

УДК 549+552.331.2

**О.В. Дубина<sup>1</sup>, С.Г. Кривдік<sup>1</sup>, О.В. Митрохин<sup>2</sup>,  
В.Б. Соболев<sup>3</sup>, О.А. Вишневський<sup>1</sup>, О.Є. Гречановська<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
03022, м. Київ-142, Україна, вул. Васильківська, 90

<sup>3</sup> Технічний центр НАН України  
04070, м. Київ-70, Україна, вул. Покровська, 13

## **РІДКІСНОМЕТАЛЕВА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ І ГЕНЕЗИС ЖИЛЬНИХ ЛУЖНИХ СІЄНІТІВ ПЕНИЗЕВИЦЬКОГО РУДОПРОЯВУ (КОРОСТЕНСЬКИЙ АНОРТОЗИТ-РАПАКІВІГРАНІТНИЙ ПЛУТОН)**

---

Лейкократові лужні сієніти виявлено як малопотужні жили (10—15 см) серед ільменітових норитів у Пенізевицькому рудопрояві (Коростенський плутон). Сієніти ділянками повністю альбітизовані. Фемічні мінерали сієнітів та альбітитів представлені Mg-Fe амфіболами серії Na-актиноліт — Fe-Mg рибекіт та біотитом, зрідка (в протолочках) трапляються діопсид, андрадит. У сієнітах та альбітигах виявлено низку рідкісноземельних та ітрієвих мінералів. Серед них різною мірою проаналізовано ксенотим, монацит, бастнезит, аланіт, кайнозит-(Y), мінерали U і Th, а також виявлено неідентифіковані Y-Ti мінеральні фази. Фіксуються також мінерали серії циркон — торит. Кайнозит-(Y) має близькі за інтенсивністю для цього мінералу головні лінії рентгенограми, проте відрізняється підвищеним вмістом заліза (7,46 % FeO<sub>заг</sub>). Інші акцесорні мінерали сієнітів — циркон, сфен, апатит, ільменіт. Y-Се мінерали дуже дрібні, очевидно, утворились переважно на пізньо- або постмагматичному етапі формування сієнітів та альбітитів.

*Ключові слова:* лужні сієніти, рибекіти, кайнозит-(Y), ксенотим, монацит, бастнезит, аланіт, Коростенський плутон.

**Вступ.** Сієніти і кварцові сієніти є досить поширеними в Коростенському і Корсунь-Новомиргородському анортозит-рапаківігранітних плутонах, а в Південно-Кальчицькому масиві, який вважається аналогом таких плутонів, кварцові сієніти займають більшу половину його площі. Через це раніше одним з авторів цієї статті [7] було висунуто положення про наявність сієнітового тренда розвитку названих анортозит-рапаківігранітних плутонів. Огляд літератури щодо анортозит-рапаківігранітних плутонів інших регіонів світу показує, що в межах Українського щита (УЩ) вони є найбагатшими на сієнітові диференціати. Як відмічено вище, у складі Південно-Кальчицького масиву сієніти відіграють про-

відну роль. Окрім монцонітів та монцосієнітів реакційного характеру, які виникають у прикордонній зоні між габро-анортозитовими масивами і гранітами групи рапаківі (існують різні погляди на послідовність формування цих порід та механізм утворення таких реакційних монцонітів та монцосієнітів), власне сієніти утворюють окремі жильні тіла або невеликі масиви як у межах плутонів (частіше серед гранітів рапаківі, іноді серед кварцових монцонітів), так і в навколишніх породах. Прикладом таких відокремлених від плутонів сієнітів можуть бути Великовисківський, Яструбецький та Давидківський масиви [7]. Проте за мінералогією досліджувані сієніти Пенізевицького прояву значно відрізняються від однойменних порід названих масивів. За геохімічними та деякими мінералогічними особливостями (наявність значної кількості REE та Y мінералів)

© О.В. ДУБИНА, С.Г. КРИВДІК, О.В. МИТРОХИН,  
В.Б. СОБОЛЕВ, О.А. ВИШНЕВСЬКИЙ,  
О.Є. ГРЕЧАНОВСЬКА, 2014

досліджувані сієніти не мають аналогів серед подібних порід УЩ. Частково вони подібні до егіринових (з лужним амфіболом) сієнітів Коростенського (с. Гута Потіївка) та Корсунь-Новомиргородського плутонів.

**Методи дослідження.** Сієніти досліджено за допомогою звичайних петрографічних методів у шліфах, а їхній мінеральний склад — у розділених за фізичними властивостями (густина, магнітність) протолочних пробах. Акцесорні мінерали зазвичай дрібні (частки міліметра) й утворюють зростання та додатково були подрібнені під час підготовки проб, що сильно перешкоджало їхній діагностиці та визначенню хімічного складу. Тому акцесорні (і породоутворювальні) мінерали досліджено за допомогою сканувального електронного мікроскопа *JSM-6700F* з ЕДС *JED-2300 (JEOL)* в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України (О.А. Вишневський) та мікроаналізатора *JXA 8200 (JEOL)* у Технічному центрі НАН України (В.Б. Соболев), а діагностику такого складного акцесорного мінералу, як кайнозит-(Y) (перша знахідка в Україні), було підтверджено також результатами рентгенофазового аналізу, виконаного на дифрактометрі ДРОН-2 (мідне випромінювання з  $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,54178$ , ІГМР НАН України, виконавець О.Є. Гречановська). Оглядові рентгенограми отримані в інтервалі  $4\text{--}60^\circ 2\theta$  зі швидкістю сканування  $1\text{ град/хв}$  та  $0,5\text{ град/хв}$ . Результати діагностики (табл. 1) порівняно з еталонними зразками банку даних *PCPDFWIN (PDF-2)* американської картотеки. Оскільки досліджувалося дуже мала кількість матеріалу, то інтенсивність (розраховано приблизно) ліній дещо спотворена і не наводиться. Підвищена інтенсивність ліній на рентгенограмі з міжплощинними відстанями ( $d_{hkl}$ ): 2,69 (29), 2,53 (32), 2,20(22), 1,788 (23), 1,703 (33) Å дозволяє припускати підвищений вміст оксиду заліза. Проба містить також альбіт (лінії на рентгенограмі  $d_{hkl}$ : 4,22 і 3,19 Å).

**Коротка характеристика сієнітів та альбітів.** До теперішнього часу виділено два головних типи сієнітів: 1) двопольовошпатові або лужно-польовошпатові (гіперсольвусні) з украй залістими фемічними мінералами (фаяліт, геденбергіт, егірин-геденбергіт, ганстингсит, аніт); 2) лужнопольовошпатові (або альбіт-мікроклінові) егіринові (егірин-геденбергітові) з підпорядкованим лужним амфіболом. Крайніми диференціатами одного з сієнітових маси-

вів першого типу (Яструбецький) є егірин-рибекітові сієніти. Сієніти першого типу мають чітко виражену рідкісноземельно-цирконієву металогенічну спеціалізацію і з ними просторово і генетично пов'язано два родовища багатих руд Zr і REE — Азовське та Яструбецьке [1]. Серед REE, головні мінерали яких представлені бритолітом та аланітом (ортитом) (і продуктами їх заміщення), рідше чевкінітом (Великовисківський масив, Азовське родовище) переважає церієва підгрупа, хоча частка елементів ітрієвої групи становить 6—10 % за значної ролі ітрію [1].

Таблиця 1. Результати рентгенофазового аналізу кайнозиту-(Y)

Table 1. Results of X-ray phase analysis of kainosite-(Y)

PS-1		Карт. № 79-1831 Kainosite-(Y) $\text{Ca}_2\text{Ln}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$	
$I_{\text{випн}}$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{випн}}$	$d, \text{Å}$
	7,15	23	7,15
100	6,46	100	6,46
—	5,51	15	5,51
26	3,06	51	3,45
26	3,04	62	3,27
33	2,93	61	3,17
30	2,89	26	3,13
51	2,75	14	3,06
29*	2,69	14	3,04
34	2,55	14	2,93
32*	2,53	24	2,89
22*	2,21	61	2,75
43	2,17	6	2,69
39	2,11	28	2,55
16	1,955	13	2,53
34	1,925	6	2,21
23*	1,788	35	2,17
34	1,727	26	2,11
33*	1,703	12	1,955
10	1,622	27	1,925
36*	1,604	9	1,788
		27	1,727
		11	1,703
		4	1,622
		11	1,604

Примітка. \* Оксид заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Відповідальний виконавець лабораторії кристалохімії та структурного аналізу ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України О.Є. Гречановська.

Note. \* Ferrum oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Analyses were carried out by O.Ye. Grechanovska, an executor of the Laboratory of crystal chemistry and structural analysis of M.P. Semenenko IGMOF, NAS of Ukraine.



Рис. 1. Жили сієнітів та апосієнітових альбітитів у рудних норитах Пенізевицької інтрузії

Fig. 1. Veins of syenite and aposyenite albitite in the ore norites of Penizevychy intrusion

Егіринові сієніти, які утворюють окремі жили або невеликі масиви нез'ясованого залягання (наприклад, в районі с. Гута Потіївка в Коростенському плутоні), локально теж збагачені Zr, REE і Y (співвідношення La/Y ~ 1,0), проте високих значень концентрації цих елементів не зафіксовано. Генезис сієнітів, пов'язаних з анортозит-рапаківігранітним плутоном, трактується неоднозначно. В.С. Соболев [13] та автори цієї статті [7] вважали їх типовими магматичними породами, проте значна кількість дослідників відносить їх до метасоматичних утворень [2, 3, 8].

