

УДК 549.75:552.4(477.42)

Олександр Андрєєв, Олена Хлонь, **Сергій Савенок**

ННІ "Інститут геології",
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Васильківська, 90, Київ, Україна, 03022,
andreev@univ.kiev.ua

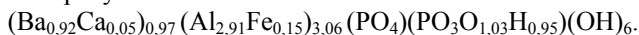
РІДКІСНІ АЛЮМОФОСФАТИ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСЬКИХ ПІСКОВИКІВ ВОЛИНСЬКОГО МЕГАБЛОКА УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Описано рідкісні алюмофосфати, виявлені в пугачівських пісковиках Волинського мегаблока Українського щита. Крім раніше визначеного горсейкситу, у пісковиках відшукали близько тридцяти кристалів флоренситу розміром до 0,2 мм та мікроскопічні виділення мінералу, який за хімічним складом відповідає проміжному між крандалітом та гояцитом (гамлінітом). Такі виділення трапляються в мікроуламках у суміші з мікронними виділеннями фосфату ітрію. Виявлено численні зростки горсейкситу і флоренситу з монацитом.

Ключові слова: алюмофосфати, горсейксит, флоренсит, крандаліт, гояцит, пугачівські пісковики, Волинський мегаблок, Український щит.

У 2010 р. у взірцях метапісковиків так званої пугачівської товщі (Волинський мегаблок Українського щита) відшукали й описали горсейксит [2]. Це один з мінералів основних алюмофосфатів групи крандаліту з загальною формулою $AB_3(XO_4)_2(OH,F)_6$, де A – Ba, Bi, Ca, Ce, La, Nd, Pb, Sr, Th, B – Al, Fe^{3+} , V^{3+} , X – P, As, Si. У цій групі міститься понад два десятки мінералів, з яких на теренах України в поодиноких місцях виявлено горсейксит, гояцит, крандаліт, плюмбогуміт і флоренсит (Ce) [1].

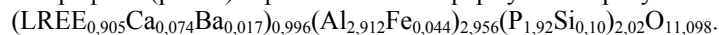
У праці [2] наведено такий хімічний склад горсейкситу, %: Al_2O_3 – 29,18; P_2O_5 – 27,93; BaO – 27,64; Fe_2O_3 – 2,36; CaO – 0,56; теоретичний вміст H_2O – 12,33. Кристалохімічна формула мінералу така:



Під час детального вивчення мінералів важкої немагнітної та слабко електромагнітної фракції цих же взірців виявлено близько 30 кристалів флоренситу розміром до 0,2 мм. За хімічним складом флоренсит є водним алюмофосфатом рідкісних земель церієвої групи, який, зазвичай, містить деяку кількість Ca, Sr, Ba, що ізоморфно заміщують рідкісні землі, та Fe і Mg, що заміщують Al. Вхідження у ґратку мінералу двовалентних Sr, Ba і Ca на місце Ce, а також Mg на місце Al супроводжується частковою заміною $(PO_4)^{3-}$ двоосновним радикалом $(HPO_4)^{2-}$, інколи – $(SO_4)^{2-}$.

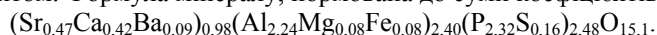
Для проведення електронно-зондових досліджень виготовили препарати з декількох найбільших із виявлених кристалів флоренситу та кристалів і мікроуламків, які мали великий вміст Y, Sr та рідкісних земель церієвої групи. У табл. 1 наведено середній

хімічний склад кристала флоренситу за 30 послідовними точками з кроком 6 мкм уздовж певного профілю (рис. 1). Кристалохімічна формула мінералу така:



Ледь помітна на світліні (див. рис. 1) зональність пов'язана з дещо меншим вмістом рідкісних земель та підвищеним умістом Ca і Ba в центральній частині кристала.

В одному з уламків, збагаченому субмікронними виділеннями ксенотиму, відшукали видовжений кристал розміром близько 200 × 20 мкм (рис. 2). Його середній хімічний склад за трьома точками в середній частині кристала (табл. 2) відповідає проміжному значенню між крандалітом (водний алюмофосфат Ca), гояцитом (водний алюмофосфат Sr) та горсейкситом. Формула мінералу, нормована до суми коефіцієнтів 21, така:



Таблиця 1

Хімічний склад флоренситу, мас. %

Оксид	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	FeO	BaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
Середній вміст	27,50	2,03	25,60	0,77	0,58	0,49	7,83	14,24	1,26	4,07
Середнє квадратичне відхилення	1,01	0,30	0,81	0,11	0,28	0,21	0,56	0,71	0,37	0,39

Таблиця 2

Хімічний склад крандаліт-гояциту (?), мас. %

Оксид	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	FeO	SrO	BaO
Середній вміст	0,69	25,07	36,12	2,73	5,12	1,26	10,77	2,94
Середнє квадратичне відхилення	0,24	0,52	0,12	0,10	0,09	0,02	0,03	0,07

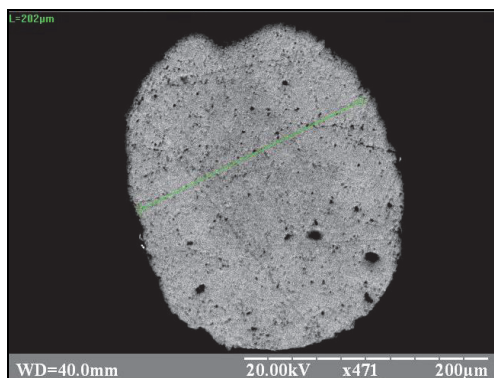


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення шліфа зерна флоренситу з профілем електронно-зондового дослідження.

