УДК 550.4:553.2:549.651

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЯСТРУБЕЦЬКОГО МАСИВУ РІДКІСНОМЕТАЛЕВИХ СІЄНІТІВ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ) ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ПОЛЬОВИХ ШПАТІВ

Т.М. Лупашко, А.М. Таращан, О.Є. Гречановська, С.Г. Кривдік
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
пр. акад. Палладіна, 34, м. Київ, 03680, Україна
E-mail: lupashkot@ukr.net

Наведені результати вивчення кристалохімічних особливостей анортоклаз-мезопертиту (Ano-pt) в сієнітах Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву (Сущано-Пержанська тектонічна зона, Волинський блок, Український щит, 1772 ± 17 млн років) за допомогою методів рентгенолюмінесценції (РЛ) та структурного рентгенівського аналізу. Кристали Ano-pt являють собою проростання закономірно орієнтованих низького альбіту (Ab) – матриця і максимального мікрокліну (Mc) – пертити. Вміст альбітової фази в Ano-pt складає від 50 до 75 %. Досліджено спайні по (001) чи (010) виколки кристалів Ano-pt із лейкократових (з фероеденітовою роговою обманкою і біотитом) сієнітів верхньої і з мезо- і лейкократових (гастингсит-анітових) сієнітів головної розшарованих серій та з кварцевих егірин-рибекітових (з анітом) сієнітів центрального ядра. Зразки відібрані з керну свердловини 23с (1500 м), пробуреної в центрі масиву. Порівняльний аналіз спектрів РЛ Mc, що утворює пертитову фазу в Ano-pt з сієнітів Яструбецького масиву, і Mc з лужних, сублужних і нормальних за лужністю порід рідкіснометалевих родовищ різного генезису – магматичного Катугінського пірохлорового (Східний Сибір, Росія), метасоматичного Пержанського гентгельвінового (Волинський блок, Український щит) і автометасоматичного Орловського колумбіт-танталіт-мікролітового (Забайкалля, Росія), показав високу генетичну інформативність варіацій якісного складу та концентрації оптично активних центрів у кристалах Ano-pt. Зокрема, параметр Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al}, O^{-}_{Si} є геохімічним індикатором ступеня диференційованості порід, а направлена зміна його значень відбиває еволюцію фізико-хімічних параметрів мінералоутворювального середовища (в тому числі і вмісту O_2 і води у складі летких компонентів). Виявлено, що за високими концентрацією ОАЦ Fe^{3+}_{IV} і значеннями параметру Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al} мікроклін пертитової фази у складі Ano-pt з егірин-рибекітових сієнітів Яструбецького масиву практично ідентичний мікрокліну в егірин-рибекіт-анітових породах Катугінського пірохлорового родовища, кристалізація яких відбувалась за високої активності оксигену і магматичної температури. Становлення сієнітів головної розшарованої серії Яструбецького масиву відбувалося за складних *P–T* умов багатостадійного процесу мінералоутворення і взаємодії з автометасоматичними розчинами, чому сприяла неодноразова тектонічна активізація з утворенням локальних зон пізньої тріщинуватості. Про це свідчать зафіксовані центри Pb^{+} (мікроклінова фаза пертитів) в Ano-pt та часткова або повна калішпатизація його кристалів. Високі концентрації Pb^{+} – типоморфна ознака високоупорядкованих мікроклінів з грейзенів Орловського колумбіт-танталіт-мікролітового і Пержанського гентгельвінового родовищ, які формувалися під впливом відповідно залишкових і інфільтраційних флюїдів за більш низької температури. Надходження автометасоматичних розчинів із глибини в нижні горизонти Яструбецького масиву сієнітів може бути наслідком відкриття нових магматичних камер та "додаткової" кристалізаційної диференціації магматичного розплаву з накопиченням цирконію на пізніх стадіях.

Ключові слова: рідкіснометалеві породи, анортоклаз-пертит, мікроклін, спектри рентгенолюмінесценції, оптично-активні центри, кристалохімічні особливості, генезис.