Досліджувані сієніти з рідкісноземельною мінералізацією залягають у вигляді жил серед багатих на ільменіт рудних норитів, охарактеризованих у роботах [10, 11]. Виявлено малопотужні (10—15 см) жили лейкосієнітів серед багатих ільменітом (рудних) норитів у Пенізевицькому кар'єрі № 6—2, розташованому на околиці с. Гранітне Малинського району Житомирської області. З самого початку ці породи було описано як альбітити [10], оскільки подекуди зазнали майже повної альбітизації. Потужність сієнітових жил незначна (не більше 10—20 см). Завдяки світло-сірому або рожевому забарвленню вони чітко виділяються

на темному (чорному) тлі ільменітових норитів (рис. 1). Слід зазначити, що крім сієнітових жил в ільменітових норитах також присутні жили рапаківіподібних гранітів, вкорінення яких, за геологічними даними, передувало формуванню сієнітів. Більші за площею виходи рапаківіподібних гранітів розкриті кар'єром східніше від тіла ільменітових норитів. Можливо, серед них також присутні жильні тіла сієнітів, проте через подібне рожеве забарвлення сієнітів і гранітів їх важче візуально відрізнити.

Жили сієнітів мають круте падіння і різкі контакти з норитами та масивну "зливну" текстуру. На контактах у сієніті збільшується кількість амфіболу (до 5%), а в нориті ортопіроксен заміщується вторинним синюватим амфіболом. У шліфах проявляється їхня середньо- та дрібнозерниста (0,5—1,5 мм) неоднорідна структура з мінливою кількістю альбіту (20—80%, частіше він переважає) та оптично гомогенного пертитового калішпату (до 80—90% ортоклазу), з незначною домішкою (загалом не більше 1%) синюватого амфіболу, біотиту і непрозорих рудних та акцесорних мінералів. Калішпат і альбіт утворюють частіше алотріоморфнозернистий агрегат та взаємопроростання. Розраховується нормативний кварц (2,5—3,5%), проте він дуже дрібний і його важко відрізнити від нездвійникового альбіту.

У шліфах та протолочках відзначаються циркон, апатит, а також дрібний заокругленої форми ізоморфний метаміктний (?) брудно-зеленуватий мінерал, титаніт, непрозорі та рудні мінерали.

У другій електромагнітній фракції в незначній кількості спостерігається червонуватий типу подрібненої цегли мінерал, який попередньо вважали бастнезитом або паризитом, а також дрібний монацит, інколи світло-зелений егіриноподібний мінерал. Як показали мікрозондові дослідження, він виявився натрійвмісним діопсидом.

Спектральним та рентгенофлуоресцентним аналізами у сієнітах та апосієнітових альбітитах було виявлено підвищений вміст, г/т: Y — 1000, La — 300, Ce — 600, Yb — 100, які, очевидно, входять до складу названих акцесорних мінералів. Вміст інших елементів-домішок незначний або підвищений, г/т: Zr — 220—400; Th — 85; U — 36—37; Nb — 5—40.

За хімічним складом менш альбітизований сієніт виявився подібним до егіринових (з лужним амфіболом) сієнітів с. Гута Потіївка

(табл. 2). Зауважимо, що в с. Гута Потіївка відомі найпотужніші для Коростенського плутону відслонення егіринових сієнітів, вперше описаних В.С. Соболевим [13], які в подальшому досліджував один з авторів статті [7].

Таблиця 2. Хімічний склад сієніту і альбітизованого сієніту з Пенізевицького кар'єру

Table 2. Chemical composition of syenite and albitized syenite from the Penyzevychy quarry

Номер з/п	1	2	3
Номер зр.	2P-2s	PA	84-15/2
SiO <sub>2</sub>	64,5	66,8	62,8
TiO <sub>2</sub>	0,12	0,12	0,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,7	16,9	14,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	0,64	6,13
FeO	2,72	1,43	2,16
MnO	0,05	0,02	0,08
MgO	1,48	0,27	0,48
CaO	1,50	1,27	1,38
Na <sub>2</sub> O	7,69	10,5	8,54
K <sub>2</sub> O	2,70	0,15	2,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,23	0,12
S	0,01	0,01	0,06
H <sub>2</sub> O	—	0,19	0,10
В. п. п.	0,47	1,08	0,44
Сума	99,80	99,70	99,60
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	10,39	10,66	11,00
Na + K/Al	0,88	1,03	1,18
Fe/(Fe + Mg)	0,57	0,81	0,90
<i>Нормативний склад (CIPW)</i>			
Q	2,54	3,52	4,13
Alb	65,54	87,52	59,9
An	5,76	—	—
Or	16,07	0,90	14,7
Actm	—	1,88	11,5
Di	0,61	1,00	2,61
Hed	0,61	3,20	2,31
En	3,43	0,22	—
Fs	3,91	0,80	—
Ap	0,09	0,54	0,28
Pm	0,23	0,23	1,09
Mt	1,18	—	3,22
Pr	0,02	—	0,15

Примітка. 1 — жильний сієніт; 2 — апосієнітовий альбітит; 3 — егіриновий сієніт с. Гута Потіївка (Коростенський плутон) [7]. Аналізи 1, 2 виконано в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик О.П. Красюк.

Note. 1 — vein syenite; 2 — aposyenite albitite; 3 — aegirine syenite from v. Guta Potiivka (Korosten pluton) [7]. Analyses 1, 2 were made by O.P. Krasnyuk at M.P. Semenenko IGMOF, NAS of Ukraine.

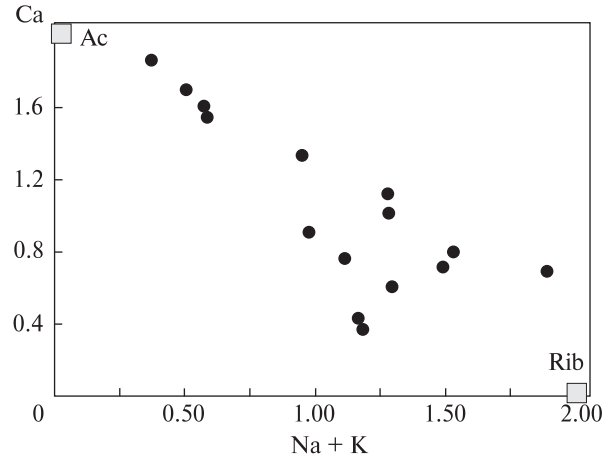


Рис. 2. Амфіболи із сієніту та апосієнітового альбітиту на діаграмі Ca — (Na + K) (кількість катіонів у кристалохімічних формулах). Ac — актиноліт, Rib — рибекіт

Fig. 2. Compositional evolution of amphiboles from syenite and aposyenite albitite in terms of Ca against (Na + K) (a. p. f. u). Ac — actinolite, Rib — riebeckite

Ці сієніти, як і досліджувані, мають підвищений вміст рідкісноземельних елементів (386 г/т) та ітрію (66) (за даними ICP MS).

Досліджувані сієніти значно відрізняються від двох згаданих вище типів однойменних порід, пов'язаних з анортозит-рапаківігранітними плутонами (фаяліт-геденбергітовими та егіриновими сієнітами), хоча мають деяку подібність до егіринових сієнітів с. Гута Потіївка. Ці сієніти часто альбітизовані. Нагадаємо, що у цьому районі раніше було описано [4] альбітити з підвищеним вмістом Zr, REE, Nb, іноді U, Th. В альбітитах присутні монацит, сфен, малакон, торит (?). Можливо, що так звані калішпатові альбітити (K<sub>2</sub>O — 2,26, Na<sub>2</sub>O — 7,61 %) належать до сієнітів, подібних до тих, що описані в цій статті.

**Фемічні мінерали сієнітів та альбітитів.** Головним фемічним і сингенетичним мінералом сієнітів та апосієнітових альбітитів є синюватий (у шліфах) амфібол з порівняно низьким дво-заломленням і мінливим кутом погасання. Сієніти, як це видно з результатів хімічного аналізу, є лейкократовими і поодинокі дрібні зерна амфіболу частіше розсіяні, а цей мінерал іноді утворює скупчення з кількох зерен, у протолочках трапляються порівняно великі (до 1—1,5 мм) його зерна. Амфібол проаналізовано як безпосередньо в сієнітах (аншліф), так й із протолочних проб (шашки на епоксидній основі).



