

УДК 550.4 : 552.331 (477)

**О.В. Дубина, С.Г. Кривдік**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34  
E-mail: kryvdik@ukr.net

## ГЕОХІМІЯ РІДКІСНОМЕТАЛЕВИХ СІЄНІТІВ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Розглянуто геохімічні особливості збагачених на Zr, REE і Y сієнітів, що виникають на завершальних етапах диференціації анортозит-рапаківігранітних плутонів або габро-сієнітових комплексів Українського щита. Збагачення сієнітів як диференціатів базальтів HREE, Zr і Nb відбувалося, очевидно, у процесі кумуляції апатиту з основного розплаву з утворенням титаномагнетит-апатит-ільменітових рудних габроїдів. Формування цих сієнітів відбувалося за відновних умов і за феннеровським або близьким до нього трендом, а накопичення рідкісних металів — у процесі кристалізаційної диференціації сієнітового розплаву з кумуляцією кристалів циркону, бритуліту та ортиту і формуванням багатих руд Zr, REE, Y. Зі зростанням концентрації REE і Zr в сієнітах поглиблюється негативна Eu-аномалія (до  $Eu/Eu^* 0,05-0,11$ ). При цьому сієніти збагачуються як легкими, так і важкими REE і Y та деплетуються Sr і Ba. Порівняно з іншими лужними породами Українського щита досліджувані сієніти відзначаються найбільш високим як відносним (LREE/HREE), так і абсолютним вмістом важких лантанодів, а їхні хондритнормовані спектри REE подібні до таких у рідкіснометалевих пержанських та кам'яномогильських гранітах (з високим відносним вмістом HREE та глибокими негативними Eu-аномаліями).

*Ключові слова:* рудні сієніти, цирконій, рідкісноземельні елементи, ітрій.

**Вступ.** Сієніти Українського щита (УЩ) з підвищеним і високим вмістом рідкісних металів як рідкіснометалеві сієніти згадуються у двох публікаціях [7, 10], у деяких інших вони згадуються як гіперсольвусні. Прояви рідкіснометалевих сієнітів на території УЩ відомі в Яструбецькому масиві в 30 км на північний захід від Коростенського плутону, серед пержанських гранітів. Поруч з Яструбецьким масивом розташований Юровський масив титаноносних габроїдів, породи якого (разом з пержанськими гранітами) багато дослідників відносили до коростенського комплексу. Фаяліт-геденбергітові сієніти з підвищеним вмістом рідкісних металів описані на південній околиці Корсунь-Новомиргородського плутону — Великови́сківський масив. У Приазовському блоці рідкіснометалеві сієніти Азовського родовища виділені серед фаяліт-геденбергітових сієнітів Південно-Кальчицького масиву.

З масивами згаданих сієнітів пов'язані два родовища багатих руд рідкісноземельних елементів і цирконію (Азовське та Яструбецьке) [1, 7]. На даний час досить докладно вивчено мінералогію цих сієнітів, меншою мірою — геохімію. Зокрема, визначено вміст деяких елементів-домішок (здебільшого Zr, REE, Y) у породах за допомогою хімічного, спектрального та рентгенофлуоресцентного методів аналізу, у мінералах — мікрозондового. Так, наприклад, частково проаналізовано окремі лантаноді, але не визначено вміст Ta, Hf, Be, W тощо. У цій статті ми наводимо оригінальні результати визначень вмісту, одержані з використанням методу *ICP-MS*, найбільш характерних елементів-домішок, за винятком Li, Re та платиноїдів. За цими результатами виявлено деякі нові геохімічні особливості досліджуваних сієнітів, що дало можливість зробити певні висновки щодо умов їх формування та генезису. Нижче ми називаємо ці сієніти рідкіснометалевими, а не гіперсольвусними. Гі-

© О.В. ДУБИНА, С.Г. КРИВДІК, 2013

персольвусними варто називати лужнопольовошпатові сієніти, що містять пертитові лужні польові шпати, а не окремі виділення калішпату та альбіту. Сієніти з виділеннями типу калішпат-пертит + олігоклаз краще називати двопольовошпатовими (іноді їх називають лужноземельними, сублужними). Якщо вони характеризуються підвищеним або високим вмістом цирконію та рідкісноземельних елементів, їх слід називати рідкіснометалевими. Ми вважаємо, що лужнопольовошпатові гіперсольвусні сієніти є похідними від більш ранніх двопольовошпатових. Особливо яскраво це проявлено на Азовському і, частково, Яструбецькому родовищах. В Азовському родовищі вмісними (довколишніми) є двопольовошпатові сієніти, а рудні — виключно лужнопольовошпатові (гіперсольвусні). В Яструбецькому масиві безрудні ендоконтактові сієніти також містять плагіоклаз, а в центральній частині масиву всі сієніти (у тому числі рудні) належать до лужнопольовошпатових.

**Методика дослідження.** Всі використані зразки відібрані зі свіжих, незмінених порід та перетерті до пудри. Наведений у таблиці вміст петрогенних оксидів визначено за допомогою класичного силікатного аналізу у лабораторії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України. Вміст рідкісних, рідкісноземельних та інших елементів-домішок у всіх зразках визначено методом індуктивно-зв'язаної плазми мас-спектрометрії (*ICP-MS*) у *Acte Analytical Laboratories* (Ванкувер, Канада) на приладі *ELAN 9000 ICP-MS*. Підготовлені перетерті зразки порід змішували з  $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  флюсом, а потім сплавлювали в тиглі. Охолоджений зразок розчиняли в азотній кислоті *ACS* класу. Також ми частково використовували результати визначення вмісту Y, Sr, Ba, Nb і Zr за допомогою методу РФА.

**Геологічне положення та деякі особливості будови масивів рідкіснометалевих сієнітів.** Ці питання досить детально викладено в роботах [1, 10, 11, 13], тому тут нагадаємо тільки головні особливості. Двопольовошпатові сієніти займають понад половини досить великого за площею (250 км<sup>2</sup>) Південно-Кальчицького масиву, до якого належить Азовське родовище. Поодинокі масиви рідкіснометалевих сієнітів розташовані в межах або на окраїнах Коростенського та Корсунь-Новомиргородського анортозит-рапаківігранітних плутонів. З Коростенським плутоном пов'язані також Да-

видківський габро-сієнітовий та Яструбецький сієнітовий масиви та низка проявів егіринових сієнітів у центральній частині плутону. На південній окраїні Корсунь-Новомиргородського плутону виявлено кілька невеликих масивів сієнітів, які об'єднуються у так званий Великовисківський масив (від с. і р. Велика Вись) і один прояв егіринових сієнітів (с. Тернівка). Вік цих сієнітів протерозойський, за останніми визначеннями (за цирконом, отриманим у Сіднейському університеті) вік сієнітів становить, млн рр.: Яструбецького масиву —  $1772 \pm 6$ , Азовського родовища —  $1803 \pm 6$  [1]. Сієніти Південно-Кальчицького і практично всі різновиди Великовисківського масиву належать до двопольовошпатових, а Яструбецького масиву та Азовського родовища — до моношпатових гіперсольвусних. Щоправда, у крайовій ендоконтактовій частині Яструбецького масиву сієніти містять небагато олігоклазу і певною мірою подібні до двопольовошпатових великовисківських та південнокальчицьких.

В Яструбецькому масиві чітко проявлена ритмічна та прихована (мінералогічна) розшарованість, простежена в розрізі потужністю 1500 м за двома глибокими свердловинами (1,0 і 1,5 км) та низкою інших (250—300 м) свердловин. Елементи ритмічної та частково прихованої розшарованості наявні в Азовському штоці сієнітів (однойменному родовищі).

Згідно з нашими попередніми висновками [11], досліджувані рідкіснометалеві сієніти є похідними від анортозит-рапаківігранітних плутонів (сієнітовий тренд їхньої еволюції). Подібні уявлення ще раніше (1970 р.) висловлював П.С. Кармазін [5], який вважав Південно-Кальчицький масив істотно сієнітовим аналогом анортозит-рапаківігранітного плутону.

Умови залягання та наявні геохронологічні дані цілком узгоджуються з такими висновками.