Вступ. Виконані наприкінці минулого століття дослідження люмінесценції польових шпатів (Fsp) у складі порід різного генезису (магматичних, метасоматичних тощо), у т. ч. і з широкого кола добре вивчених класичних рідкіснометалевих родовищ [10, 14–15, 17–18, 23, 24, 25, 28] сприяли виявленню генетичної інформативності усталеного (або мінливого) характеру розподілу оптично активних центрів (ОАЦ) у їхній структу-

© Лупашко Т.М., Таращан А.М., Гречановська О.Є., Кривдік С.Г., 2016

рі. Якісний склад ОАЦ в Fsp залежно від умов утворення (чи перетворення) мінералу загалом відповідає основам еволюції процесів петрогенезису і відображає ступінь диференційованості порід. Зокрема, було продемонстровано [14, 15, 17, 18], що за формування зональної будови рідкіснометалевих масивів лужних порід, варіації складу і концентрації ОАЦ в породоутворювальних Fsp із конкретних парагенезисів підпорядковуються суворим геохімічним закономірностям направленої зміни фізико-хімічних параметрів мінералоутворювального середовища і дають можливість скласти уявлення про умови формування порід.

У цій статті наведено результати дослідження кристалохімічної і генетичної інформативності спектрів рентгенолюмінесценції (РЛ) Fsp з сієнітів Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву (Сущано-Пержанська тектонічна зона, Волинський блок, Український щит, 1772 ± 17 млн років) [1, 3, 8, 9, 20, 29]. Наявність грубої ритмічної чи прихованої розшарованості сієнітів у межах Яструбецького масиву спричинює труднощі в інтерпретації просторово-часової позиції їхньої кристалізації та еволюційних змін у геохімії процесів.

Мета досліджень – вивчення (за використання методу РЛ) кристалохімічних властивостей Fsp у складі різних парагенетичних асоціацій мінералів Яструбецького масиву рідкіснометалевих сієнітів і виявлення особливостей його формування. Зважаючи на значні досягнення у визначенні типоморфних ознак РЛ породоутворювальних Fsp з інших рідкіснометалевих геологічних об'єктів відомого генезису, вбачається, що порівняльний аналіз РЛ-параметрів Fsp з сієнітів Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву і лужних, сублужних і нормальних за лужністю порід, відповідно, магматичного Катугінського пірохлорового (Східний Сибір, Росія [22, 25]), метасоматичного Пержанського гентгельвінового (Волинський блок, Український щит [4, 20, 25]) і автометасоматичного Орловського колумбіт-танталіт-мікролітового (Забайкалля, Росія [5, 25]) родовищ сприятиме позитивному вирішенню цієї проблеми. Зразки Fsp для досліджень люб'язно надали в різний час зі своїх колекцій Н.А. Безпалько і С.Г. Кривдік (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ), Т.М. Шурига і З.Г. Караєва (Всеросійський науково-дослідний інститут мінеральної сировини ім. М.М. Федоровського, Москва).

Об'єкт дослідження – польовий шпат Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву. Він представлений анортоклаз-мезопертитом (Ano-pt) з вмістом 80–95 % у сієнітах. Великі кристали Ano-pt зцементовані дрібнозернистою (цукроподібною) масою (інтеркумулосом): гранулярний альбіт – 80 %, кварц і ґратчастий непертитовий мікроклін та кальцит і флюорит – решта. Кристали Ano-pt являють собою механічну суміш низького альбіту (Ab) – матриця і максимального мікрокліну (Mc) – пертити. Вміст альбітової фази в Ano-pt 50–75 % (рис. 1).

Як відомо [1, 9], рідкіснометалеві (циркон, бритоліт, ортит та інш.) сієніти розшарованої інтрузії Яструбецького масиву представлені дрібно-, середньо- і крупнозернистими до пегматоїдних однопольовошпатовими амфіболовими, амфібол-піроксеновими і біотитовими різновидами. За мінеральним складом і текстурно-структурними особливостями виділені ендоконтактові сієніти (потужність 50–70 м), верхня (100–250 м) і головна (1000 м) розшаровані серії та центральне ядро (350–450 м). Варіації в хімічному складі амфіболів свідчать [8] про поступовий перехід між сієнітами верхньої розшарованої серії та центрального ядра. Такий перехід відсутній між сієнітами центрального ядра і головної серії. Сієніти верхньої розшарованої серії та центрального ядра збіднені на циркон, а головної, навпаки, збагачені на нього.