Таблиця 3. Хімічний склад фермічних мінералів сієніту та апосієнтового альбітиту  
 Table 3. Chemical composition of the feric minerals from syenite and aposyenite albite

Номер з/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
SiO <sub>2</sub>	52,98	56,78	55,72	52,40	55,05	59,10	56,50	54,80	52,40	56,76	55,62	56,81	56,1	56,07	53,96	54,05	54,55	53,72	54,64	36,13	50,24	51,44	52,43
TiO <sub>2</sub>	0,21	—	0,08	0,14	0,22	—	0,18	0,35	0,24	0,13	0,14	0,11	0,13	0,05	—	0,06	0,23	0,11	0,06	0,01	0,11	0,02	0,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	0,30	0,57	2,46	0,40	0,32	0,58	1,08	1,11	0,69	1,15	0,22	0,70	0,98	0,21	1,61	1,52	1,57	1,75	5,87	0,68	0,69	2,46
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,12	—	—	0,07	0,08	0,22	—	0,05	—	0,19	0,13	0,13	0,11	0,70	0,77	—	0,42	—	—	—	—
FeO	22,57	28,47	28,74	28,0	30,98	18,79	18,08	19,05	26,65	16,33	16,92	16,99	16,5	18,21	21,57	3,39	3,60	10,05	3,93	22,01	29,68	30,93	27,99
MgO	10,48	5,22	5,55	7,78	4,45	11,76	13,16	11,59	7,95	13,37	13,51	16,07	15,2	13,98	9,83	16,35	16,83	12,27	16,38	0,06	17,03	16,11	7,78
MnO	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,11	0,02	0,06	—	0,10	0,03	0,06	—	—	—	0,53	0,06	—
CaO	3,66	3,22	3,74	7,56	2,37	6,50	6,30	9,87	8,11	8,38	9,79	8,11	8,71	7,48	11,80	23,02	21,74	21,53	22,24	35,91	0,43	0,51	7,56
Na <sub>2</sub> O	5,22	5,90	5,38	1,34	6,47	3,12	4,44	2,51	3,49	3,61	2,27	1,28	1,91	2,31	2,16	0,70	0,69	0,62	0,58	—	0,02	0,17	1,34
K <sub>2</sub> O	0,64	0,11	0,10	0,30	0,06	0,34	0,67	0,52	0,06	0,68	0,48	0,19	0,53	0,80	0,35	0,02	0,05	0,06	—	—	—	0,06	0,30
Сума	97,02	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	99,99	100,01	100,00	99,99	99,99	99,99	100,01	99,99	100,00	100,01	99,99	100,00	99,99	98,81	99,99	100,00

*Кількість катіонів у кристалохімічній формулі (з урахуванням балансу зарядів)*

Si	7,77	8,32	8,15	7,53	8,11	8,28	7,97	7,94	7,19	8,08	7,91	7,74	7,79	7,80	8,06	1,97	1,98	2,01	1,99	1,44	1,96	1,99	2,07
Al	0,11	0,05	0,10	0,42	0,07	0,05	0,10	0,18	0,14	0,12	0,19	0,04	0,11	0,16	0,04	0,07	0,07	0,07	0,08	0,28	0,03	0,03	0,11
Ti	0,02	—	0,01	0,02	0,02	—	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—
Cr	—	—	0,01	—	—	0,01	0,01	0,03	—	0,01	—	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	—	0,01	—	—	—	—
Fe <sup>2+</sup>	1,22	2,89	2,67	1,64	2,77	1,69	1,47	2,34	2,59	1,94	1,74	0,22	0,85	0,90	3,34	0,08	0,13	0,37	0,15	0,10	0,94	1,01	1,06
Fe <sup>3+</sup>	1,55	0,60	0,85	1,73	1,05	0,52	0,67	—	0,70	0,01	0,27	1,71	1,07	1,22	—	0,02	—	—	0,83	0,03	0,03	—	—
Mn	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	2,29	1,14	1,21	1,67	0,98	2,46	2,77	2,50	1,75	2,84	2,86	3,26	3,15	2,90	2,19	0,89	0,91	0,69	0,89	—	0,99	0,93	0,46
Ca	0,58	0,51	0,59	1,16	0,37	0,98	0,95	1,53	1,28	1,28	1,49	1,18	1,30	1,12	1,89	0,90	0,85	0,86	0,87	1,54	0,02	0,02	0,32
Na	1,48	1,68	1,53	0,37	1,85	0,85	1,21	0,71	0,99	0,88	0,63	0,34	0,51	0,62	0,63	0,05	0,05	0,05	0,04	—	—	—	0,01
K	0,12	0,02	0,02	0,06	0,01	0,06	0,12	0,10	0,01	0,12	0,09	0,03	0,09	0,14	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—

Примітка. 1—15 — амфіболи серії натріймісний актиноліт — Mg-Fe рибекіт (1 — WDS мікроаналіз, 2—15 — EDS мікроаналіз); 1 — кальцевий рибекіт із сієніту; 2, 3 — там же; 4 — натрієвий актиноліт, там же; 5 — рибекіти із протолочки сієніту, друга електромагнітна фракція; 6, 7 — проміжний між актинолітом і рибекітом, центральна і крайова частина зерна (протолочка із сієніту, перша електромагнітна фракція); 8—11 — проміжні, але менш лужні амфіболи, там же; 12—15 — натрієвий актиноліт і проміжні між актинолітом і рибекітом амфіболи, протолочка із апосієнтового альбітиту (ан. 12—14) та сієніту (ан. 15), перша електромагнітна фракція; 16—19 — клінопіроксени із тих же порід (EDS аналізи); 16, 17 — діопсиди, протолочка із сієніту, друга електромагнітна фракція; 18 — саліт, перша електромагнітна фракція; 19 — діопсид, протолочка із апосієнтового альбітиту, друга електромагнітна фракція; 20 — андрацит, протолочка із сієніту, друга електромагнітна фракція; 21, 22 — ортопіроксени із протолочки сієніту і альбітиту, WDS (21) і EDS (22) аналізи; 23 — клінопіроксен із протолочки сієніту і альбітиту (EDS). Аналізи виконані на мікροаналізаторі JXA 8200 JEOL в Технічному центрі НАН України (аналітик В.Б. Соболев) та сканувальному електронному мікроскопі JED-6700 з EDS JED-2300 JEOL в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України (О.А. Вишневецький). " — не виявлено.

Note. 1—15 — amphiboles Na-actinolite-Mg-Fe-riebeckite serie (1 — WDS, 2—15 — EDS analysis); 1 — Ca-riebeckite from syenite; 2, 3 — ibid; 4 — Na-actinolite, ibid; 5 — riebeckite from crushed and washed syenite, second electromagnetic fraction; 6, 7 — intermediate between actinolite and riebeckite, core and rim parts of grain (crushed and washed syenite, first electromagnetic fraction); 8—11 — intermediate, but less alkaline amphiboles, ibid; 12—15 — Na-actinolite and intermediate between actinolite and riebeckite amphiboles, heavy concentrate of crushed aposyenite albite (an. 12—14) and syenite (an. 15), first electromagnetic fraction; 16—19 — clinopyroxenes from those rocks (EDS analysis); 16, 17 — diopside, heavy concentrate of crushed syenite, second electromagnetic fraction; 18 — salite, first electromagnetic fraction from syenite; 19 — diopside, heavy concentrate of crushed aposyenite albite, second electromagnetic fraction; 20 — andradite, heavy concentrate of crushed syenite, second electromagnetic fraction; 21, 22 — orthopyroxenes from heavy concentrate of crushed syenite and albite, WDS (21) and EDS (22) analyses; 23 — clinopyroxene from heavy concentrate of syenite and albite (EDS). Analyses were carried out on JXA 8200 JEOL at the Technical centre of NAS of Ukraine (analyzed by V.B. Sobolev) and scanning electron microscope JED-6700 with EDS JED-2300 JEOL at M.P. Semenenko IGMOF of NAS of Ukraine (O.A. Vyshnevsky). " — it is not exposed.

Як показали результати мікрозондового дослідження (табл. 3), амфібол у сієнітах та альбітитах різний за хімічним складом. Найчастіше трапляються зерна кальцієвого рибекіту або проміжного складу між актинолітом та рибекітом, проте загалом простежується ізоморфна серія від натрійвмісного актиноліту до Fe-Mg рибекіту з проміжними Ca-Na безалюмінієвими різновидами (рис. 2). Можливо, що цей Fe-Mg рибекіт раніше було названо арфведсонітом [4]. Цікаво, що, на відміну від залістистих (87–90 %) егірин-геденбергітів з сієнітів Коростенського плутону, досліджувані амфіболи виявились досить магнезійними, особливо їхні висококальцієві різновиди (натрійвмісні актиноліти). Залістистість досліджуваних амфіболів коливається в межах 37–80 % (табл. 2). При цьому слід відзначити, що амфіболи з інших проявів егіринових (егірин-геденбергітових) сієнітів Коростенського плутону (наприклад с. Гута Потіївка) ми не аналізували.

Досліджувані амфіболи характеризуються низьким вмістом титану та алюмінію, але вміст калію у деяких аналізах цих мінералів підвищений — до 0,8 %  $K_2O$  (табл. 3).

Дещо незвичним виявився клінопіроксен, який рідко спостерігався у протолочках. З чотирьох проаналізованих зерен (табл. 3, ан. 16–19) три виявилися досить магнезійними ( $F = 10–12\%$ ) і з підвищеним вмістом  $Na_2O$  (0,6–0,7 %), які було названо натрійвмісними діопсидами, а один з них — натрійвмісним салітом ( $F = 31\%$ ), в якому вміст  $Na_2O$  становить 0,6 %. Ці клінопіроксени характеризуються низьким вмістом титану та дещо підвищеним  $Al_2O_3$  (1,5–1,6 %). Хоча ці клінопіроксени трапляються досить рідко, вони, очевидно, належать до сингенетичних мінералів сієнітів та альбітитів, позаяк вони різко відрізняються від значно більш залістистих (30–46 %) авгітів та піжонітів навколишніх рудних норитів. До ксеногенних мінералів сієнітів, джерелом яких можуть бути ці норити, належать, очевидно, залістисті орто- (гіперстени) та клінопіроксени (табл. 3, ан. 21–23).