**Хімічний та мінеральний склад сієнітів** детально розглянуто у публікаціях [1, 11], тому відмітимо тільки особливості мінерального та хімічного складу порід, які необхідні для задовільної інтерпретації отриманих і наведених нижче даних щодо розподілу елементів-домішок у досліджуваних сієнітах.

За співвідношенням і характером польових шпатів, як відмічалось вище, можна виділити двопольовошпатові (калішпат-пертит + олігоклаз) і лужнопольовошпатові (гіперсольвусні) сієніти. Серед останніх переважають сієніти з

нелужними фемічними мінералами (фаяліт, геденбергіт, гастингсит, аніт), підпорядковане значення мають лужні різновиди сієнітів з егірином та рибекітом, які виявлено тільки в Яструбецькому масиві (так зване центральне ядро). У цьому ж масиві наявні проміжні між лужнопольовошпатовими (сублужними) і лужними сієніти з такими мінералами, як гастингсит з підвищеним щодо стехіометричного вмісту натрію, тараміт, інколи ферокатофорит та проміжні між лужними та кальцієвими амфіболи. В цих же сієнітах спорадично спостерігається геденбергіт з підвищеним вмістом егіринового міналу або егірин-геденбергіт (в останньому випадку сієніти, очевидно, слід відносити до лужного ряду). У сієнітах Яструбецького масиву не було виявлено фаяліту, хоча в деяких ендоконтактних сієнітах спостерігався мінерал типу боулінгіт-ідингсит, що, можливо, утворився як псевдоморфоза по фаяліту.

Існують уявлення про те, що сієніти Яструбецького масиву формувалися в умовах вищої фугітивності кисню, що зумовило значне окиснення заліза і перешкоджало кристалізації фаяліту [1]. Імовірніше, що сієніти Яструбецького масиву є більше диференційованими, ніж фаялітові південнокальчицькі, у тому числі азовські, та великовисківські. Зрештою, фаяліт відсутній і в біотитових кварцових сієнітах Азовського родовища, які залягають над рудоносними, зокрема фаялітвмісними сієнітами. Наведені нижче геохімічні особливості не суперечать таким поглядам.

Усі сієніти містять гранично високозалізисті фемічні мінерали. Лише в Давидківському масиві піроксени сієнітів дещо менш залізисті (80—92 %) і на діаграмі Хесса попадають в поле ферогеденбергіту, рідше геденбергіту, або розташовуються у приграничній області феросаліт-геденбергіт-ферогеденбергіту. До того ж ці піроксени виявилися більш титанистими (їх називають титанистими ферогеденбергітами або титанистими фероавгітами) і в шліфах вони, на відміну від зелених геденбергітів з інших масивів сієнітів, мають коричнювате забарвлення. Проте нерідко по краях таких коричнюватих зерен нарастають облямівки зеленого піроксену егірин-геденбергітового складу ( $3,3 \text{ Na}_2\text{O}$  і  $37 \% \text{ Fe}_2\text{O}_{3\text{зар}}$ ) [11]. Є підстави вважати, що сієніти Давидківського масиву є найменше, а сієніти Яструбецького масиву найбільше диференційованими, ніж інші сіє-

ніти (Південно-Кальчицького і Великовисківського масивів).

Серед рідкіснометалевиx сієнітів переважають лейко- та мезократові кварцвмісні або безкварцові різновиди, проте варіації вмісту польових шпатів, фемічних мінералів і кварцу досить широкі. У розшарованих серіях сієнітових інтрузій спостерігається чергування лейко- і мезократових з меланократовими сієнітами. Інколи трапляються голомеланократові кумуляти майже без польових шпатів, які, наприклад у Яструбецькому масиві, складаються з біотиту, амфіболу і піроксену зі значною домішкою циркону. Зі збільшенням кількості кварцу сієніти набувають складу лужнопольовошпатового з біотитом граніту (Азовське родовище) або лужного граносієніту і граніту з егірином і рибекітом (Яструбецький масив).

Подібно до мінерального складу, хімічний склад сієнітів також коливається в широких межах — від основних (50 %  $\text{SiO}_2$ ) до середніх (55—60 %  $\text{SiO}_2$ ) і кислих (68 %  $\text{SiO}_2$ ) порід, а кумуляти можуть бути формально "ультраосновними" (42 %  $\text{SiO}_2$ ). Проте всі ці породи зберігають високу залізистість, як це властиво сієнітам.

Сієніти належать до K-Na серії, вміст  $\text{K}_2\text{O}$  і  $\text{Na}_2\text{O}$  в них приблизно однаковий або частіше вміст  $\text{K}_2\text{O}$  трохи вищий. Чисто калієвий мікроклін мають тільки пізніші прожилки (з карбонатом, сульфідами, іноді лужними егірином і рибекітом, бастнезитом) в Яструбецькому масиві. Процесів альбітизації та альбітових прожилків у сієнітах не спостережено.

Особливістю складу досліджуваних сієнітів, окрім високої залізистості породи і фемічних мінералів, є високий вміст цирконію (зазвичай понад 0,15 %), а також підвищений і високий вміст REE, мінерали яких представлені ортитом, бритолітом, бастнезитом, рідше чевкінітом. Кумуляція кристалів ортиту, бритоліту та циркону призводить до утворення покладів багатих руд Zr, REE і Y (Азовське і Яструбецьке) [1, 7]. Дещо нижчий вміст Zr і REE в сієнітах Давидківського масиву, які, очевидно, є менше диференційованими (більш "примітивними"). Відмітимо лише, що в цих сієнітах є два мінерали цирконію — циркон і баделеїт (у сієнітах інших масивів циркон є практично єдиним мінералом-концентратом цирконію), хоча баделеїт як пізніший мінерал описаний у рудних сієнітах Азовського родовища [1].

У Коростенському і Корсунь-Новомиргородському плутонах є жильні, а також незначеної форми егіринові сієніти, які дещо нагадують егірин-рибекітові сієніти Яструбецького масиву. Їхні генетичний і просторовий зв'язки з цими геденбергітовими і фаялітовими сієнітами не з'ясовано. Здебільшого вони мають значно нижчий вміст Zr, хоча вміст REE в деяких проявах (с. Гута Потіївка, Коростенський плутон) може досягати таких же значень, як і в двопольовошпатових рудноносних сієнітах Південно-Кальчицького масиву. У таблиці наведено склад типового егірин-геденбергітового сієніту с. Гута Потіївка. В деяких проявах поблизу селищ Гута Потіївка, Ставки, Ставище вміст Zr досягає 1000 ppm, у егіринових сієнітах Корсунь-Новомиргородського плутону (с. Тернівка) — лише до 250 ppm.

Відмітимо ще одну цікаву мінералогічну особливість сієнітів: для двопольовошпатових характерними акцесорними мінералами є ільменіт та апатит, кількість яких різко зменшується в моношпатових гіперсолъвусних (аж до практично повного зникнення апатиту). У лужнопольовошпатових сієнітах замість апатиту кристалізується його силікатний рідкісноземельний аналог — бритоліт. Зауважимо, що подібне спостережено і в Ожтябрському масиві, де в пізніх диференціатах (егіринові фойяїти, маріуполіти) кристалізується бритоліт.

Для гіперсолъвусних сієнітів характерним акцесорним (інколи породотворювальним) мінералом є флюорит (Азовське і Яструбецьке родовища). Роль фтору в формуванні рідкіснометалевого зруденіння обговорювалася раніше [10]. Деякі автори вважають, що комплекси фтору є транспортерами REE та Zr [12], тоді як, згідно з експериментальними даними [6], фтор осаджує ці елементи.

**Геохімічні особливості (концентрація та розподіл елементів-домішок).** Серед головних геохімічних особливостей досліджуваних сієнітів виділяються такі: 1 — високий вміст Zr, Hf, REE, частково Y, концентрація яких зростає в лужнопольовошпатових сієнітах (особливо REE); 2 — зі збільшенням ступеня диференційованості сієнітів (від двопольовошпатових до лужнопольовошпатових і лужних) знижується вміст Sr і Ba та поглиблюються негативні Eu-аномалії (Eu/Eu\* змінюється від 1,26 до 0,05); 3 — на тлі високої концентрації Zr і REE сієніти загалом мають порівняно невисо-

кий вміст Nb і Ta, проте їх концентрація збільшується у кварцових різновидах сієнітів (Яструбецький масив); 4 — інші літофільні рідкісні елементи (Rb, Be, Th, U, W) розподілені не закономірно, хоча намічається зростання їхньої концентрації в більш диференційованих різновидах сієнітів (таблиця).