Методи дослідження. Експериментальне вивчення Ano-pt виконано з застосуванням методу рентгенолюмінесценції з залученням рентгенівського аналізу. Використано спайні по (001) чи (010) виколки 29 кристалів, відібраних у вертикальному розрізі свердловини 23с (1500 м), що пробурена в центрі масиву, з лейкократових (з фероеденітовою роговою обманкою і біотитом) сієнітів верхньої і з мезо- і лейкократових (гастинсит-анітових) сієнітів головної розшарованих серій та з окварцованих егірин-рибекітових (з анітом) сієнітів центрального ядра [8, 9].

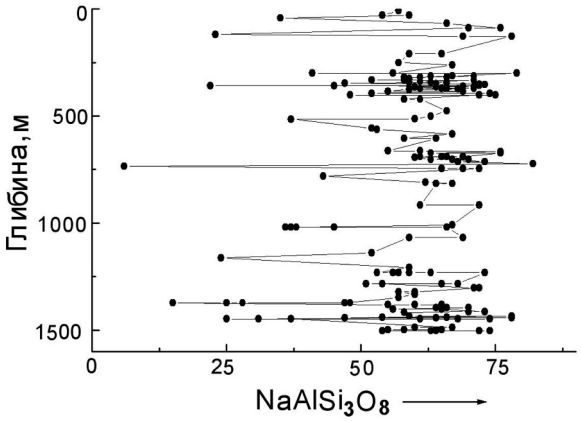

Рис. 1. Вміст альбітової фази в Ano-pt із сієнітів Яструбецького масиву в геологічному розрізі св. 23с

Спектри РЛ зразків Ano-pt досліджено в широкій спектральній області, 220–1000 нм, на установці, яка складається з двох монохроматорів – СФ-4 (220–600 нм) і ІСП-51 (400–1000 нм) з фотопомножувачами ФЕУ-14 і ФЕУ-106, відповідно. Рентгенівське опромінення здійснювалося від апарату УРС-55 (рентгенівська трубка БСВ-2 з вольфрамовим анодом), що працює при 45 кВ і 20 мА. Подрібнені до 0,05 мм зразки Ano-pt за допомогою спирту наносили на берилієве дно металевої кювети, встановленої на відстані 2 см від вікна рентгенівської трубки. Люмінесцентне випромінювання зразків фокусувалося за допомогою кварцових лінз на два монохроматора (під кутом 45° один до одного). Запис спектрів здійснено одночасно на двох монохроматорах потенціометрами КСП-4 за кімнатної температури.

Структурна Si-Al упорядкованість та розподіл алюмінію в нееквівалентних тетраедричних позиціях T_1o, T_1m, T_2o і T_2m вивчені на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (фільтроване $Cu_K\alpha$-випромінювання). Зйомка рентгенограм виконана у режимі $\Theta/2\Theta$ в інтервалі кутів 20–33, 41–43 і 50–53° 2Θ – для фази калієвого польового шпату і 29–32° 2Θ– для фази плагіоклазу. Швидкість сканування – 0,25 град./хв., крок сканування – 0,02 град/хв. Отримані структурні характеристики – ступінь триклінності альбіту і калієвого польового шпату (Δp) та упорядкованість (t_1o) останнього розраховували за величин, відповідно, $\Delta 2\Theta_{131} = 2\Theta_{131} - 2\Theta_{1\bar{3}1}$ та $\Delta 2\Theta$ ($2\bar{0}4 - 060$) [21].

Результати дослідження. Кристали Ano-pt – це проростання закономірно орієнтованих низького альбіту (Ab) – матриця і максимального мікрокліну (Mc) – пертити. Вміст альбітової фази в Ano-pt складає 50–75 % (рис. 1). Структурні параметри Mc фази наведені в табл. 1. На діаграмі морфологічних "типів Бамбауера" (рис. 2), побудованої за структурними параметрами ($2t_1 - \Delta t_1$) для лужних польових шпатів з різним типом двійникової структури [30], фігуративні точки калієвої фази пертитів в Ano-pt з сієнітів Яструбецького масиву попадають в область високо впорядкованих кристалів максимального мікрокліну.