Із протолочки сієніту проаналізовано одне зерно андрадиту (табл. 3, ан. 20). Останній відзначається низьким вмістом  $Al_2O_3$  (5,87 %) та особливо титану (0,01 %  $TiO_2$ ). Андрадит з підвищеним вмістом титану (3,22 %  $TiO_2$ ) є характерним мінералом егіринових сієнітів поблизу сіл Гута Потіївка, Ставище, а також сієнітів Яструбецького масиву [7].

Таким чином, сієніти Пенізевицького кар'єру характеризуються фемічними мінералами, подібними до описаних в егіринових сієнітах Коростенського плутону, але мають деякі відмінності (відсутність егірину, місце якого, очевидно, займає діопсид з незначним вмістом егіринового міналу та амфіболи залістисто-магнезійного складу серії актиноліт — Fe-Mg рибекіт).

**Акцесорні мінерали рідкісних металів** досліджуваних сієнітів та апосієнітових альбітитів найскладніші за хімізмом.

Результати цих досліджень підтвердили значну (як для одного типу порід) кількість акцесорних мінералів, часте їхнє взаємопроростання. Деякі рідкісні з них, виходячи тільки з 1–2 EDS або мікрозондових аналізів, не вдалося остаточно ідентифікувати. Такими є поодинокі зерна мінералів Y-Ti, U, Th. Відмітимо, що під час мікрозондового дослідження у мінералах не визначали Be і Nb (їх в породі мало), а також В, які входять до таких Y-мінералів, як гадолініт, геландит тощо.

За допомогою мікрозонду було діагностовано мінерали, що містять в різній кількості ітрію та рідкісноземельні елементи: титаніт, монацит, ксенотим, кайнозит-(Y), бастнезит, аланіт, а також мінерали Zr, Th і U та деякі неідентифіковані мінерали Ti, Y і REE. Серед типових акцесорних мінералів визначено титаніт, циркон, ільменіт, іноді рутил. Ці мінерали здебільшого дуже дрібні, утворюють взаємопроростання (заміщення) та містять REE, Y, U, Th, нерідко Ca, Ti, Zr і Nb. Останній, як зазначалося, мікрозондовим аналізом не визначали через брак часу, а також зважаючи на його низький вміст у породі за даними спектрального та рентгенофлуоресцентного аналізів. У деяких мінералах було зроблено визначення вмісту Nb під час дослідження сканувальним електронним мікроскопом (JSM- 6700F) препаратів (аналітик О.А. Вишневський).

Під час мікрозондового дослідження ми приділили увагу переважно мінералам ітрію та рідкісноземельних елементів, які у сієнітах спостерігаються в підвищеній кількості.

При цьому слід відмітити, що для типово лужних порід більш властивими є REE церієвої підгрупи, тоді як концентрація елементів ітрієвої підгрупи та ітрію зазвичай зростає в лужних гранітоїдах (наприклад в егірин-рибекітових гранітах Пержанської зони та Катутінського родовища на Алданському щиті). Дея-

Таблиця 4. Мікрзондові аналізи мінералів Y і REE в сієніті  
Table 4. Microprobe analyses of Y and REE minerals in syenite

Номер з/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Номер зр.	PS-1-12	PS-1-15	PS-1-1	PS-1-16	PS-1-3	PS-1-10	PS-1-18	PS-1-17	PS-1-9	PS-1-6	PS-1
SiO <sub>2</sub>	1,38	1,91	2,25	1,28	29,70	12,72	3,97	29,44	5,80	8,93	2,20
TiO <sub>2</sub>	—	—	0,43	—	0,02	—	0,73	4,03	38,52	37,36	25,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0,05	0,02	0,13	0,44	7,09	0,12	0,77	0,09
FeO	0,70	0,17	0,59	0,62	7,46	5,75	1,47	19,82	2,99	4,36	0,91
MnO	0,01	—	0,01	—	0,11	0,04	—	0,11	0,08	0,10	—
MgO	—	—	—	—	—	0,06	—	0,40	—	0,02	—
CaO	0,64	0,04	0,28	0,23	12,67	8,92	4,19	9,56	6,63	10,04	1,30
SrO	—	0,12	0,03	—	0,06	0,18	0,12	0,16	—	0,06	—
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,26	—	—	—	0,01	0,10	—
K <sub>2</sub> O	—	0,04	—	0,13	0,01	0,02	0,11	0,09	—	0,04	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,29	32,43	34,06	26,87	—	0,08	0,08	0,04	0,01	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,38
F	—	—	—	1,29	—	5,41	5,76	0,29	—	—	—
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,03	0,02	0,04	—	0,01	0,03	0,02	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	0,22	—	—	0,33	0,02	—	—	—
ThO <sub>2</sub>	0,16	0,01	—	0,04	—	—	0,50	—	0,29	0,11	—
UO <sub>2</sub>	0,97	1,36	0,22	0,05	0,07	0,15	0,09	—	0,62	0,77	—
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,54	44,07	42,52	0,53	20,14	12,67	8,12	1,06	19,97	13,68	15,60
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,19	—	16,67	0,24	5,97	10,97	4,96	—	0,16	—
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,05	—	31,73	0,58	12,51	23,16	11,97	0,27	0,63	—
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	—	0,06	1,47	0,12	0,95	1,66	0,56	0,02	0,06	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	0,32	0,14	13,66	0,55	7,10	12,39	4,65	0,52	0,34	—
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10	0,71	0,42	1,89	0,60	2,09	3,26	1,22	0,64	0,34	—
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	—	—	0,96	0,04	0,40	0,62	0,42	0,05	—	—
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,72	3,72	3,78	—	1,73	0,67	0,99	—	2,82	1,25	—
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,41	2,06	1,06	0,93	1,00	1,82	2,91	0,42	1,14	0,62	—
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,15	1,69	1,60	0,18	0,87	0,71	1,21	0,13	1,22	0,55	—
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,37	0,33	—	—	—	0,27	—	0,22	0,11	—
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,79	4,11	5,74	—	2,45	1,05	0,16	—	1,65	1,29	—
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,00	3,08	3,90	—	0,40	—	0,06	—	1,48	0,25	—
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,24	16,28	17,02	67,49	8,56	33,27	57,67	24,34	10,03	5,59	—
Сума	93,91	96,43	97,44	98,28	79,10	77,12	81,17	96,35	85,10	81,93	—
<i>Кількість катіонів (і фтору) у кристалохімічній формулі</i>											
Si	0,05	0,07	0,07	0,05	3,73	2,20	—	3,02	0,30	0,43	—
Ti	—	—	0,01	—	—	—	0,02	0,31	1,48	1,36	—
Al	—	—	—	—	—	0,03	0,02	0,86	0,01	0,04	—
Fe	0,02	—	0,02	0,02	0,78	0,83	0,05	1,70	0,13	0,18	—
Mn	—	—	—	—	0,01	0,01	—	0,01	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	0,02	—	0,06	—	—	—
Ca	0,02	—	0,01	0,01	1,70	1,65	0,18	1,05	0,36	0,52	—
Sr	—	—	—	—	—	0,02	—	0,01	—	—	—
Na	—	—	—	—	0,06	—	—	—	—	0,01	—
K	—	—	—	0,01	—	—	0,01	0,01	—	—	—
P	0,95	0,94	0,96	0,91	—	0,01	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	0,72	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—
Th	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U	0,01	0,01	—	—	—	0,01	—	—	0,01	0,01	—
Y	0,75	0,80	0,75	0,01	1,34	1,17	0,17	0,06	0,54	0,35	—
REE	0,19	0,18	0,18	0,98	0,35	2,06	0,82	0,90	0,17	0,09	—

Примітка. 1—3 — ксенотим із сієніту (1, 2) та протошочка цієї породи (3); 4 — монацит; 5 — кайнозит-(Y) з протошочки сієніту; 6 — кайнозит-(Y) (?) в тісному зростанні із бастнезитом (?); 7 — бастнезит; 8 — ортит; 9—11 — неідентифікований ітрій-титановий мінерал (тайїт), протошочка із сієніту (9, 10 — WDS мікроаналіз, 11 — EDS).  
Note. 1—3 — xenotime from syenite (1, 2) and from heavy concentrate of crushed rock (3); 4 — monazite; 5 — kainosite-(Y) from heavy concentrate of crushed rock; 6 — coalescence kainosite-(Y) (?) and bastnäsite (?); 7 — bastnäsite; 8 — orthite; 9—11 — no identified Y-Ti mineral (taiyite) from heavy concentrate of crushed rock (9, 10 — WDS, 11 — EDS).

ку геохімічну подібність до цих гранітів мають досліджувані сієніти.

*Мінерали ітрію та рідкісноземельних елементів.* Як згадувалось вище, в досліджуваних сієнітах та апосієнітових альбітитах виявлено такі мінерали Y і REE: ксенотим, бастнезит, монацит, кайнозит, аланіт, а також неідентифікований ітрії-титановий мінерал, склад якого наведено в табл. 4. Крім того, Y і REE входять до складу титаніту, апатиту, ториту та U-Th мінералів, розглянутих нижче.

Бастнезит, ксенотим, монацит та аланіт досліджено в аншліфі та в протолочках з сієніту, а кайнозит-(Y) був відібраний як "бурий мінерал" тільки з протолочки цієї породи і проаналізований у шашці на епоксидній основі на JXA-8200 і JSM-6700F з JED-2300. Крім того, невелику наважку цього мінералу вдалось дослідити за допомогою рентгеноструктурного аналізу (табл. 1). Фазовий якісний аналіз показав, що досліджуваний зразок представлений кайнозитом-(Y)  $\text{Ca}_2\text{Y}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})$ . Одержана рентгенограма досліджуваного зразка подібна до рентгенограми еталонного зразка кайнозиту-(Y), карт. № 79-1831 (табл. 1).