**Цирконій і гафній.** Досліджувані сієніти є найбагатшими на цирконій і геохімічно споріднений з ним гафній магматичними породами в межах УЩ. Лише в деяких різновидах маріуполітів зафіксовано такий же (до 1,54 % ZrO<sub>2</sub>) високий вміст цих елементів, а у фойяїтах і лужних сієнітах Ожтябрського масиву Zr і Hf значно менше. За рівнем концентрування Zr і Hf рідкіснометалеві сієніти подібні, наприклад, до аґаїтових фельдшпатоїдних сієнітів Ловозерського та Ілімаусацького масивів, де цирконієвий мінерал представлений переважно евідіалітом. Сієніти з таким вмістом Zr (0,5 %) та йотуніти (0,7 % Zr) описано на Алданському щиті в Омолонському та Коларівському масивах [16]. Як зазначено раніше [10, 11], у таких габро-сієнітових та суттєво сієнітових масивах, як Південно-Кальчицький, Яструбецький та Великовисківський, Zr і Hf нагромаджуються до рудних значень концентрації тільки в сієнітах — проміжних диференціатах між габроїдами і гранітами, що можна пояснити досягненням межі розчинності Zr у трахітовому розплаві. Так, наприклад, вміст Zr (а також REE) значно знижується в кварцових сієнітах (з рибекітом та егірином) в Яструбецькому та в біотитових кварцових сієнітах Азовського родовища порівняно з більш ранніми сієнітами з гастинґситом, геденбергітом, фаялітом (таблиця) [1, 7]. Слід зауважити, що за кількістю кварцу і хімічним складом порід (до 68 % SiO<sub>2</sub>) пізніші сієніти можуть переходити до гранітів (таблиця) [1, 8, 11].

Вміст і розподіл Hf в досліджуваних цирконах досить однорідний і становить близько 1 % HfO<sub>2</sub> [1]. Виходячи з наведених даних (таблиця), варіації значення Zr/Hf у сієнітах досить суттєві — від 43 до 55 в двопольовошпатових сієнітах, до 28—30 в лужнопольовошпатових і лужних, хоча у багатих на циркон рудних сієнітах досягає 58 (таблиця). Можна припустити, що в лужних і збагачених кварцом сієнітах (гранітах) збільшується вміст Hf в цирконах, як це властиво гранітам. Проте для остаточного висновку необхідні додаткові геохімічні дослідження як сієнітів, так і цирконів з них.

Хімічний склад (мас. %) та вміст елементів-домішок (ppm) в рідкіснометалевих сієнітах  
Chemical composition (wt. %) and concentration of trace elements (ppm) in the rare-metal syenites

Номер аналізу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Номер зразка	79-16	88-7	305/203	52-Т-47	67-161	442/3190	23С-159	23С-258.2	23С-760,6	23С-902,3	158/860	228/809	84-15/2
SiO <sub>2</sub>	59,78	50,47	53,41	60,81	44,98	56,16	66,89	68,41	47,20	61,10	59,56	59,27	63,29
TiO <sub>2</sub>	0,62	1,71	1,33	0,04	0,26	0,91	0,20	0,12	0,74	0,03	0,57	1,61	0,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,15	11,67	14,18	20,21	16,51	16,16	15,56	15,22	13,80	17,86	14,99	12,83	14,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,13	2,97	3,36	1,44	4,40	10,70	0,76	0,99	2,00	0,00	10,05	0,12	8,34
FeO	—	17,28	9,77	0,86	8,29	—	3,45	1,87	11,70	1,36	0,17	12,24	—
MnO	0,15	0,48	0,21	0,05	0,37	0,18	0,05	0,04	0,17	0,02	—	0,15	0,07
MgO	0,21	0,57	0,58	0,62	0,99	0,41	0,24	0,36	0,98	0,24	0,06	1,08	0,25
CaO	3,24	6,72	4,93	0,70	2,56	3,23	1,12	0,57	4,80	0,78	2,60	3,86	1,47
Na <sub>2</sub> O	4,88	3,16	3,91	5,10	2,60	4,34	5,08	5,42	4,24	7,10	5,01	3,3	8,58
K <sub>2</sub> O	5,66	3,30	4,68	3,80	2,90	6,29	5,14	5,24	4,52	4,00	5,71	4,1	2,65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,46	0,35	0,04	0,06	0,13	0,08	0,06	0,14	0,11	0,06	0,4	0,07
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	6,24	10,36	—	0,15	0,14	4,90	6,10	—	—	—
CO <sub>2</sub>	0,11	0,36	0,21	—	0,74	0,42	0,18	0,29	1,11	0,25	0,15	0,1	0,06
F	—	—	—	—	—	0,03	0,44	0,21	0,78	0,13	—	—	—
В. п. п.	0,50	0,48	1,36	—	—	0,70	0,76	0,93	2,87	0,59	0,80	0,47	0,5
S	<0,02	0,08	0,19	0,02	0,08	<0,02	0,00	0,10	0,08	0,02	<0,02	0,05	<0,02
Сума	99,49	99,71	98,57	99,93	95,10	99,66	100,10	99,97	100,03	99,69	99,55	99,76	99,81
Na + K/Al	0,83	0,75	0,81	0,62	0,45	0,86	0,89	0,96	0,86	0,90	0,96	0,77	1,21
Fe/(Fe + Mg)	0,94	0,95	0,93	0,66	0,87	0,93	0,91	0,81	0,89	0,76	0,99	0,86	0,94
Ni	0,80	2,60	—	7,70	4,90	2,30	2,50	2,40	1,90	2,50	2,70	5,40	3,10
Sn	<1	<1	—	4	5	19	9	29	45	4	<1	<1	7
Sc	6,00	—	—	—	—	33,00	—	—	—	—	6,00	—	9
V	<8	<8	10	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	25	15
W	<0,5	0,60	—	1,30	0,70	7,80	2,90	9,80	5,50	2,10	<0,5	<0,5	0,6
Be	2	<1	—	1	<1	11	30	30	33	20	3	2	5
Co	2,20	2,40	14	0,70	0,40	2,90	0,60	0,40	0,90	<0,20	0,30	9,40	3,50
Cs	0,50	0,30	—	0,20	0,60	10,90	7,00	1,70	15,60	0,80	0,40	0,30	0,90
Ga	28,70	25,20	14	37,50	41,60	42,80	61,70	65,80	58,40	38,80	33,90	22,7	46,5
Mo	1,70	2,60	—	0,80	1,50	4,60	3,60	24,90	3,90	4,70	5,00	1,40	0,40
Cu	15,40	17,90	16	16,10	7,70	13,00	6,50	12,00	4,60	7,10	43,00	40,1	5,1
Pb	2,40	1,00	15	6,20	13,70	29,30	30,30	9,40	16,20	16,40	6,00	2,20	3,1
Zn	61	73	173	14	107	169	152	21	573	30	123	136	17
As	<0,5	<0,5	—	0,60	<0,5	1,00	0,50	1,00	0,70	0,60	0,60	<0,5	<0,5
Cd	<0,1	<0,1	—	0,40	0,30	0,50	0,60	0,10	1,70	0,50	0,40	0,10	<0,1
Hg	0,66	0,30	—	0,06	0,06	0,44	0,21	0,24	0,33	0,14	0,62	0,49	0,08
Tl	<0,1	<0,1	—	<0,1	0,20	1,80	1,50	0,60	4,20	0,30	<0,1	<0,1	<0,1
Se	<0,5	<0,5	—	0,60	3,30	1,30	0,60	0,50	1,50	1,40	<0,5	<0,5	<0,5
Rb	90,4	81,3	105	112,4	179,8	287,5	420,7	403,1	514,6	164,7	129,4	84,2	117,3
Ba	1708	768	2011	28	52	1515	56	47	4	4	65	1392	560
Sr	332,8	104,9	209	13,6	13,8	93,0	9,3	5,3	6,5	4,3	9,2	219,1	73,3
Nb	75,10	47,30	33	34,80	41,60	184,00	286,80	400,70	612,60	54,90	124,00	58,2	30
Ta	3,30	2,30	—	4,70	3,70	8,40	15,60	15,50	19,00	4,30	4,40	2,50	1,9
Zr	1672	1903	507	>50000	>50000	2953	1071	852	32960	36346	2314	709	522,3
Hf	32,50	34,30	—	2179	1637	68,20	35,60	30,40	571,30	637,70	46,40	15,5	13,2
Y	24,50	24,60	62	625,30	623,70	198,90	173,70	218,90	646,20	466,70	62,20	39,3	65,7
La	96,80	45,60	66,0	532,90	1129	281,10	345,50	268,40	547,60	54,70	198,30	59,40	74,2
Ce	197,8	106,8	167,0	1130	2250	585,5	553,5	434,6	1100	105,7	412,1	133,6	167,4
Pr	23,66	13,12	21,0	120,00	264,20	67,86	45,97	38,24	107,80	8,83	47,88	16,94	18,91
Nd	91,50	56,00	80,6	449,80	975,40	248,40	136,90	118,30	339,90	27,60	181,30	70,10	70,5
Sm	13,31	10,05	17,8	68,91	153,90	44,89	19,62	23,79	55,57	6,37	28,90	13,56	13,02
Eu	4,42	3,68	4,40	4,23	9,38	5,16	0,69	0,88	0,97	0,30	1,35	2,33	1,13
Gd	8,69	7,92	13,90	64,62	132,60	38,61	19,01	25,33	54,70	11,95	20,53	11,95	11,54
Tb	1,05	1,06	2,00	11,62	19,79	6,10	3,33	5,50	11,28	4,18	2,59	1,52	1,84
Dy	5,07	5,45	12,00	86,40	117,20	37,83	22,78	38,73	84,94	44,27	14,28	8,39	10,78
Ho	0,86	1,10	2,50	27,00	28,97	7,57	5,82	9,23	24,73	16,88	2,51	1,48	2,07
Er	2,51	3,09	6,40	107,80	94,81	22,54	20,77	29,87	93,14	74,59	6,79	4,12	5,86
Tm	0,39	0,48	1,00	19,40	16,03	3,52	3,85	4,85	17,72	15,25	1,10	0,54	1,00
Yb	2,83	3,64	6,50	141,20	109,50	23,92	28,21	30,97	132,40	118,20	8,10	3,60	6,40
Lu	0,51	0,70	1,00	26,10	19,62	3,66	4,55	4,52	23,95	22,01	1,32	0,57	0,96