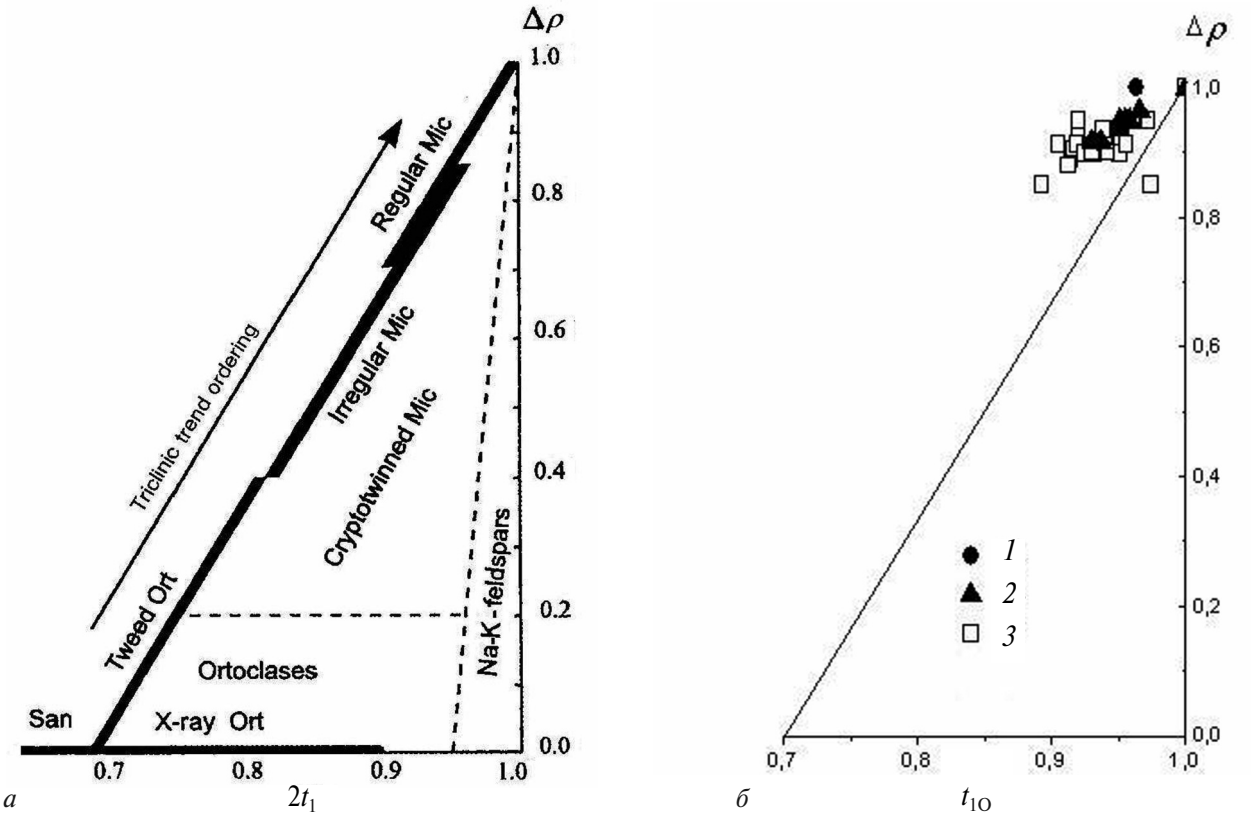

Рис. 2. Морфологічні типи польових шпатів за ступенем триклінності (Δp) і Al-Si упорядкованістю: *а* – лужні польові шпати з різним типом двійникової структури (морфологічні "типи Бамбауера" [30]) за параметрами – триклінність (Δp) і Al-Si упорядкованість($2t_1$). San – санідин; Ort – ортоклаз, Mic – мікроклін; *б* – калієва фаза (пертити) в Ano-pt з сієнітів Яструбецького масиву (св. 23с) за параметрами – триклінність (Δp) і Al-Si упорядкованість(t_1o). *1* і *3* – верхня і головна розшаровані серії; *2* – центральне ядро (за [8])