*Монацит і ксенотим* не проявляють якихось специфічних особливостей хімізму. Для першого властивим є церієвий спектр REE і низький вміст Y, а для другого — навпаки, за стандартно високого вмісту Y підвищена концентрація REE переважно ітрієвої підгрупи (Yb, Er, Dy, Ho), що найчастіше спостерігається в природних монацитах і ксенотимах. В обох мінералах досить низька концентрація Th і U, при цьому останній дещо переважає (табл. 4). Проте, зважаючи на наявність у сієнітах торієвих та уранових акцесорних мінералів, можна було б очікувати, що концентрація Th і U в монациті та ксенотимі буде вищою (в одному з аналізів монациту було зафіксовано 1,06 %  $\text{ThO}_2$ ).

Наявність фосфатів Y і Ce (ksenotim і монацит) в одній і тій самій породі зумовлена різною сингонією ксенотиму (тетрагональна) і монациту (моноклінна) та обмеженим ізоморфізмом Y ( $\text{REE}_Y$ ) і Ce ( $\text{REE}_{Ce}$ ) в першому і другому мінералах відповідно. Це пояснюється різними іонними радіусами Y і  $\text{REE}_Y$  та  $\text{REE}_{Ce}$ . Якщо в породі переважають  $\text{REE}_{Ce}$ , то з рідкісноземельних фосфатів може кристалізуватися переважно монацит, а якщо — Y і  $\text{REE}_Y$ , то ксенотим, а за умов комплексного їх знаходження — обидва мінерали, як це ми маємо в досліджуваних сієнітах. У таких мінералів, як

бастнезит, паризит, REE-апатит, сфен і навіть аланіт, склад рідкісноземельних елементів може бути як комплексним, так і переважно церієвим або переважно ітрієвим.

Найбільш цікавою у мінералогічному аспекті можна вважати знахідку мінералу, який діагностується нами як *кайнозит*-(Y), в протолочках з сієнітів. Виконано мікроаналіз одного зерна, ймовірно, чистого кайнозиту-(Y), а друге, як можна гадати, тонке проростання цього мінералу з бастнезитом (табл. 4), про що може свідчити високий вміст фтору, а також комплексний (Y-Ce) спектр REE (проміжний між таким у кайнозиті та бастнезиті). Для цього мінералу, на відміну від описаних в літературі, характерним є підвищений вміст заліза (7,5 %  $\text{FeO}_{\text{зар}}$ ) (табл. 4, ан. 5). Дещо менше заліза в іншому зерні, яке, ймовірно, тісно зростається з бастнезитом (табл. 1, ан. 6). В аналізах Y-мінералу, який вважали кайнозитом-(Y), виконаних за допомогою ЕДС, ще вищий вміст заліза (18—29 %  $\text{FeO}_{\text{зар}}$ ). Це пояснюється, очевидно, приведенням суми неповністю визначених оксидів до 100 %, а також тим, що не враховано  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  (в мікрозондових аналізах з хвильовим спектрометром сума оксидів у кайнозиті становить 79 %), хоча остаточно причину розходжень результатів аналізів, виконаних на двох різних приладах, не з'ясовано (і в таблицях не наведено).

Очевидно, залізо пов'язано з включеннями його оксидів (гематит?), зафіксованих за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 3; табл. 4).

За перерахунком одного найбільш достовірного аналізу кайнозиту (табл. 4, ан. 5) на кристалохімічну формулу, де кількість катіонів кремнію приймається як 4, отримано такі співвідношення катіонів  $\text{Si} : (\text{Ca} + \text{Na}) : \text{Fe} : \text{Y} : \text{REE} = 4 : 1,89 : 0,84 : 1,44 : 0,27$  або  $\text{Si} : (\text{Ca} + \text{Na}) : \text{Fe} : (\text{Y} + \text{REE}) = 4 : 1,89 : 0,84 : 1,71$ . Типова формула кайнозиту-(Y), за літературними даними, така:  $\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

У розрахованій нами формулі наявний дефіцит Ca, Y і REE або надлишок Si з високим вмістом заліза. Роль останнього не з'ясована. Залізо, як видно з табл. 4, фіксується часом у суттєвій кількості також в інших рідкісноземельних мінералах (в яких воно вважається відсутнім), а також завжди присутнє в титаніті (2—6 % FeO). Частина заліза може, ймовірно, входити ізоморфно в кайнозит або ж воно наявне як мікроскопічні включення гематиту, ге-



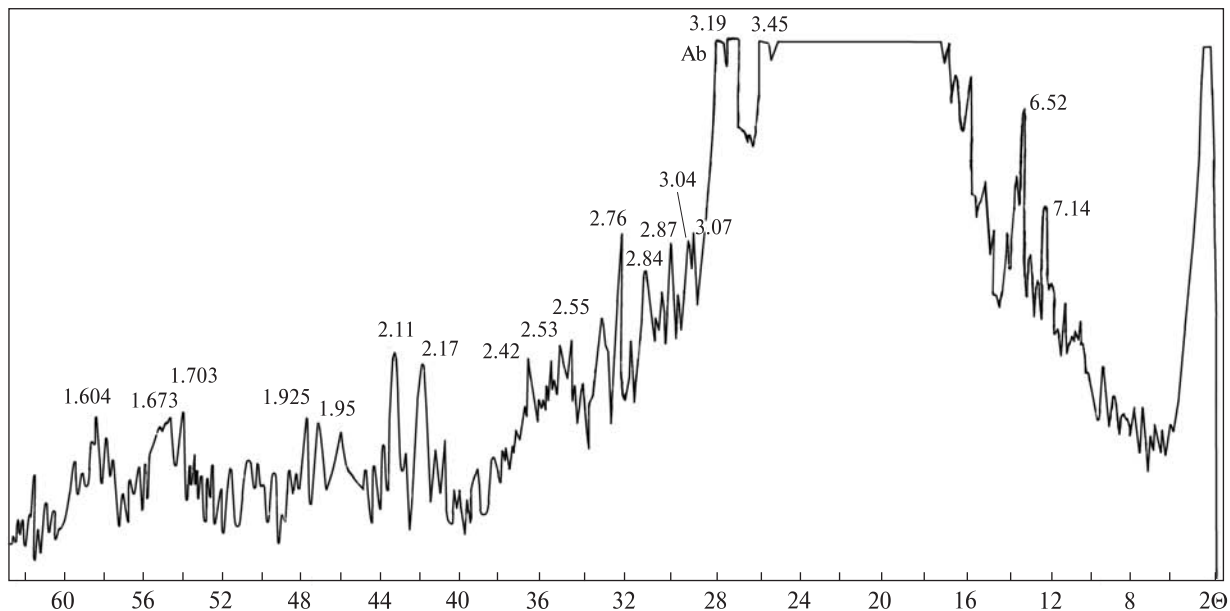


Рис. 3. Рентгенограма кайнозиту-(Y) (пр. PS-1). Гало на рентгенограмі в області кутів 16–25 2θ свідчить про недостатню кількість досліджуваної речовини

Fig. 3. X-ray pattern of kainosite-(Y) (sample PS-1). Halo in the X-ray pattern in the area of 16–25 2θ corners is indicated in low quantity

титу або інших оксидів (це тільки припущення, на якому ми не наполягаємо).

Схоже на те, що кайнозит-(Y) виявлено вперше в Україні. Незважаючи на не зовсім стандартне співвідношення катіонів у наведеному розрахунку та малу наважку, рентгенограма досліджуваного мінералу практично повністю ідентична такій стандартного кайнозиту (табл. 1).

Звичайно, виділений кайнозит, як і деякі інші Y-REE мінерали сієнітів, потребує більш прецизійних досліджень з визначення Be, V, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>. Якщо вдасться виділити більше матеріалу та за наявності іншої більш прецизійної аналітичної апаратури, такі дослідження ми плануємо продовжити.

*Бастнезит*, очевидно, найбільш поширений рідкісноземельний акцесорний мінерал у сієнітах, в аншліфах його досліджено за допомогою мікроаналізу. Лише зрідка він потрапляє в протоочки з цієї породи (очевидно, через крихкість мінералу він подрібнюється і розтирається). Для мінералу характерним є склад REE зі значною перевагою церієвої підгрупи, проте вміст оксиду ітрію становить близько 8 % та наявний підвищений вміст Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,9 %) і Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,2 %), їх дещо більше, ніж у монациті, але мало Yb, Tb і Er (табл. 4, ан. 7). У мінералі дещо підвищений вміст CaO (4,2 %), в аналізах з ЕДС його трохи менше (1,7–3,8 %). Зазвичай бастнезит представле-

ний дрібними зернами у зростках з іншими мінералами REE і Y (рис. 4).

Цікавим, але неідентифікованим виявився *ітрій-титановий мінерал*, який інколи трапляється в протоочках з сієніту (табл. 4, ан. 9, 10). У мінералі високий вміст ітрію (до 20 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та підвищений переважно важких рідкісноземельних елементів (до 10 % REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Під час сканування було виявлено включення цього мінералу, подібні до ексклюзійних вrostків у сфені (рис. 4).

Можливо, цей Y-Ti мінерал утворився в процесі розпаду твердих розчинів високоітрієвого сфену.