Номер аналізу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Номер зразка	79-16	88-7	305/203	52-Т-47	67-161	442/3190	23С-159	23С-258,2	23С-760,6	23С-902,3	158/860	228/809	84-15/2
Th	4,80	1,80	9,00	54,10	72,40	31,30	90,50	79,50	81,50	62,60	24,60	2,00	16,10
U	0,70	0,70	—	46,60	35,00	7,90	30,50	21,20	55,30	56,60	2,10	0,30	3,20
Eu/Eu*	1,26	1,26	0,85	0,19	0,20	0,38	0,11	0,11	0,05	0,11	0,17	0,56	0,28
REE	449	259	402	2790	5320	1377	1211	1033	2595	511	927	328	386
La/Yb	34	13	10	4	10	12	12	9	4	0,41	24	16,5	12
(Yb/Y) <sub>N</sub>	1,13	1,44	1,02	2,20	1,71	1,17	1,58	1,38	2,00	2,47	1,27	0,83	0,95
(Lu/Y) <sub>N</sub>	1,33	1,82	1,03	2,66	2,01	1,17	1,67	1,32	2,37	3,01	1,35	0,86	0,93

П р и м і т к а. 1, 2 — фаяліт-геденбергітові двопольовошпатові сієніти Південно-Кальчицького масиву (Кальчицький кар'єр); 3 — сієніт Давидківського масиву; 4, 5 — рудні сієніти Азовського родовища; *сієніти Яструбецького масиву*; 6 — ендоконтактовий; 7 — верхньої розшарованої серії; 8 — лужний "центрального ядра"; 9, 10 — рудні; 11, 12 — сієніти Великовисківського масиву; 13 — егіриновий сієніт с. Гута Потіївка (Коростенський плутон).

Н o t e. 1, 2 — two-feldspathic fayalite-hedenbergite syenite of Pivdenny Kalchuk massif (Kalchuk quarry); 3 — syenite of the Davydky massif; 4, 5 — ore syenites of the Azov deposit; *syenites Yastrubetsky massif*; 6 — endocontact; 7 — of the upper layered zone; 8 — alkaline of the "central core"; 9, 10 — ore; 11, 12 — syenite of the Velyka Vyska massif; 13 — aegirine syenite of the Guta Potiyivka village (Korosten pluton).

*Рідкісноземельні елементи та ітрії.* Досліджувані сієніти, особливо їхні лужнопольовошпатові різновиди, належать за концентрацією REE та Zr до найбільш збагачених ними магматичних порід у межах УЩ. В Азовському родовищі у так званих такситових сієнітах зосереджені поклади багатих REE-Zr руд [1]. Як і Zr, REE концентруються в проміжних між габроїдами і кварцовими сієнітами (гранітами) лужнопольовошпатових сієнітах. Концентрування Zr, REE і Y може бути сумісним або Zr окремо (рис. 1). Безцирконієвих рідкісноземельних руд в зв'язку з цими сієнітами не виявлено. Очевидно, багаті REE-Zr руди починають формуватися дещо раніше цирконієвих з невисоким вмістом REE. Це значною мірою підтверджується також мінералого-петрографічними спостереженнями. Так, в рудних сієнітах Азовського родовища циркони містять включення бритоліту [1], одного з головних мінералів REE. Бритоліт також часто спостерігається як включення в гастингситі. Можливо, цим пояснюється виявлення в Яструбецькому масиві тільки багатих цирконієвих руд (Zr-REE руди, ймовірно, залягають глибше цирконієвих).

Загальною тенденцією досліджуваних сієнітів є зменшення вмісту REE зі збільшенням кремнезему. Таке зменшення вмісту REE (а також Zr) у пізніших кварцових сієнітах і гранітах порівняно з сієнітами ніби-то не зовсім узгоджується з принципом кристалізаційної диференціації (концентрування несумісних елементів у кінцевих диференціатах). У даному

випадку це пояснюється насиченням REE і Zr сієнітових (проміжних) розплавів і масовою кумуляцією їхніх мінералів (циркон, бритоліт, ортит) з утворенням багатих руд Zr, REE, Y.

Як відмічено раніше [10, 11], геохімічна Zr-REE спеціалізація досліджуваних сієнітів починає проявлятися вже на етапі виникнення двопольовошпатових плагіоклаз-калішпатових сієнітів (Південно-Кальчицький, Великовисківський масиви, ендоконтактова частина Яструбецької інтрузії).

Рідкісноземельні елементи у досліджуваних сієнітах містять значно більше важких лантанодів, ніж інші лужні породи та карбонати УЩ. Лінії хондритнормованих спектрів REE (рис. 2) двопольовошпатових сієнітів мають незначний нахил до важких лантанодів (HREE), у лужнопольовошпатових між Gd та Lu спостерігаємо нахил у протилежний бік (від Lu до Gd) (рис. 2). Хоча у складі REE переважає церієва підгрупа, проте частка ітрієвої становить 6—10 % [1]. Основна маса церієвих REE входить до складу бритоліту (та продуктів його заміщення) і ортиту, частково чевкініту, а ітрії і важкі лантанодиди — до циркону. Крім того, в Азовському родовищі існує пізня генерація збагаченого ітрієм бритоліту [1]. Тому в багатих на циркон сієнітах відбувається збагачення Y і HREE, що відображається на спектрах REE (рис. 2).