Широко розповсюдженою для пертитів Мс є структура з лінійними або хвилясто-лінійними ламелями розпаду – перша сегрегація (рис. 3, *а*, *б*). Пертити січуть кристал від краю до краю, інколи звужуються від центру до краю, чи утворюють стовпчасті зони (рис. 3, *в*, *г*). Останні приурочені до тих же напрямів, що і перша сегрегація пертитів. В альбітовій матриці часто спостерігаються ділянки периклінових двійників реліктів первинної двійникової структури. Друга сегрегація пертитів представлена тонкими веретеноподібними вростками. Це – пертити розпаду типу зигзаґ (рис. 3, *д*, *е*). Третя – стрічкуватим пертитом зі звуженнями і роздувами (рис. 3, *є*, *ж*). У лейкосієнітах головної розшарованої серії кристали Ano-pt досить часто катаклазовані і заміщуються свіжим ґратчастим мікрокліном (рис. 3, *з–й*).

У спектрах РЛ Ano-pt (рис. 4, *а*) зафіксовані смуги випромінювання ОАЦ [10, 27]: 1) домішкових іонів Mn^{2+} (λ_{max} = 580÷600 нм), $Fe^{3+}{}_{IV}$ (λmax = 725÷740 нм) і Pb^{+} (λ_{max} = 860 нм); 2) на власних кисневих дефектах структури – AlO_4^{4-} (max = 470 нм, мікроклін) і SiO_4^{3-} (max = 390÷410 нм, альбіт), що позначені за типом тетраедра, на якому вони стабілізуються, як O^-_{Al} і O^-_{Si} [10].

Центр O^-_{Al} найчастіше утворюється за ізоморфного заміщення $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в кремнекисневих тетраедрах, найближчих до Al-тетраедрів, за входження двох іонів Al^{3+} в сусідні тетраедричні позиції [10, 27]. Зарядова компенсація центрів O^-_{Si}, найвірогідніше, відбувається за рахунок ОН-груп.

Зазвичай, іони Mn^{2+} ізоморфно заміщують іони Na^+ і Ca^{2+} в М-позиціях структури плагіоклазів. Виявлені варіації в спектральних позиціях λ_{max} смуги Mn^{2+} в спектрах РЛ Ano-pt фіксують випромінювання іонів Mn^{2+} у двох фазах: 580 нм – в альбіті і 610 нм – в кальциті. Найбільш чітко, за даними РЛ досліджень, механічна домішка кальциту (з інтеркумулуса?) в зразках Ano-pt спостерігається в інтервалі 580–600 м, 1330 м і 1502 м (табл. 1).

Іони Fe^{3+}, як правило, входять у тетраедричні позиції T_1(o) и T_1(m) структури кристалів Fsp різного ступеня упорядкованості за схемою $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$. Довгохвильове зміщення максимумів смуг випромінювання $Fe_{IV}{}^{3+}$ в спектрах Fsp залежить від типу катіону (K, Na, Ca) в М-позиції [16, 28]. Зниження упорядкованості Мс лише зменшує її інтенсивність у спектрах і не змінює спектральне положення максимуму – 690–700 нм [16]. У кристалах найвищого ступеня упорядкованості – мак-

