гранту НАН України для молодіжних лабораторій та груп (0118U006497).

Література

1. Бондаренко С.М. Золоторудна мінералізація західної частини Українського щита: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2009. 20 с.
2. Гурский Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И., Кулиш Е.А., Нечаев С.В., Третьяков Ю.И., Шумлянский В.А. (Ред.) Металлические и неметалические полезные ископаемые Украины. Том. 1. Металлические полезные ископаемые. Киев-Львов: Центр Европы, 2005. 785 с.
3. Іванов Б.Н., Маківчук О.Ф., Бугаєнко Б.В., Лисенко В.В., Єрьоменко Г.К. Основні типи рідкіснометальних родовищ і рудопроявів в західної частини Кіровоградського блоку. *Збірник наукових праць УкрДГРІ*. 2000. № 1—2. С. 101—107.
4. Лижаченко Н.М., Курило С.І., Грінченко О.В. Нові дані щодо акцесерної мінералізації Станкуватського родовища літію. *Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні», присвячена 50-річчю від дня заснування Інституту:* матеріали наук. конф. (Київ, 14—16 травня 2019 р.). Київ, 2019. С. 77—78.
5. Нечаєв С.В., Семка В.А. Рудоносные метасоматиты центральной части Украинского щита (прогнозно-поисковое значение). *Геохімія і петрологія процесів породо- та рудоутворення*. 2012. № 31—32. С. 12—23.
6. Нечаєв С.В., Кононов Ю.В. Новий генетический тип редкосноземельного оруденения в докембрийских мигматитах Европейской части СССР. *Сов. геология*. 1963. № 4. С. 123—128.
7. Степанюк Л.М., Сьомка В.О., Карли З.В., Бондаренко С.М., Довбуш Т.І., Курило С.І. Родовище Балка Корабельна (мінералогія, геохронологія) в Побузькому урановорудному районі українського щита. *Геохім. та рудоутв*. 2015. № 35. С. 3—10.
8. Berger A., Gnos E., Janots E., Fernandez A., & Giese J. Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes. *Chemical Geology*. 2008. № 254 (3—4). P. 238—248.
9. Broska I., Petrík I., Williams C.T. Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribec Mountains, Western Carpathians. *Amer. Miner.* 2000. № 85. P. 22—32.
10. Cathelineau M., Izquierdo G. Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contrib. Mineral Petrol.* 1988. № 100, P. 418—428.
11. Černy P., Černa I. Bastnaesite after allanite from Rough Rock Lake, Ontario. *Canad. Miner.* 1977. Vol. 15. P. 541—543.
12. Chakhmouradian A.R., Wall F. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more) *Elements*. 2012. № 8. P. 333—340.
13. Čopjaková R., Novák M., Franců E. Formation of authigenic monazite-(Ce) to monazite-(Nd) from Upper Carboniferous graywackes of the Drahany Upland: Roles of the chemical composition of host rock and burial temperature. *Lithos*. 2011. № 127. P. 373—385.
14. Ghent E.D. Electron microprobe study of allanite from theMt. Falconer quartz monzonite pluton, Lower Taylor Valley, South Victoria Land, Antarctica. *Canad. Miner.* 1972. № 1. P. 526—53.
15. Gieré R., Sorensen Sorena S. Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2004. № 56. P. 431—493.

16. Handoko A.D., Sanjaya E. Characteristics and genesis of Rare Earth Element (REE) in western Indonesia. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. 118. P. 1—6.
17. Henderson P., Gluyas J., Gunn G., Wall F., Woolley A. Rare Earth Elements. *Report. USGS Numbered Series*. 2011. 13 p.
18. Hey M.H. A new review of the chlorite. *Mineral. Mag*. 1954. № 30. P. 277—292.
19. Janots E., Brunet F., Goffe B., Poinssot C., Burchad M., Cemic L. Thermochemistry of monazite-(La) and dissakisite-(La): implications for monazite and allanite stability in metapelites. *Contrib. Mineral. Petrol*. 2007. № 154. P. 1—14.
20. Jowett E.C. Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer: *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27-29, 1991)*. Program with Abstracts. 1991. № 16, P. 62.
21. Lyzhachenko N., Kurylo S., Hrinchenko O. REE-mineralization in host rocks of the Stankuvatske Li-deposit (Ingul megablock, Ukrainian Shield). *Zb. Abstr. 9th mineralogical — petrological Conference* (Bratislava, 29-30 may, 2019). Komenskeho University. Bratislava, 2019. P. 35.
22. Poitrasson F. In situ investigations of allanite hydrothermal alteration:examples from calc-alkaline and anorogenic granites of Corsica southeast France). *Contrib. Mineral. Petrol*. 2002. №. 142. P. 485—500.
23. Spear Frank S. Monazite-allanite phase relations in metapelites. *Chemical Geology*. 2010. № 279. P. 55—62.
24. Uher P., Malachovsý P., Ondrejka M., Pršek J. Zr-REE-Nb mineralization in metatrachydacites of the Rakovec group (Gemeric Superunit, Western Carpathians, Slovakia): A product of interaction between host-rock and F-, CO_2-rich fluids *Z. geol. Wiss*. 2010. № 2—3. P. 167—179.
25. Uher P., Ondrejka M., Bačík P., Broska I., Konečný P. Britholite, monazite, REE carbonates, and calcite: Products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*. 2015. № 236—237. P. 212—225.
26. Wing S.A., Ferry J.M., Harisson T.M. Prorade destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol*. 2003. № 145. P. 228—250.