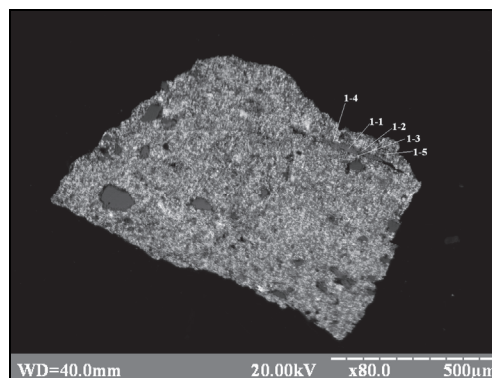


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення уламка, що містить мінерал проміжного складу між крандалітом і гояцитом (точки 1-1, 1-2 і 1-4).

Привертає увагу не цілком зрозумілий значний дефіцит алюмінію та надлишок фосфору, формульні коефіцієнти яких фактично однакові, замість співвідношення Al : P =

= 3 : 2, згідно з теоретичними формулами крандаліту й гояциту. Основна маса уламка (крім включень зерен кварцу) – це хаотична суміш алюмофосфатів Ca, Sr, Ba з фосфатом ітрію. Хімічний склад найсвітліших мікроділянок відповідає стехіометричному ксенотиму.

В уламках часто фіксують зрощення горсейкиту і флоренситу з монацитом (рис. 3, 4). У шліфах пугачівських пісковиків трапляються зерна монациту, які суттєво відрізняються за вмістом торію. Великі (≥ 100 мкм) кристали монациту і горсейкиту часто сильно пошкоджені.

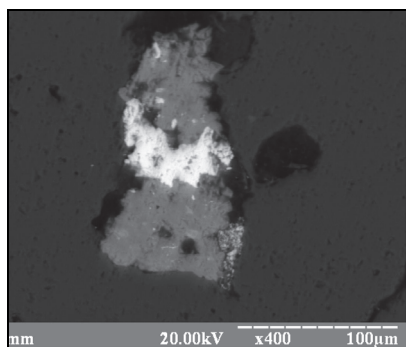


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення зрощення горсейкиту (сірі ділянки) з монацитом (білі).

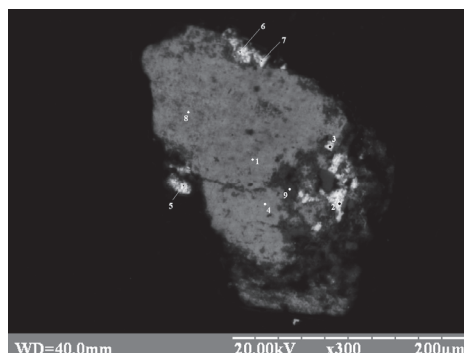


Рис. 4. Електронно-мікроскопічне зображення зрощення флоренситу (точки 1, 4, 8) з монацитом (точки 2, 3, 5).

Походження виявлених у метапісковиках фосфатів та рідкісних алюмофосфатів наразі дискусійне. На відміну від такої ж асоціації мінералів діагенетичного походження, описаної у праці [3], вони мають значно більший розмір, не утворюють дрібних скупчень і часто обкатаного вигляду. На думку О. Митрохіна, ці мінерали утворилися внаслідок впливу на пісковики гранітів рапаківі Коростенського плутону, які безпосередньо межують з ділянками, де відібрано досліджені взірці. Зазначимо, що описана асоціація мінералів відома як постійний і характерний компонент діамантовмісних пісків і гравелітів Бразилії й Африки. Горсейкит, крандаліт, гояцит і флоренсит навіть уважали розшуковою ознакою на діаманти в розсіпних родовищах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Павлишин В. І. Мінеральне царство України / В. І. Павлишин, О. В. Зінченко, О. С. Довгий // Записки Укр. мінерал. т-ва. – 2006. – Т. 3. – С. 121–124.
2. Савенок С. П. Про знахідку рідкісного фосфату – горсейкиту в палеопротерозойських пісковиках Волинського мегаблока Українського щита / С. П. Савенок, О. В. Зінченко, О. А. Хлонь // Доп. НАН України. – 2010. – № 1. – С. 123–127.
3. Rasmussen B. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandalite, and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus / B. Rasmussen // Am. J. Sci. – 1996. – Vol. 296. – P. 601–632.

Стаття: надійшла до редакції 23.07.2018
прийнята до друку 06.08.2018

Oleksandr Andrieiev, Olena Khlon, **Serhii Savenok**

*Institute of Geology, Taras Shevchenko National University of Kyiv,
90, Vasylykivska St., Kyiv, Ukraine, 03022,
andreev@univ.kiev.ua*

RARE ALUMOPHOSPHATES FROM PALEOPROTEROZOIC SANDSTONES OF THE VOLYN MEGABLOCK (UKRAINIAN SHIELD)

The rare alumophosphates found in the Pugachivka sandstones of the Volyn megablock (Ukrainian Shield) are described. In addition to previously discovered gorceixite, about 30 crystals of florencite (up to 0.2 mm) and micrograins of intermediate composition between crandallite and goyazite (hamlinite) have been found. Such segregations occur in microfragments in a mixture with the micron segregations of yttrium phosphate. There are numerous growths of gorceixite and florencite with monazite

Key words: alumophosphates, gorceixite, florencite, crandallite, goyazite, Pugachivka sandstones, Volyn megablock, Ukrainian Shield.