У сієнітах зі зростанням інтенсивності їх диференційованості та збільшенням вмісту Zr і REE відбувається паралельне збільшення вмісту Y і HREE. Це відображається і на гра-

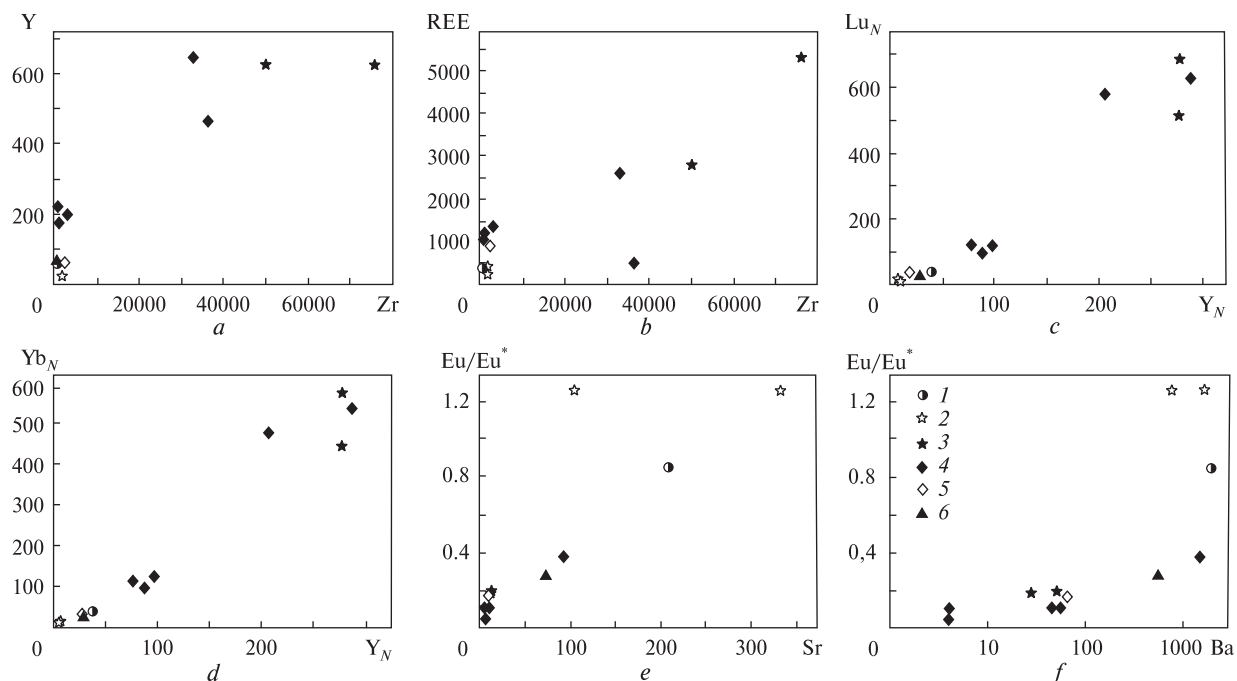


Рис. 1. Співвідношення між концентраціями рідкісних і рідкісноземельних елементів та  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  в рідкіснометалевих сієнітах. Масиви, прояви: 1 — Давидківський, 2 — Південно-Кальчицький, 3 — Азовське родовище, 4 — Яструбецький, 5 — Великовисківський; 6 — егіринові сієніти с. Гута Потіївка

Fig. 1. Correlation between concentrations of rare and rare-earth elements and  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  in the rare-metal syenites. Occurrences, massifs: 1 — Davydky, 2 — Pivdenny Kalchyk, 3 — Azov deposit, 4 — Yastrubetsky, 5 — Velyka Vyska; 6 — aegirine syenite of Guta Potiyivka

фіках співвідношення  $(\text{Yb}/\text{Y})_N$  і  $(\text{Lu}/\text{Y})_N$ , де чітко проявлена позитивна кореляція між значеннями їх вмісту.

Виявлено, що величина і знак  $\text{Eu}$ -аномалії в спектрах REE залежать від ступеня диференційованості сієнітів. У двопольовошпатових сієнітах (Південно-Кальчицький масив) ця аномалія позитивна  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,26$ , у сієнітах Давидківського масиву —  $0,85$ , а в сієнітах ендоконтактової частини Яструбецького масиву — поглиблюється до  $0,38$ , тоді як у лужнопольовошпатових і лужних сієнітах вона досягає найнижчого значення —  $0,05$  ( $0,05$ — $0,20$ ). Європієва аномалія загалом поглиблюється зі збільшенням вмісту REE (рис. 2), проте переважно залежить від вмісту стронцію в породі (рис. 1). Такі ж залежності виявлено і в інших лужних породах УЩ. Зрештою, як і підвищення концентрації REE, так і пониження вмісту  $\text{Sr}$  і  $\text{Ba}$  (до  $4$ — $5$  ppm кожного) пов'язано зі ступенем фракціонування розплавів.

У одній з наших попередніх публікацій було показано, що з різким зменшенням концентрації  $\text{Sr}$  в апатиті з сієнітів Яструбецького і Великовисківського масивів (як і у породі)

змінюється (зростає до  $0,858$ ) і значення  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в цьому мінералі [9].

Спектри REE досліджуваних сієнітів (особливо з глибокими  $\text{Eu}$ -аномаліями) найбільше подібні до спектрів REE пержанських і кам'яногільських гранітів [4] (рис. 2), але в останніх рівень концентрування REE і  $\text{Y}$  значно нижчий, ніж у рудних різновидах сієнітів.

*Стронцій і барій.* Ми частково торкалися геохімії цих елементів вище, розглядаючи REE, а також у попередніх публікаціях [7]. Зауважимо лише, що вміст  $\text{Sr}$  і  $\text{Ba}$  корелює з концентрацією інших елементів-домішок і залежить від ступеня диференційованості сієнітів. У двопольовошпатових (з олігоклазом) сієнітах вміст  $\text{Sr}$  —  $400$ , а  $\text{Ba}$  —  $>1300$  ppm, у лужнопольовошпатових і лужних різновидах цих порід він знижується до  $4$ — $5$  ppm (таблиця). Особливо це помітно під час порівняння ендоконтактових (менш диференційованих) та сієнітів внутрішніх частин Яструбецького масиву [7, 11]. Такий розподіл цих елементів спостерігається і в Октябрському масиві (спрямоване зменшення їхньої концентрації від ранніх до пізніх диференціатів). Загалом, зі