Надійшла 09.11.2020.

References

1. Bondarenko, S.M. (2009). Gold ore mineralization of the western part of the Ukrainian shield: Thesis of PhD in geol. science. Kyiv. 20 p. [in Ukrainian].
2. Gursky D.S., Esipchuk K.E., Kalinin V.I., Kulish E.A., Nechaev S.V., Tretiakov Yu.I., Shumliansky V.A. (Eds.) (2005). Metallic and non-metallic minerals of Ukraine. Iss. 1. Metallic minerals. Kyiv; Lviv [in Russian].
3. Ivanov B.N., Makivchuk O.F., Bugaenko V.M., Lysenko V.V., Eremenko G.K. (2000). Main types of rare-metal deposits and ore manifestations in western part of the Kirovograd block. *Scientific proceedings of UkrSGRI*, 1-2, 101-107 [in Ukrainian].
4. Lyzhachenko N.M., Kurylo S.I., Grinchenko O.V. (2019). New data on accessory mineralization of the Stankuvats'ke lithium deposit. *Scientific conference «Achievements and prospects for the development of geological science in Ukraine», dedicated to the 50th anniversary of the founding of the Institute*. Kyiv, May 14-16. P. 77-78 [in Ukrainian].
5. Nechaev S.V., Semka V.A. (2012). Ore-bearing metasomatites of the central part of the Ukrainian shield (forecast-search value). *Geochemistry and petrology of rock and ore formation processes*. No. 31-32. P. 12-23 [in Ukrainian].
6. Nechaev S.V., Kononov Y.V. (1963). A new genetic type of rare-earth mineralization in the Precambrian migmatites of the European part of the USSR. *Sov. geologiya*. No. 4. P. 123-128 [in Russian].
7. Stepanyuk L.M., Syomka V.O., Karly Z.V., Bondarenko S.M., Dovbush T.I., Kurylo S.I. (2015). Balka Korabelna deposit (mineralogy, geochronology) in the Pobuzhsky uranium ore district of the Ukrainian shield. *Geochem. and ore formation*. No. 35. P. 3-10 [in Ukrainian].
8. Berger A., Janots E., Fernandez A., Giese J. (2008). Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes. *Chemical Geology*. No. 254 (3). P. 238-248.
9. Broska I., Petrík I., Williams C.T. (2000). Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribec Mountains, Western Carpathians. *Amer. Miner*. No. 85. P. 22-32.
10. Cathelineau M., Izquierdo G. (1988). Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system: Contrib. *Mineral Petrol.* No. 100. P. 418-428.
11. Černy, P., Černa, I. (1971). Bastnaesite after allanite from Rough Rock Lake, Ontario. *Canad. Miner.* No. 15. P. 541-543.
12. Chakhmouradian A.R., Wall F. (2012). Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more*). Elements*. No. 8. P. 333-340.
13. Čopjaková R., Novák M., Franců E. (2011). Formation of authigenic monazite-(Ce) to monazite-(Nd) from Upper Carboniferous graywackes of the Drahany Upland: Roles of the chemical composition of host rock and burial temperature. *Lithos*. No. 127. P. 373-385.
14. Ghent E.D. (1972). Electron microprobe study of allanite from theMt. Falconer quartz monzonite pluton, Lower Taylor Valley,South Victoria Land, Antarctica. *Canad. Miner.* No. 11. P. 526-553.
15. Gieré R., Sorensen S.S. (2004). Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. No. 56. P. 431-493.