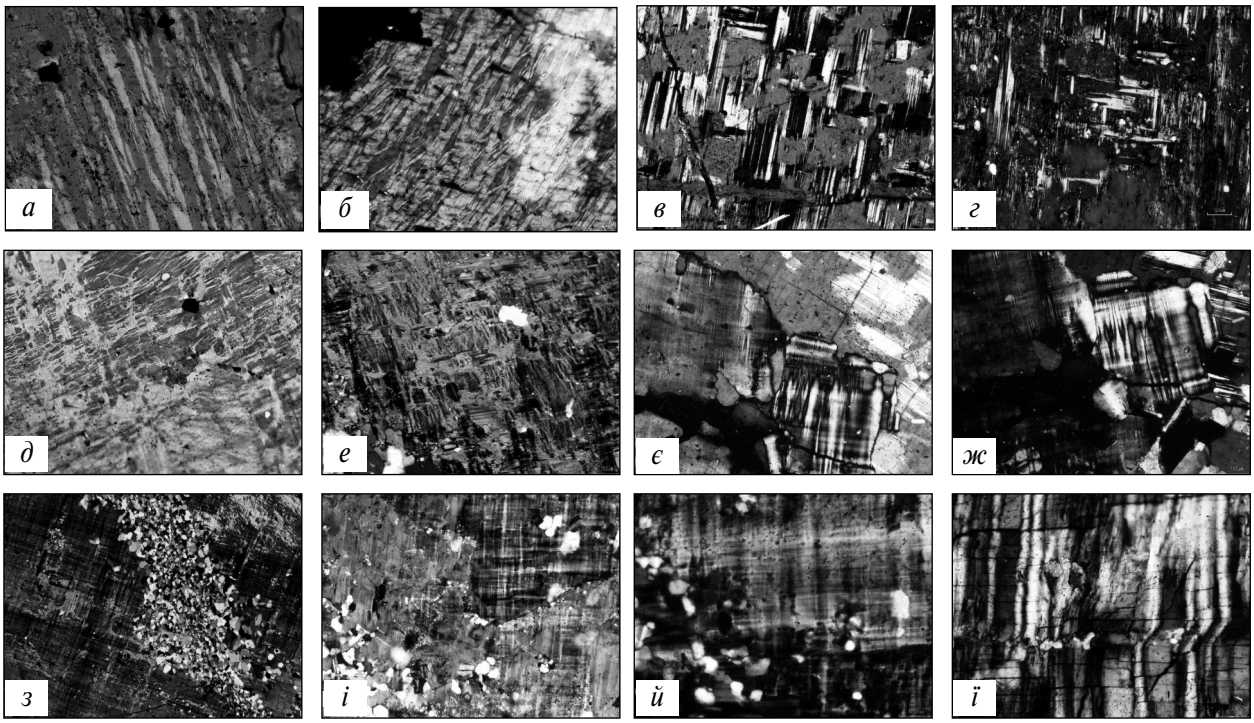

Рис. 3. Структура пертитів у кристалах Ano-pt з сієнітів Яструбецького масиву (св. 23с,1500 м): *а–г* – пертити розпаду (*а* – лінійні (гл. 319 м), *б* – хвилясто-лінійні (1395 м), *в*, *г* – стовпчасті (гл. 6 м); *д*, е – пертити типу "зигзаг" (гл.1012,3 і 1022.9 м); *є*, *ж* – стрічкуватий пертит з роздувами і пережимами (гл.1018,9 м); *з–й* – заміщення Ano-pt ґратчастим мікрокліном (*з* – гл. 694,2 м, *і* – 745,2, *й* – 1207, 8 м); *ї* – катаклазований кристал Ano-pt (гл. 627–627,8 м)

симальному Мс – іони Fe^{3+} заміщують Al^{3+} в тетраедрах, переважно заселяючи лише позиції T_1o (табл. 1). Виявлені варіації в λ_{max} (від 725 до 740 нм) смуги $Fe^{3+}{}_{IV}$ в спектрах Ano-pt Яструбецького масиву (табл. 1) вказують на суперпозицію смуг $Fe^{3+}{}_{IV}$ в фазах Ab (матриця) і Мс (пертити).

Присутність у ІЧ-діапазоні спектрів РЛ смуги з λ_{max} = 860 нм ОАЦ іонів Pb^+ є надійною діагностичною ознакою калієвого польового шпату [5]. Ізоморфне входження свинцю в одновалентному стані в його структуру зумовлене близькими розмірами іонних радіусів – Pb^+ (1,65) і K^+ (1,69). Зазвичай, смуга Pb^+, що інколи досить висока за інтенсивністю, притаманна спектрам зразків Мс із найбільш упорядкованою структурою, які практично не утримують Ab-компонент [5]. Наразі накопичений експериментальний матеріал [10, 17] вказує на те, що ця смуга є характерною ознакою Мс у складі високо диференційованих кремнекислих порід – гранітів або ж порід із зон гранітизації

Таблиця 1. **Рентгенолюмінесцентні характеристики Ano-pt і структурні параметри Мс (пертити) Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву, св. 23с**