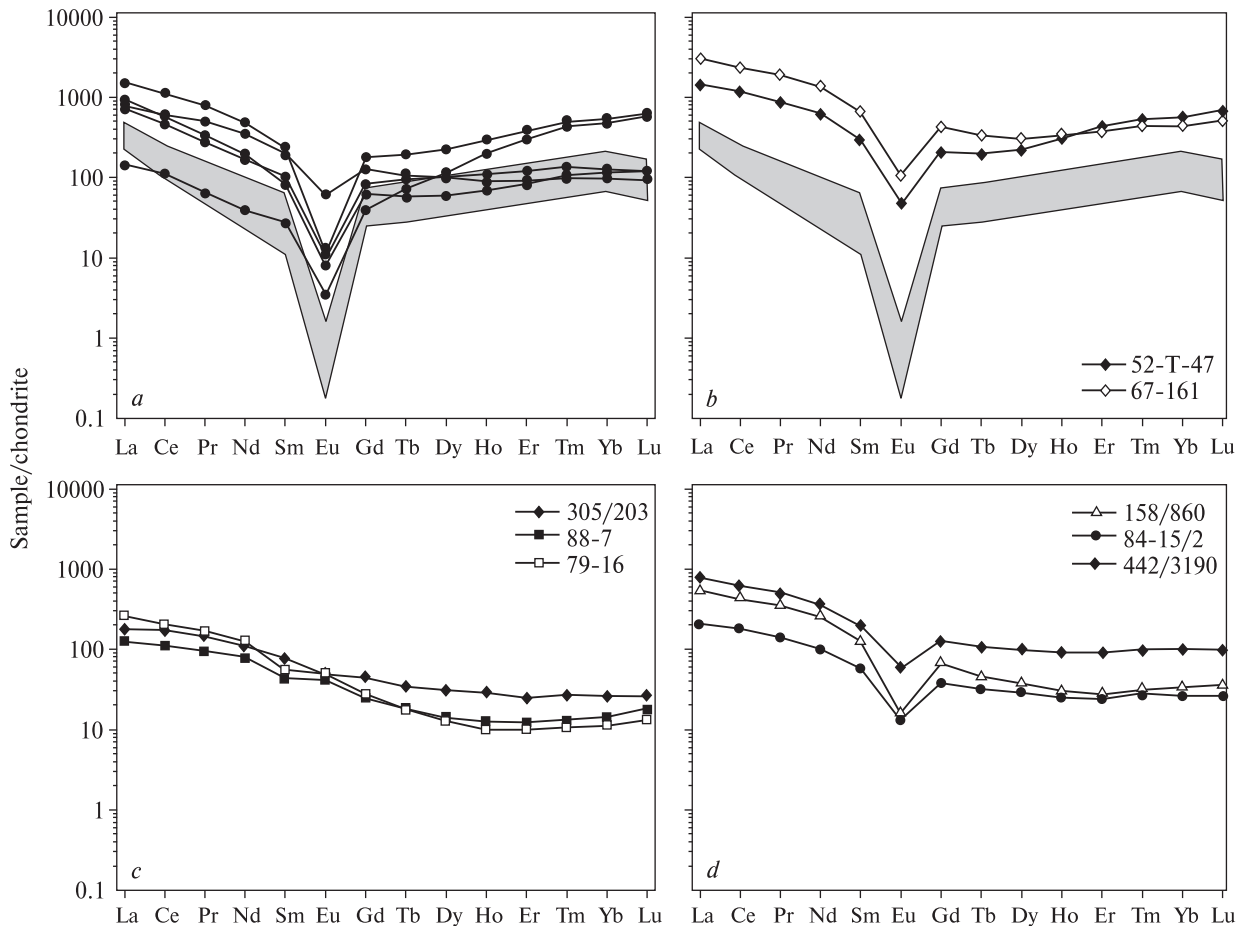


Рис. 2. Хондритнормовані спектри рідкісноземельних елементів у сієнітах: *a* — Яструбецький масив (сіре поле відповідає REE спектрам пержанських гранітів [4]); *b* — Азовське родовище; *c* — сієніти Давидківського та Південно-Кальчицького масивів; *d* — сієніт Великовисківського й ендоконтактовий сієніт Яструбецького масиву та прояву с. Гута Потіївка

Fig. 2. Chondrite-normalised patterns of REE in the syenites: *a* — Yastrubetsky massif (gray field corresponds to REE patterns of Purga granites [4]); *b* — Azov deposit; *c* — syenites of Davydky and Pivdenny Kalchyk massifs; *d* — syenite of Velyka Vyska and endocontact syenite of Yastrubetsky massifs and Guta Potiyivka occurrence

збільшенням інтенсивності фракціонування і одночасним зниженням концентрації Sr і Ва відбувається зміна значення  $Eu/Eu^*$ : в менш диференційованих сієнітах з підвищеним вмістом Sr воно перевищує одиницю, а в збагачених на REE і Zr та збіднених на Sr сієнітах — понижується до 0,05, хоча є деякі відхилення від цього тренду (рис. 1).

Ніобій і тантал є індикаторними елементами лужних порід, при цьому вміст Nb завжди вищий. Досліджувані сієніти мають дещо нижчі значення концентрації цих елементів, ніж можна було б очікувати, виходячи з високого вмісту Zr і REE (рис. 3). Проте, як видно з таблиці, в Яструбецькому масиві сієніти збагачені Nb (до 613 ppm, за даними [7] — до 640) порівняно з сієнітами Азовського родовища. В останньому так звані такситові сієніти, які

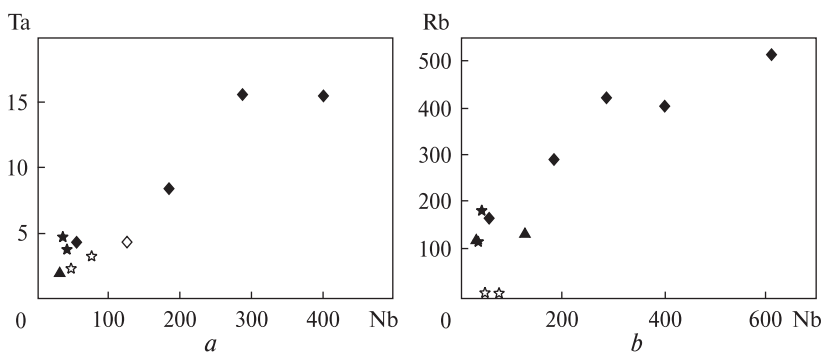
не включено в таблицю, також збагачені Nb (до 530, в середньому — 224 ppm [7]). Високий вміст Nb (480 ppm) було зафіксовано за допомогою методу РФА в одному з сієнітів Великовисківського масиву. Цей сієніт має високий вміст ільменіту (3,20 %  $TiO_2$  у породі), який розглядається як кумулятивний мінерал. Загалом же сієніти Великовисківського масиву характеризуються підвищеним вмістом Nb (40–480 ppm) [8]. У сієнітах Яструбецького масиву було проаналізовано один з ніобатів — Y-фергусоніт з досить високим вмістом W (до 3,3 %  $WO_3$  [11]). Ніобати зафіксовано й у сієнітах Азовського родовища, але їх не проаналізовано.

Усі сієніти характеризуються позитивною кореляцією Nb і Ta, а для Яструбецького масиву також спостережено пропорційне зростання



Рис. 3. Співвідношення значень концентрації елементів: *a* — Nb і Ta, *b* — Nb і Rb в рідкіснометалевих сієнітах УЩ

Fig. 3. Correlation of concentration values of elements: *a* — Nb and Ta, *b* — Nb and Rb in the rare-metal syenites of USh



концентрації Nb і Sn. Крім того, за отриманими даними, простежується досить чітка позитивна кореляція між вмістом Nb і Rb, що пояснюється зростанням концентрації цих елементів зі збільшенням інтенсивності диференціації.

Виходячи з наявних результатів інших досліджень (спектральні та РФА визначення) та літературних даних [7, 8], можна зробити попередній висновок про те, що концентрація Nb загалом зростає в пізніших кварцових лужнополювошпатових і лужних сієнітах та гранітах Яструбецького та Південно-Кальчицького масивів (зокрема, Азовському родовищі).

*Рубідій* є характерним елементом Na-K сієнітів, входить переважно в калішпат і слюди. Чіткої залежності між валовим вмістом K і Rb в породах не спостерігається (таблиця). Можна лише відмітити, що максимальний вміст Rb (515 ppm) зафіксовано в меланократовому біотитовому сієніті Яструбецького масиву (раніше наводилося 750 ppm [7]). У цій же пробі (єдиній) визначено високий вміст Cs (16 ppm) і найвищу концентрацію Nb і REE. Це, очевидно, може свідчити про те, що у досліджуваних сієнітах біотит містить більше Rb (і Cs), ніж калішпат.

*Берилій*. Цей елемент більше властивий гранітам, проте в деяких масивах лужних порід (наприклад, Лімаусак) берилієві мінерали трапляються порівняно часто. З проаналізованих нами проб тільки в сієнітах Яструбецького масиву постійно фіксувався Be в ендоконтактовому сієніті — 11 ppm, в сієнітах центральної частини масиву — 20—33 (таблиця). У цьому масиві геологами-виробничниками відмічено сієніти з підвищеним вмістом Be та наявністю його мінералів (зафіксовано гентгельвін). Принагідно зауважимо, що так звані пертозити с. Перга з берилієвою мінералізацією можуть бути жильними сієнітами (їх вважають метасоматитами [2, 14]).

*Радіоактивні елементи* (Th, U) є характерними елементами-домішками лужних порід, в яких частіше Th переважає над U. Хоча в деяких пробах підвищені концентрації цих елементів майже однакові. Як і передбачено, більш диференційовані різновиди сієнітів (з мінімальними значеннями Eu/Eu\*) характеризуються вищими значеннями концентрації цих елементів (Th — до 91, а U — до 57 ppm) (таблиця; рис. 4), мінеральні форми яких не досліджені. Частково вони ізоморфно входять у циркон, бритоїт та ортит, а також можуть утворювати самостійні Zr-Si-Th фази (до 33,5 % ThO<sub>2</sub>), зафіксовані у цирконах Яструбецького масиву [11, 15].