16. Handoko A.D., Sanjaya E. (2018). Characteristics and genesis of Rare Earth Element (REE) in western Indonesia. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 118*.
17. Henderson P., Gluyas J., Gunn G., Wall F., Woolley A. (2011). Rare Earth Elements. Report. USGS Numbered Series. 13 p.
18. Hey M.H. (1954). A new review of the chlorite. *Mineral. Mag.* No. 30. P. 277-292.
19. Janots E., Brunet F., Goffe B., Poinssot C., Burchad, M., Cemic L. (2007). Thermochemistry of monazite-(La) and dissakisite-(La): implications for monazite and allanite stability in metapelites. *Contrib. Mineral. Petrol.* No. 154. P. 1-14. https://doi.org/10.1007/s00410-006-0176-2
20. Jowett E.C. (1991). Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer: *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27-29, 1991)*. Program with Abstracts 16, P. 62.
21. Lyzhachenko N., Kurylo S., Hrinchenko O. (2019). REE-mineralization in host rocks of the Stankuvatske Li-deposit (Ingul megablock, Ukrainian Shield). *9th mineralogical-petrological Conference, (Bratislava, 29-30 may, 2019)*, Zb. Abstr., Komenskeho University, Bratislava. P. 35.
22. Poitrasson F. (2002). In situ investigations of allanite hydrothermal alteration:examples from calc-alkaline and anorogenic granitesof Corsica southeast France). *Contrib. Mineral. Petrol.* No. 142. P. 485-500.
23. Spear F.S. (2010). Monazite-allanite phase relations in metapelites. *Chemical Geology.* No. 279. P. 55-62.
24. Uher P., Malachovsý P., Ondrejka M., Pršek J. (2010). Zr-REE-Nb mineralization in metatrachydacites of the Rakovec group (Gemeric Superunit, Western Carpathians, Slovakia): A product of interaction between host-rock and F-, CO_2-rich fluids. *Z. geol. Wiss.* No. 2-3. P. 167-179.
25. Uher P., Ondrejka M., Bačík P., Broska I., Konečný P. Britholite, monazite, REE carbonates, and calcite: Products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos.* No. 236-237. P. 212-225.
26. Wing S.A., Ferry J.M., Harisson T.M. (2003). Prorade destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* No. 145. P. 228-250.

Received 09.11.2020.

N.M. Lyzhachenko[1]
E-mail: lyzhachenko@gmail.com
https://orcid.org/ 0000-0003-4466-6851
S.I. Kurylo[2]
https://orcid.org/0000-0001-8598-0551
S. M. Bondarenko[3]
https://orcid.org/ 0000-0001-7948-3583

[1] State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Science of Ukraine» 03680, Kyiv, Ukraine, Palladina av. 34-a
[2] Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences 97411, Banská Bystrica, Slovakia, Ďumbierska 1
[3] M.P. Semenenko Institute Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Science of Ukraine 03142, Kyiv, Ukraine, Palladina av. 34

RARE EARTH ACCESSORIES AND SECONDARY MINERALS IN PLAGIOGNEISSES FROM THE STANKUVATSKE LI-DEPOSIT

The Stankuvatske Li deposit (SD) is situated at western flank of the Lypniazka structure (Ingul megablock of the Ukrainian Shield). Knowledge about REE content in host metamorphic rocks is based on the results of bulk chemical analysis, but their minerals have not been determined.

For the first time rare-earth mineralization of the Stankuvatsky lithium deposit has been investigated in fine-grained gneiss with «augen» and schistose structure, porphiroblastic texture, formed as result of tectonical alteration. Our investigations were carried out using petrographic and microprobe analysis (EPMA). Mineralogically gneisses consist of quartz, plagioclase, zoizite, biotite, graphite, chlorite and abundant sulphides mainly represented by pyrite, arsenopyrite, sphalerite, molibdenite. Accessory minerals presented by titanite, apatite, monazite, zircon and coffinite. Gneisses have been subjected to deformation and hydrothermal — metasomatic alteration.

An investigation of rock-forming and accessory minerals allows to revel low-temperature alterations of primary allanite by bastnäsiteand chlorite with formation of secondary bastnäsite-chlorite-coisite-pyrite association with «coronary» texture. The penetration of S, F, CO_2, H_2O enriched fluids were caused disintegration, partial redistribution and reprecipitation of rare earth elements. As result synhysite-chlorite-pyrite association was formed.

Keywords: bastnäsite, synchysite, allanite, rare elements, Stankuvatske Li-depozit, the Ukrainian Shield.