Слід відмітити, що незважаючи на високий вміст титану (36–39 % TiO<sub>2</sub>), в цьому мінералі значно нижчий, ніж у кайнозиті, вміст заліза (3–4 % FeO). Крім того, мікроаналіз дозволив зафіксувати у ньому 5,4 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (табл. 4). Розрахунки на можливу кристалохімічну формулу показують, що співвідношення катіонів Ti до (Y + REE) становить приблизно 2 або 2,5. Попередньо можна запропонувати таку формулу мінералу з урахуванням заниженої загальної суми оксидів: (Y, Ce)Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>OH · H<sub>2</sub>O або (Y, REE) × (Ti, Nb)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>OH · H<sub>2</sub>O, що наближається до тайїту (*taiyite*). У довіднику Е.І. Семенова (2001) наведено склад тайїту (HY<sub>0,8</sub>Ln<sub>0,2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), який розглядається в групі ешиніту як різновид з низьким вмістом Nb та високим Y.

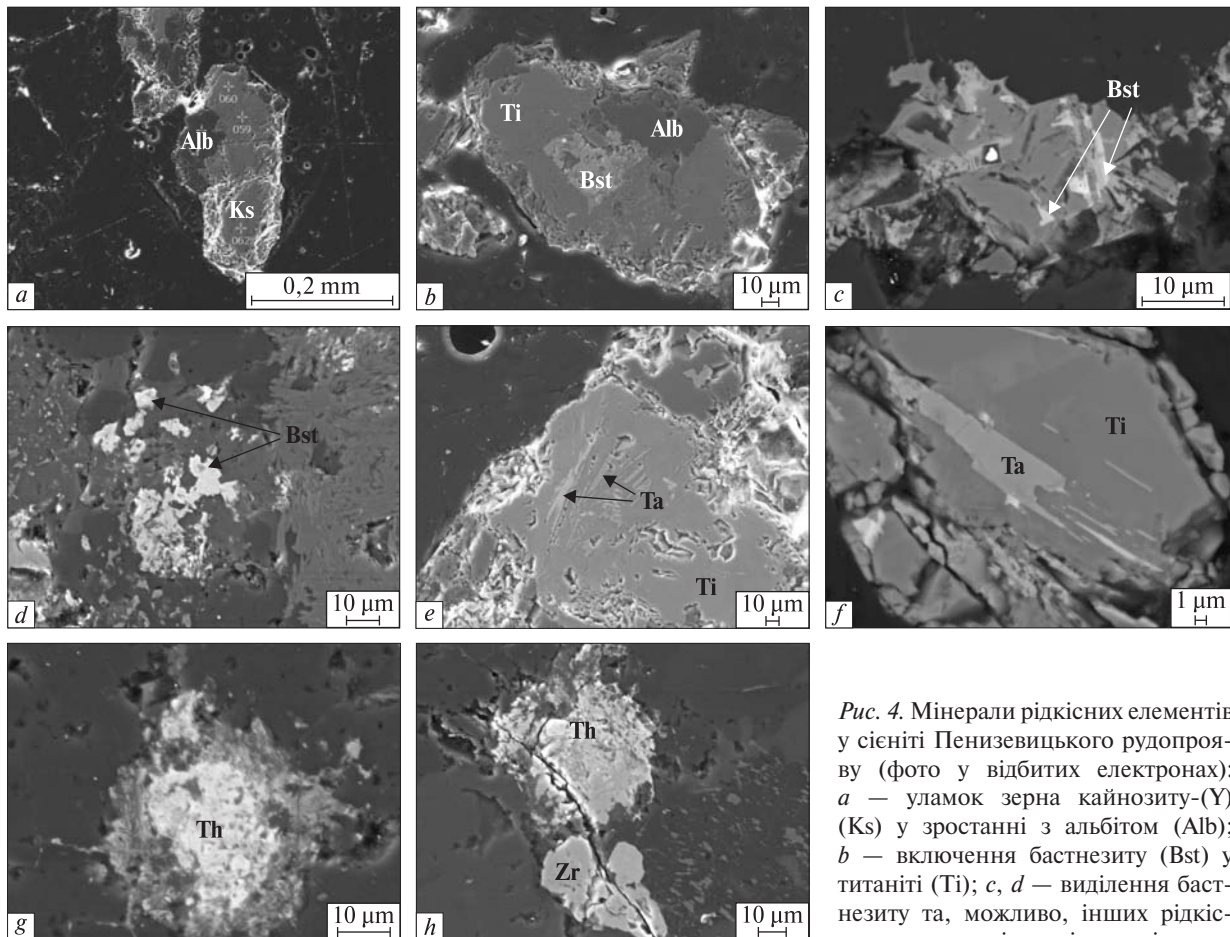


Рис. 4. Мінерали рідкісних елементів у сієніті Пенizeвицького рудопрояву (фото у відбитих електронах): *a* — уламок зерна кайнозиту-(Y) (Ks) у зростанні з альбітом (Alb); *b* — включення бастнезиту (Bst) у титаніті (Ti); *c, d* — виділення бастнезиту та, можливо, інших рідкісноземельних мінералів у силікатних мінералах (*c*) і породі (*d*); *e, f* — екзолюційні виділення Y-Ti мінералу (Ta — тайїту?, різновид Ti-Y ешініту з низьким вмістом ніобію) у титаніті (Ti); *g, h* — торієві силікати (Th — торит?) у зростанні з цирконом (Zr)

мінералах (*c*) і породі (*d*); *e, f* — екзолюційні виділення Y-Ti мінералу (Ta — тайїту?, різновид Ti-Y ешініту з низьким вмістом ніобію) у титаніті (Ti); *g, h* — торієві силікати (Th — торит?) у зростанні з цирконом (Zr)

Fig. 4. Minerals of rare elements from the syenites of Penizevychy occurrence (backscattered electrons raster photomicrographs): *a* — fragment of kainosite-(Y) grain (Ks) intergrowth with albite (Alb); *b* — bastnäsite inclusion (Bst) in titanite (Ti); *c, d* — inclusions of bastnäsite and maybe other REE minerals in silicates (*c*) and rock (*d*); *e, f* — exsolution grains of Y-Ti mineral (Ta — taiyite?, variety of Ti-Y aeschynite with low Nb concentration) in titanite (Ti); *g, h* — Th silicate (Th — thorite?) in intergrowth with zircon (Zr)

*Аланіт* — досить рідкісний мінерал, зафіксований мікрозондом в одній точці аншліфа сієніту. Склад його близький до стандартного, задовільно розраховується на кристалічну формулу (з трьома катіонами Si), має деякий дефіцит Y і REE (переважно церієвих), які, очевидно, не повністю визначені. В мінералі кількість катіонів Fe (ймовірно, переважно тривалентного) переважає над Al, а також підвищений вміст титану (4 % TiO<sub>2</sub>), що загалом властиво для сублужних і лужних порід міаскітового ряду.

Крім власних мінералів Y і REE, значна частина цих елементів розсіюється у сфені (один із головних акцесорних мінералів сієнітів і альбітитів). За даними мікрозондового дослідження, у сфені концентрується переваж-

но Y (1,2—1,7 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) з підпорядкованою кількістю 0,5—1,3 % інших REE (Ce, Dy, Ho, Yb).

*Акцесорні мінерали Th, U і Zr.* Як відмічалось вище, РФА в одній пробі сієніту було визначено, г/т: U — 36—37, Th — 85, Zr — 220—226 (за спектральним аналізом — 400 г/т Zr). В сієніті та протолочці з нього виявлено і проаналізовано мінерали серії циркон — торит і торій-свинцевий уранініт та силікат торію або його включення в цирконі (табл. 5). За даними мікрозондового аналізу, мінерал серії циркон — торит та малакон мають досить високий вміст ітрію (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 9,14—2,45 %), а також підвищений вміст важких лантаноїдів (Dy, Ho, Yb) (табл. 5, ан. 1, 2). Цих мінералів мало, вони дрібні і детальніше не досліджені. Враховуючи, що циркон і торит мають тетрагональну

Таблиця 5. Хімічний склад мінералів Th, U і Zr з сієніту  
Table 5. Chemical composition of Th, U and Zr minerals of syenite

Номер з/п	1	2	3	4	Номер з/п	1	2	3	4
Номер зр.	PS-1-13	PS-1-14	2P-2s	PA-1	Номер зр.	PS-1-13	PS-1-14	2P-2s	PA-1
SiO <sub>2</sub>	20,69	29,33	38,49	3,79	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61	0,24	—	—
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,03	0,04	—	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	0,99	1,32	0,06	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,14	0,35	—	—
FeO	2,49	2,15	7,51	0,53	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	—	—	—
MnO	0,09	0,11	—	0,13	REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,90	3,19	—	—
MgO	0,13	0,07	0,49	0,25	Сума	88,11	86,86	100,01	100,00
CaO	0,93	2,79	2,39	1,17	<i>Кількість катіонів у кристалохімічній формулі</i>				
PbO	—	—	—	12,91	Si	0,93	0,97	1,22	0,25
Na <sub>2</sub> O	—	—	0,11	0,07	Ti	0,02	—	—	—
K <sub>2</sub> O	—	0,70	1,69	1,95	Al	0,02	0,04	0,05	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,82	0,15	—	—	Fe	0,09	0,06	0,20	0,03
F	1,33	0,15	—	—	Mn	—	—	—	0,01
ZrO <sub>2</sub>	6,24	43,69	—	—	Mg	0,01	—	0,02	0,03
ThO <sub>2</sub>	37,69	0,33	47,97	10,21	Ca	0,04	0,10	0,08	0,08
UO <sub>2</sub>	3,21	0,68	—	68,93	Pb	—	—	—	0,23
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,14	2,45	—	—	Na	—	—	0,01	0,01
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,39	—	—	K	—	0,03	0,07	0,17
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,96	—	—	P	0,03	—	—	—
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,11	—	—	Zr	0,14	0,70	—	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,55	—	—	Th	0,39	—	0,35	0,16
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,14	—	—	U	0,03	0,01	—	1,03
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,05	—	—	Y	0,22	0,04	—	—
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23	0,19	—	—	REE	0,07	0,04	—	—
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,22	—	—					

Примітка. У ан. 2 суму вказано разом з 0,06 % SrO і 0,05 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 1 — проміжний між цирконом і торитом силікат з підвищеним вмістом Y; 2 — циркон (малакон) з підвищеним вмістом Y, REE і U; 3 — торієвий силікат (торит?), що розвивається по циркону; 4 — торій-свинцевий ураніт, друга електромагнітна фракція із протолочки сієніту.