*Інші елементи-домішки*. Серед них можна виділити Ga, W, Sn, які певною мірою характеризують геохімічні та петрологічні процеси утворення сієнітів. Ga є постійним елементом сієнітів (до 65 ppm). Вважають, що він ізоморфно заміщує Al у породоутворювальних мінералах. Цікавим є W, який постійно фіксується в сієнітах Яструбецького масиву (2—10 ppm). Мінеральну форму W не виявлено, але, як відмічено раніше, підвищений вміст його зафіксовано у фергусоніті. В п'яти проаналізованих зразках сієнітів спостережено деяку позитивну кореляцію між вмістом Sn (менш проявлена з W) і Nb (рис. 5). В цих же пробах спостерігається підвищений вміст Sn (до 45 ppm). Таким чином, у сієнітах Яструбецького масиву виявлено підвищений вміст Be, W і Sn — елементів, характерних для цього району (пержанських гранітів, гентгельвінового родовища та низки проявів цих металів) [2, 13, 14].

На загальному тлі спеціалізації розглянутих сієнітів на Zr, REE, Y і частково Nb проявляються деякі регіональні особливості цих порід. Для Азовського родовища та сієнітів Південно-Кальчицького масиву характерна REE-Zr-Y спеціалізація, для Яструбецького масиву

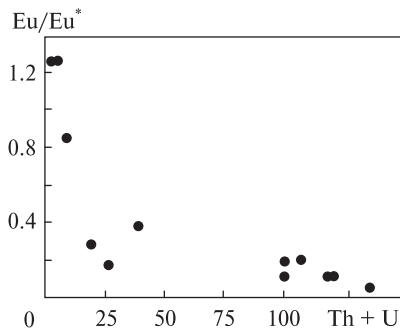


Рис. 4. Співвідношення  $Eu/Eu^*$  та значень концентрації Th і U

Fig. 4. Correlation of  $Eu/Eu^*$  ratio and Th + U concentration

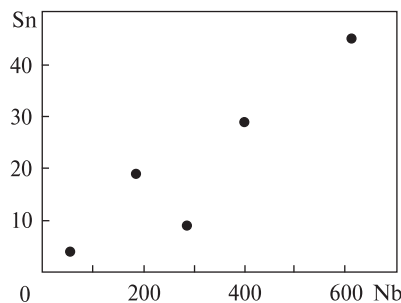


Рис. 5. Співвідношення значень концентрації Sn і Nb в сієнітах Яструбецького масиву

Fig. 5. Correlation of Sn and Nb concentration in syenites of Yastrubetsky massif

ву — Zr-Y-Nb, а для Великовисківського — переважно REE. Сієніти Давидківського масиву мають не настільки чітку спеціалізацію на Zr і, частково, REE та Nb.

**Обговорення результатів та висновки.** З викладених вище результатів досліджень видно, що розподіл несумісних елементів-домішок у сієнітах загалом узгоджується з механізмом кристалізаційної диференціації формування масивів габро-сієнітової формації. На проміжних етапах їхнього розвитку, коли з'являються монцосієніти та двопольовошпатові (олігоклаз-калішпатові) сієніти (Південно-Кальчицький масив), ці породи, збагачуючись на Zr, REE і Y, ніби успадковують від габроїдів позитивні або неглибокі негативні Eu-аномалії. Зі зростанням концентрації REE і Zr у більш диференційованих лужнопольовошпатових сієнітах негативна Eu-аномалія поглиблюється (ендоконтактівні сієніти Яструбецького масиву), а в кінцевому результаті в рудних і лужних сієнітах вона є найбільш глибокою ( $Eu/Eu^*$  досягає значень 0,05—0,11) (рис. 2). При цьому сієніти збагачуються як легкими (церієвими), так і важкими (ітрієвими) REE і Y. Порівняно з іншими лужними

породами УЩ досліджувані сієніти мають найбільш високий відносний (LREE/HREE) і абсолютний вміст важких лантанодів. Спектри REE лужнопольовошпатових сієнітів подібні до таких у пержанських (та кам'яномогильських) гранітах (з високим відносним вмістом HREE та глибокими Eu-аномаліями).

Головною причиною виникнення Eu-аномалій і одночасного зниження концентрації Sr і Ba вважають польовошпатове фракціонування, а от збагачення важкими лантанодами та ітрієм пояснити складніше. Частково це зумовлено кумуляцією кристалів циркону (рудні сієніти), до складу яких входять переважно HREE і Y. Найявні спектри рідкісноземельних елементів рудних сієнітів, в яких спостерігається "підйом" лінії на відрізку Gd — Lu (рис. 2), є сумарними спектрами двох головних асоціацій мінералів-концентраторів REE. З одного боку, це бритоліт та ортит (відрізок лінії La — Eu), а з другого — циркон (відрізок лінії Gd — Lu). Як відомо, лінії спектрів лантанодів у більшості цирконів мають нахил від важких до легких (Lu — La).

Проте в сієнітах є також інші мінерали з високим вмістом Y (пізній бритоліт, інколи ітріаліт), тобто збагачення Y та HREE відбувалося і незалежно від вмісту Zr (або паралельно з кумуляцією останнього). Є підстави вважати, що підвищений вміст HREE та Y у досліджуваних сієнітах зумовлений їхнім генетичним зв'язком з вихідними сублужними або лужними базальтовими магмами (ці сієніти належать до масивів габро-сієнітової формації). У таких масивах, як Давидківський, Південно-Кальчицький і Октябрський, сієніти безпосередньо асоціюють з сублужними габроїдами. Для габроїдів Давидківського масиву характерним є високий вміст калію. Як було показано [11], на прикладі петрохімічних розрахунків, з розплаву основного складу (який відповідає ендоконтактовому габро-діабазу Давидківського масиву) може утворитися до 35 % сієнітового розплаву, наявного в цьому масиві. Власне базальти в протерозойських габро-сієнітових масивах проаналізувати нам не вдалося, оскільки вони, очевидно, були еродованими. Натомість, в зоні зчленування УЩ зі складчастим Донбасом наявні подібні сублужні (лужні) олівінові базальти девонського віку. Ймовірно, диференціатами таких базальтів є також лужні породи (маліньїти, ювіти, ортофіри) Покрово-Киріївського ма-

сиву. Якщо взяти ряд однотипних лужних порід (сієнітів) у Чернігівському, Октябрському і Південно-Кальчицькому (у тому числі Азовське родовище) масивах, то в них поступово збільшується вміст HREE і Y. Як відомо, зі зниженням лужності вихідних глибинних магм — від нефелінітів через сублужні базальти і толеїти — в них спостерігається загальне зниження концентрації LREE та відносне підвищення HREE і "вирівнюються" хондрит-нормовані спектри REE (в толеїтах їхні лінії близькі до горизонтальних). Хоча механізм паралельного підвищення концентрації REE, Ce та Y не з'ясовано, можна припустити важливу роль у цьому процесі фракціонування апатиту, бритоїту і циркону. В останньому відбувалось концентрування HREE і Y, а в інших — переважно LREE. Апатит як один з ранніх мінералів акумулювався в рудоносних (з апатитом та ільменітом) габроїдах, які наявні в Давидківському та Південно-Кальчицькому масивах. Як було показано в попередній публікації [3], в апатиті з цих габроїдів переважають LREE. Акумуляція апатиту в цих породах призводила до їх відносного збагачення HREE. Крім того, в апатитах з цих габроїдів проявляється негативна європейська аномалія, тобто кумуляція апатиту не знижує відносний вміст Європію в залишковому розплаві. Цим, очевидно, можна пояснити позитивні Eu-аномалії в пізніших двопольовошпатових сієнітах Південно-Кальчицького масиву.

Раніше [11] висловлено ідею про те, що нефелінові сієніти Октябрського масиву генетично пов'язані з лужними нефелінонормативними базальтами, а досліджувані сієніти (без нефеліну і часто з кварцом) — з базальтами підвищеної лужності, у тому числі і кварцнормативними. Було показано, що, наприклад, габроїди Давидківського масиву не є нефелінонормативними і тому пов'язані з ними сієніти є безнефеліновими, які переходять у кварцові та навіть набувають гранітного складу. Подібними є габроїди Південно-Кальчицького масиву та їхні співвідношення з фаяліт-геденбергітовими сієнітами.

Надалі кумуляція ортиту та бритоїту з сієнітового (трахітового) розплаву також зумовлювала збагачення його HREE і Y, що входили до складу циркону, пізнього бритоїту та інших недостатньо вивчених мінералів.