Note. Total of an. 2 including 0,06 % SrO and 0,05 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 1 — intermediate between zircon and thorite silicate with increasing Y concentration in syenite; 2 — zircon (malacon) with increasing Y, REE and U concentration in syenite; 3 — Th-silicate (thorite?) substituted zircon; 4 — Th-Pb uraninite, second electromagnetic fraction from heavy concentrate of crushed rock.

сингонію і вміщують Zr, Y, Th, можна припустити, що існує ізоморфна (можливо, обмежена) серія цих мінералів. Циркони, в тому числі у досліджуваних сієнітах, містять торієві фази.

Зауважимо лише, що за наявності власних мінералів Th і U ці елементи входять у незначній кількості в монацит, ксенотим та аланіт. Можливо, це зумовлено низькою температурою кристалізації (чи перекристалізації) більшості рідкісноземельних мінералів на пізньо- або постмагматичній стадії формування сієнітів (включаючи процес їх альбітизації).

З інших акцесорних мінералів слід відмітити ільменіт, апатит, інколи рутил (або інша фаза TiO<sub>2</sub>). Останні два мінерали детально не досліджували. За результатами мікроаналітичного

дослідження, в апатиті низький (<1 %) вміст Y і REE, частіше ці елементи не фіксуються. В той же час ільменіт характеризується майже стехіометричним складом з дещо підвищеним вмістом MnO (1,3 %), що загалом властиво для лужних порід. Вміст гематитового міналу в ільменітах становить 1,6—3,1 %, що може свідчити про відновні умови кристалізації. Підвищеним вмістом MnO ільменіти з досліджуваних сієнітів відрізняються від однойменних мінералів рудних норитів, серед яких залягають ці сієніти. В ільменітах рудних норитів вміст MnO не перевищує 0,5 % [11].

**Обговорення результатів та деякі петрогенетичні висновки.** Утворення жил лейкократових сієнітів серед меланократових і з ільменітом

(до 30–40 %) норитів найзадовільніше можна пояснити тільки їхнім інтрузивно-магматичним генезисом. Очевидно, ці сієніти не можна розглядати як гідротермальні тріщинні жили виповнення. Важко уявити гіпотетичний метасоматичний процес, у ході якого могло б відбутися заміщення багатих на ільменіт (до 30–40 %) норитів з вмістом, %:  $\text{TiO}_2$  — 17–21,  $\text{FeO}$  — 23–30,  $\text{MgO}$  — 7–8 на край лейкократові породи з сумарним вмістом ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{TiO}_2$ ) від 2 до 4 мас. %, якими є досліджувані сієніти. Звичайно, метасоматичні процеси перетворення сієнітів (альбітизація) відбувались на пізньо- або постмагматичному етапі їх формування.

Вище відмічалось, що пенізевицькі сієніти подібні до гутапотіївських. Генезис останніх є дискусійним питанням. Автори цієї статті дотримуються, як і В.С. Соболев [13], думки щодо магматичного генезису цих сієнітів. Нові знахідки подібних порід жильної форми серед багатих на ільменіт норитів підтверджують, на нашу думку, таку генетичну інтерпретацію. Відмінність сієнітів Пенізевицького рудопрояву і с. Гута Потіївка полягає у більш лейкократовому складі та значно вищій магнезійності перших та незначній окисненості заліза в них. Можливо, підвищена магнезійність сієнітів Пенізевицького кар'єру частково зумовлена ксеногенним матеріалом габроїдів, що їх оточують (в протоlochках зрідка спостерігались ромбічний піроксен та ільменіт). Зрештою ці сієніти утворюють малопотужні жили і контамінованість їх навколишніми породами досить ймовірна.

Як згадано вище, егіринові сієніти відомих проявів у Коростенському плутоні залягають серед гранітів рапаківі, але деякі з них містять невеликі ксеноліти перетворених габроїдів [7], тобто вони інтродували основні породи і граніти.

Такі особливості хімізму мінералів досліджуваних сієнітів, як низький вміст гематитового міналу в ільменіті, відсутність егірину та Ca-Na склад амфіболів з незначним окисненням заліза можуть свідчити про відновні умови формування сієнітів (на відміну від більшості егіринових сієнітів із інших проявів Коростенського плутону). Звичайно, у відновних умовах кристалізувались і вмісні ільменітові і безмагнетитові рудні норити [5, 10, 11]. Відновні умови кристалізації магматичних порід більш властиві абісальним фаціям глибинності, а, згідно з даними одного зі співавторів [9],

південно-східна частина Коростенського плутону, де розташовані досліджувані сієніти, є більш еродованою, ніж на ділянках, де виявлено згадувані егіринові сієніти.

Враховуючи наведені вище дані і, перш за все, низьку окисненість заліза в сієнітах, можна дійти до такого загального висновку: район Пенізевицького кар'єру, як і загалом південно-східна частина Коростенського плутону, дещо більш еродований, ніж північна, центральна і західна частини плутону [9], де розташована значна кількість родовищ і рудопроявів з апатит-ільменіт-титаномагнетитовою мінералізацією. Очевидно, цим пояснюється подібність рудопрояву Пенізевиці та Носачівського родовища (останнє знаходиться в значно еродованому Корсунь-Новомиргородському плутоні).

Ще один цікавий петрогенетичний аспект: за хімізмом розглянутих вище фемічних мінералів сієніти нагадують ураноносні альбітити з діопсидом та Na-Ca амфіболами (актиноліти, проміжні між рибекітом і актинолітом різновиди), які залягають глибше від егірин-рибекітових альбітитів, тобто з глибиною зменшується частка егіринового міналу в піроксенах і зростає вміст кальцію в амфіболах [12]. Подібна мінералогічна вертикальна зональність спостерігається і в глибокоеродованих лужно-ультраосновних комплексах УЩ та аподжеспілітових лужних метасоматитах [6]. Крім того, в глибокоеродованих магматичних і метасоматичних лужних породах, як і в досліджуваних сієнітах, відсутній флюорит (фтор входить до складу апатиту, силікатів, частково рідкісноземельних карбонатів). Таким чином, є всі підстави вважати, що досліджувані сієніти з дещо специфічними (як для такого типу порід) фемічними мінералами та рідкіснометалевою мінералізацією формувались за відновних умов та, очевидно, в абісальній фації глибинності. Нашу статтю слід розглядати як опублікування перших результатів дослідження складної і цікавої рідкіснометалевої мінералізації сієнітів. Подальші дослідження можуть призвести до відкриття нових, принаймні для України, мінералів рідкісних металів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, проблемы эксплуатации)* / Под ред. А.Н. Пономаренко, А.В. Анцифорова. — Донецк : Ноулидж, 2012. — 374 с.
2. *Бартошинский В.И.* Щелочные породы Вольни и



- их связь с рапакиви. — Киев : Изд-во Киев. ун-та, 1955. — 163 с.
3. Безпалько Н.А. Петрологія і акцесорні мінерали гранітів і метасоматитів Північної Волині. — К. : Наук. думка, 1970. — 164 с.
  4. Зінченко О.В., Білан О.В. Рафіновані жильні альбітити східної частини Коростенського плутону // Матеріали наук. конф. "Актуальні проблеми геології України" (1—2 квіт. 2004). — К., 2004. — С. 23—24.
  5. Кривдік С.Г., Дубина О.В., Самчук А.І., Антоненко О.Г. Типохімізм апатиту із багатих ільменітових руд Корсунь-Новоміргородського і Коростенського анортозит-рапаківігранітних плутонів (Україна) // Мінерал. журн. — 2012. — 34, № 1. — С. 76—80.
  6. Кривдік С.Г., Моргун В.Г., Дубина О.В. Типи лужних метасоматитів Українського щита та фації їх глибинності // Геохімія та рудоутворення. — 2012. — Вип. 31—32. — С. 4—11.
  7. Кривдік С.Г., Ткачук В.І. Петрологія щелочних порід Українського щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
  8. Личак І.Л. Петрологія Коростенського плутону. — Киев : Наук. думка, 1983. — 248 с.
  9. Митрохин О.В. Анортозит-рапаківігранітна формація Українського щита (геологія, речовинний склад та умови формування) : Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. — К., 2011. — 35 с.
  10. Митрохіна Т.В. Геологічна будова, речовинний склад та умови формування титаноносних габроїдних інтрузій Волинського мегаблоку Українського щита : Автореф. дис. ... канд. геол. наук. — К., 2009. — 26 с.
  11. Митрохин А.В., Митрохіна Т.В., Шумлянський Л.В. Минералого-петрографическая характеристика Пенниневицкого рудопроявления ильменита (Северо-Западный район Украинского щита) // Наук. пр. Дон. нац. техн. ун-ту. Сер. гірн.-геол. — 2008. — Вип. 8 (136). — С. 143—149.
  12. Синицын А.А., Мельников Б.Ф., Романенко И.М. Химический состав породообразующих минералов апогранитоидных ураноносных альбититов докембрия / АН УССР. Ин-т геохимии и физики минералов. — Препр. — Киев, 1988. — 49 с.
  13. Соболев В.С. Щелочные сиениты сложного Коростенского плутона (Житомирская обл. УССР) // Зап. Всес. минерал. о-ва. — 1940. — Ч. 69, вып. 2/3. — С. 321—330.

Надійшла 25.05.2013

## REFERENCES

1. (2012) Azovskoe redkozemel'noe mestorozhdenie Priazovskogo megabloka Ukrainского shhita (geologija, mineralogija, geohimija, genezis, problemy jekspluatacii), pod red. chl.-korr. NAN Ukrainy A.N. Ponomarenko i chl.-korr. NAN Ukrainy A.V. Anciferova, Noulidzh, Doneck.
2. Bartoshinskij, V.I. (1955), *Shhelochnye porody Volyni i ih svjaz' s rapakivi*, University of Kyiv Press, Kyiv.
3. Bezpal'ko, N.A. (1970), *Petrologija i akcesorni minerali granitiv i metasomatitiv Pivnichnoї Volini*, Naukova dumka, Kyiv.
4. Zinchenko, O.V. and Bilan, O.V. (2004), "Rafinovani zhil'ni al'bititi shidnoї chastini Korostens'kogo pluto-

- nu", *Materials of a conference "Aktual problems of geology of the Ukraine"*, 1-2 April, pp. 23-24.
5. Kryvdik, S.G., Dubyna, O.V., Samchuk, A.I. and Antonenko, O.G. (2012), „Tipohimizm apatitu iz bagatih il'menitovih rud Korsun'-Novomirgorods'kogo i Korostens'kogo anortozit-rapakivigranitnih plutoniv (Ukraine)”, *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 34, No 1, pp. 76-80.
6. Kryvdik, S.G., Morgun, V.G. and Dubyna, O.V. (2012) "Tipi luzhnih metasomatitiv Ukrain'skogo shhita ta facii ih glibinnosti", *Geochemistry and ore formation*, No. 31-32, pp. 4-11.
7. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrologija shhelochnyh porod Ukrainського shhita*, Naukova dumka, Kyiv.
8. Lichak, I.L. (1983), *Petrologija Korostenskogo plutona*, Naukova dumka, Kyiv.
9. Mitrohin, O.V. (2011), *Anortozit-rapakivigranitna forma-cija Ukrain'skogo shhita (geologija, rehovinnij sklad ta umovi formuvannja)*, Avtoref. dis... d-ra. geol. nauk, Kyiv.
10. Mitrohina, T.V. (2009), *Geologichna budova, rehovinnij sklad ta umovi formuvannja titanonosnih gabroidnih intruzij Volins'kogo megabloku Ukrain'skogo shhita*, Avtoref. dis... kand. geol. nauk, Kyiv.
11. Mitrohin A.V., Mitrohina T.V. and Shumljanskij, L.V. (2008), "Mineralogo-petrograficheskaja harakteristika Penizevichskogo rudoprojavlenija il'menita (Severo-zapadnyj rajon Ukrainського shhita)", *Research work National Technical University of Donetsk*, Vol. 8 (136), pp. 143-149.
12. Sinicyn, A.A., Mel'nikov, B.F. and Romanenko, I.M. (1988), *Himicheskij sostav porodoobrazujushhijh mineralov apogranitoidnyh uranonosnyh al'bititov dokembrija*, IGFM Press, Kyiv.
13. Sobolev, V.S. (1940), "Shhelochnye sienity slozhnogo Korostenskogo plutona (Zhitomirskaja obl. USSR)", *Note of all-USSR Mineralogical society*, Part 69, Vol. 2-3, pp. 321-330.

Received 25.05.2013

А.В. Дубина<sup>1</sup>, С.Г. Кривдік<sup>1</sup>, А.В. Митрохин<sup>2</sup>,  
В.Б. Соболев<sup>3</sup>, А.А. Вишневицкий<sup>1</sup>, Е.Е. Гречановская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины 03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34 E-mail: kryvdik@ukr.net

<sup>2</sup> Киевський національний університет імені Тараса Шевченка 03022, г. Киев-142, Украина, ул. Васильковская, 90

<sup>3</sup> Технический центр НАН Украины 04070, г. Киев-70, Украина, ул. Покровская, 13

## РЕДКОМЕТАЛЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ И ГЕНЕЗИС ЖИЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ СИЕНИТОВ ПЕНИЗЕВИЧСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (КОРОСТЕНСКИЙ АНОРТОЗИТ-РАПАКВИГРАНИТНЫЙ ПЛУТОН)

Обнаружены лейкократовые щелочные сиениты в виде маломощных жил (10—15 см) среди ильменитовых норитов в Пенниневицком рудопроявлении (Коростенский плутон). Сиениты участками полностью альбитизированы. Фемические минералы сиенитов и альбититов представлены Mg-Fe амфиболами серии

Na-актинолит — Fe-Mg рибекит и биотитом, редко (в протолочках) встречаются диопсид, андрадит. В сиенитах и альбититах выявлен ряд редкоземельных и иттриевых минералов. Среди них в разной степени проанализированы ксенотим, монацит, бастнезит, алланит, кайнозит-(Y), минералы U и Th, а также неидентифицированные Y-Ti минеральные фазы. Фиксируются также минералы серии циркон — торит. Кайнозит-(Y) имеет типичные для этого минерала линии рентгенограммы, однако отличается повышенным содержанием железа (7,46 % FeO<sub>общ</sub>). Другие акцессорные минералы сиенитов — циркон, титанит, апатит, ильменит. Y-Ce минералы очень мелкие и, очевидно, образовались преимущественно на поздне- или постмагматическом этапе формирования сиенитов и альбититов.

*Ключевые слова:* щелочные сиениты, рибекит, кайнозит, ксенотим-(Y), монацит, бастнезит, алланит, Коростенский плутон.

*O.V. Dubyna<sup>1</sup>, S.G. Kryvdik<sup>1</sup>, O.V. Mitrokhin<sup>2</sup>, V.B. Sobolev<sup>3</sup>, O.A. Vyshnevskyy<sup>1</sup>, O.Ye. Grechanovskaya<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine  
E-mail: kryvdik@ukr.net

<sup>2</sup> Taras Shevchenko Kyiv National University  
90, Vasylykivska St., 03022, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup> Technical Centre of the NAS of Ukraine  
13, Pokrovska St., 04070, Kyiv-70, Ukraine

#### RARE METAL MINERALIZATION AND GENESIS OF VEIN ALKALINE SYENITES FROM PENYZEVYCHY OCCURRENCE (KOROSTEN ANORTHOZITE RAPAКIVI GRANITE PLUTON)

The leucocratic alkaline syenites were found as thin veins (10–15 cm) among ilmenite norites in the Penzyevychy occurrence (Korosten pluton). Some plots of syenites are

completely albitized. Femic minerals of syenites and albitites are presented by Mg-Fe-amphiboles of Na-actinolite–Fe-Mg-riebeckite series, and biotite, diopside, andradite occur rarely (in crushed and washed samples). A series of rare earths and yttrium minerals are found in syenites and albitites. Among them xenotime, monazite, bastnäsite, allanite, kainosite-(Y), U and Th mineral phases are analyzed to various degree as well as nonidentified Y-Ti phases are found. Minerals of zircon-thorite series are registered in these rocks. Kainosite-(Y) is characterized by X-ray lines typical of this mineral, but it has high iron content (7.46 % FeO<sub>tot</sub>). Other accessory minerals of syenites are presented by zircon, titanite, apatite, ilmenite. Y-Ce-minerals are very fine-grained and apparently have been mainly formed on late- or postmagmatic stages of syenites and albitites crystallization. The authors think that these syenites are of magmatic origin. Penzyevychy syenites are rather like to ones from Guta Potiivka occurrence. The distinction between the Penzyevychy and Guta Potiivka syenites is more leucocratic composition, significantly higher Mg# and small iron oxidation of the former. Features of the mineral chemistry in the studied syenites are low hematite content in ilmenite, absence of aegirine and Ca-Na composition of amphibole with low iron oxidation that indicates to reducing conditions crystallization of those syenites (in contrast to known aegirine syenites from other occurrences of the Korosten pluton). Allowing for the data obtained we conclude that the district of Penzyevychy quarry as well as the whole southeastern part of the Korosten pluton are more eroded than the northern, central and western parts (with significant amount of apatite-ilmenite-titanomagnetite deposits and occurrences) of this pluton. Obviously, this explains the similarities of Penzyevychy occurrence and Nosachiv deposit (the latter is located in more eroded Korsun-Novomyrhorod pluton) with rich ilmenite ores.

*Keywords:* alkaline syenite, riebeckite, kainosite-(Y), xenotime, monazite, bastnäsite, allanite, Korosten pluton.