Хоча вміст Y збільшується разом зі збільшенням вмісту цирконію (циркону) в сієнітах, його

відносний вміст щодо La і Ce залишається високим і в небагатому на Zr (852 ppm) лужному сієніті. Це свідчить про те, що Y та HREE в значній кількості ізоморфно входять і до складу інших, окрім циркону, мінералів, наприклад, бритоїту, бастнезиту. У кварцових сієнітах спостерігається деяке збагачення на ніобій.

Розглянуті сієніти сформувалися у процесі еволюції анортозит-рапаківігранітних плутонів і є відображенням сієнітового тренду їх розвитку. Формування цих сієнітів відбувалося у відновних умовах і за феннеровським або близьким до нього трендом. На відміну від більшості відомих анортозит-рапаківігранітних плутонів світу в Коростенському і Корсунь-Новомиргородському плутонах наявні сієніти як окремі інтрузії (Давидківський, Великовисківський і, очевидно, Яструбецький масиви). Південно-Кальчицький масив має таку ж асоціацію порід, як і в типових анортозит-рапаківігранітних плутонах: високотитанисті габроїди, двопольовошпатові граніти з високозалізістими біотитами і амфіболами, андезиніти — "андезинові анортозити", сієніти. Проте об'ємні співвідношення цих порід значно відрізняються від таких в анортозит-рапаківігранітних плутонах, натомість в цьому масиві значну роль (понад 50 %) відіграють розглянуті сієніти. За хімічним складом мінералів (їх високою залізістістю), геохімічною (фосфор-титановою) спеціалізацією основні породи Південно-Кальчицького масиву подібні до однойменних порід Коростенського і Корсунь-Новомиргородського плутонів. Деякі дослідники (Митрохин, 2011) вказували на подібність цього масиву з анортозит-рапаківігранітними плутонами, а також вважали його суттєво сієнітовим аналогом таких плутонів [11].

Накопичення рідкісних металів (Zr, REE, Y) відбувалося в процесі кристалізаційної диференціації сієнітового розплаву (похідного від сублужних базальтів) з кумуляцією кристалів циркону, бритоїту та ортиту і формуванням багатих руд Zr, REE, Y.

Розглянуті сієніти є специфічними породами і відіграють важливу роль у металогенії рідкісних металів у докембрії УЩ.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, проблемы эксплу-*

- атации) / Под ред. А.Н. Пономаренко, А.В. Анциферова. — Донецк: Ноулидж, 2012. — 374 с.
2. *Безпалько Н.А.* Петрологія і аксесорні мінерали гранітів Волині. — К.: Наук. думка, 1970. — 164 с.
  3. *Дубина О.В., Кривдік С.Г., Самчук А.І. та ін.* Закономірності розподілу REE, Y і Sr в апатитах ендегенних родовищ Українського щита (за даними ICP-MS) // Мінерал. журн. — 2012. — **34**, № 2. — С. 80—99.
  4. *Есипчук К.Е.* Петролого-геохимические основы формационного анализа гранитоидов докембрия. — Киев: Наук. думка, 1988. — 264 с.
  5. *Кармазин П.С.* Приазовский батолит, его структурное и возрастное положение // Геол. журн. — 1970. — № 5. — С. 137—143.
  6. *Когарко Л.Н., Кригман Л.Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. — М.: Наука, 1981. — 126 с.
  7. *Кривдік С.Г.* Редкометалльные сиениты УЩ // Геохимия. — 2002. — № 7. — С. 707—717.
  8. *Кривдік С.Г., Безсмолова Н.В.* Петрологічні та геохімічні особливості сієнітів Великописківського масиву (Корсунь-Новомиргородський плутон, Україна) // Геол. журн. — 2011. — № 3. — С. 39—45.
  9. *Кривдік С.Г., Дубина О.В., Довбуш Т.І. та ін.* <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в апатитах із лужних і основних порід Українського щита // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 3. — С. 55—62.
  10. *Кривдік С.Г., Загітко В.М., Стрекозов С.М. та ін.* Рідкіснометалеві сієніти Українського щита: перспективи пошуків багатих руд цирконію та лантанодів // Там же. — 2000. — **22**, № 1. — С. 62—72.
  11. *Кривдік С.Г., Ткачук В.И.* Петрологія щелочных пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1990. — 408 с.
  12. *Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е. и др.* Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минерал. журн. — 2000. — **22**, № 1. — С. 42—61.
  13. *Металиди С.В., Нечаев С.В.* Суццано-Пержанская зона (геология, минералогия, рудоносность). — Киев: Наук. думка, 1983. — 136 с.
  14. *Мицкевич Б.Ф., Безпалько Н.А., Егоров О.С. и др.* Редкие элементы Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1986. — 256 с.
  15. *Нечаев С.В., Кривдік С.Г., Крочук В.М. и др.* Циркон из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) — индикатор условий их кристаллизации // Минерал. журн. — 1986. — **8**, № 2. — С. 45—56.
  16. *Соляник А.Н., Соляник В.А.* Обогащенные цирконием породы Коларовского анортозитового массива (запад Джугджуро-Становой зоны) // Докл. РАН. — 1997. — **353**, № 6. — С. 805—807.

Надійшла 11.03.2013

*А.В. Дубина, С.Г. Кривдік*

#### ГЕОХИМИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ СИЕНИТОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Рассмотрены геохимические особенности обогащенных Zr, REE и Y сиенитов, формирующихся на заключительных этапах дифференциации анортозит-ра-

пакивигранитных плутонов или габбро-сиенитовых комплексов Украинского щита. Обогащение сиенитов как дифференциатов базальтов HREE, Zr и Nb происходило, очевидно, в процессе кумуляции апатита из основного расплава с образованием титаномагнетит-apatит-ильменитовых рудных габброидов. Формирование этих сиенитов происходило в восстановительных условиях по феннеровскому или подобному тренду, а концентрирование редких металлов — в процессе кристаллизационной дифференциации сиенитового расплава с кумуляцией кристаллов циркона, бритолиита и ортита и формированием богатых руд Zr, REE, Y. С ростом концентрации REE и Zr в сиенитах углубляется отрицательная Eu-аномалия (до Eu/Eu\* 0,05—0,11). При этом сиениты обогащаются как легкими, так и тяжелыми REE и Y и деплетируются Sr и Ba. По сравнению с другими щелочными породами Украинского щита в исследованных сиенитах выше как относительное (LREE/HREE), так и абсолютное содержание тяжелых лантаноидов, а их хондритнормированные спектры REE подобны таковым редкометалльных пержанских и каменногильских гранитов (с высоким относительным содержанием HREE и глубокими негативными Eu-аномалиями).

*Ключевые слова:* рудные сиениты, цирконий, редкоземельные элементы, иттрий.

*O.V. Dubyna, S.G. Kryvdik*

#### GEOCHEMISTRY OF RARE-METAL SYENITES OF THE UKRAINIAN SHIELD

Geochemistry of the Zr-, REE- and Y-enriched syenites are considered in the paper. These rocks were formed at the final stages of differentiation of anorthosite-rapakivi granite plutons or gabbro-syenite complexes of the Ukrainian Shield (USh). The enrichment of syenites as basalt differentiates in HREE, Nb and Zr proceeded apparently in the process of apatite cumulation from the basic melt with formation of titanomagnetite-apatite-ilmenite ore-bearing gabbroids. Formation of these syenites took place in reduction conditions by the Fenner or close to it trend. Concentration of rare metals occurred during the crystallization differentiation of syenite melt and accumulation of zircon, britholite and orthite that led to formation of rich Zr, REE, Y ores. Along with rise of REE and Zr concentrations in syenites, the negative Eu-anomalies (Eu/Eu\*) were deepened and reached minimum values (Eu/Eu\*) of 0.05—0.11. Late syenites are enriched in both light and heavy REE and Y and depleted in Sr and Ba. Compared to other alkaline rocks of the USh studied syenites possess the highest both relative (LREE/HREE) and absolute concentrations of heavy REE and their chondrite-normalized REE patterns are similar to those of Perga and Kam'yanі Mogily rare-metal granites (with high relative HREE content and deep negative Eu-anomalies).

*Keywords:* ore syenites, zirconium, rare-earth elements, yttrium.