Глибина, м	Розшарована серія	Порода	Концентрація центрів РЛ (інтенсивності смуг випромінювання в спектрах РЛ, (умов.од.)					$Fe_{IV}{}^{3+}$		λ_{max}, нм		Ab, %	Δp	$2t_1$
			O^-Si	O^-Al	Mn^{2+}	$Fe_{IV}{}^{3+}$	Pb^+	O^-Si	O^-Al	Mn^{2+}	$Fe_{IV}{}^{3+}$			
5–8	Верхня	Рожеві дрібно-середньозернисті і середньо-крупнозернисті масивні біотит-геденбергіт-роговообманкові сієніти	3	4	5	87	–	29	21,7	585	740	59	0,916	0,936
127,5–127,8			2	2	3	44	–	22	22	580	740	69	1	0,982
299–300	Центральна (ядро)	Рожеві-червоні середньо-крупнозернисті масивні аніт-егірин-рібекітові сієніти з кварцом (кварцові сієніти та граносієніти)	5	7	7	330	–	66	47	580	740	56	0,948	0,951
318,7			1	5	8	312	–	312	62,4	600	740	66	0,948	0,958
319			10	11	8	153	–	15,3	13,9	590	720	58	0,948	0,955
342,5–343			6	8	6	132	–	22	16,5	580	740	73	0,916	0,937
360,2			31	31	18	170	–	5,5	5,5	580	740	Н. д.	Н. д.	Н. д.
361			1	1	2	217	–	217	217	580	725	69	0,916	0,93
363–364			1	1	3	114		114	114	580	740	82	0,964	0,966
375,3–375,6			1	2	1	484	–	484	242	580	740	81	0,1	0,997
561,8	Головна	Неоднорідно-зернисті (середньо- і крупнозернисті, пегматоїдні) біотитові та гастингсит-фероеденіт-біотитові сієніти	13	14	9	110	–	8,5	7,9	580	740	53	0.95	0,958
627–627,8			5	10	13	125	–	25	12,5	580	740	Н. д.	Н. д.	Н. д.
652,8–653,3			6	8	6	130	–	21,7	16,3	580	740	Н. д.	Н. д.	Н. д.
665,9			1	1	3	46	–	46	46	580	725	76	0,91	0,93
673–673,5			6	10	11	87	–	14,5	8,7	590	740	76	0,926	0,94
692.2			31	42	21	20	12	0,64	0,48	580	740	84	0,89	0,916
694,2			1	1	2	45	Сл.	45	45	580	740	86	0,906	0,925
698			5	5	5	81	Сл.	16,2	16,2	580	740	Н. д.	Н. д.	Н. д.
703,4			1	1	40	142	–	142	142	600	740	63	0,916	0,932
712,8–713,5			16	22	16	36	8	1,6	2,25	580	740	68	0,91	0,92
745,2			3	5	5	178	–	59,3	35,6	580	740	69	0,87	0,905
915,3–916,3		Біотитові та біотит-гастингситові сієніти	1	1	2	89	–	89	89	580	740	61	0,899	0,925
1008,2–1008,7			3	3	4	149	–	49,7	49,7	580	740	67	0,899	0,932
1018,9			2	5	5	15	5	7,5	3	580	720	38	0,925	0,952
1207,8–1208,8			1	3	3	44	–	44	14,6	580	740	59	0,95	0,965
1330,3			1	2	8	187	–	187	93,5	590	740	68	0,9	0,93
1395			2	5	5	64	–	32	12,8	580	740	70	0,85	0,893
1498,5			3	5	5	63	–	21	12,6	580	740	58	0,912	0,956
1502,1–1502,7			2	5	13	87	–	43,5	17,4	600	740	64	0,88	0,913

Примітка: " – " – ОАЦ Pb^+ не зафіксовані; Н. д. – немає даних, Сл. – сліди.

з високим вмістом SiO_2, грейзенів тощо. У спектрах РЛ Ano-pt з сієнітів Яструбецького масиву смуга Pb^+ зафіксована лише у зразках, відібраних на різній глибині головної розшарованої серії (табл. 1).

Необхідно підкреслити повну відсутність у спектрах РЛ досліджуваних зразків Ano-pt смуги випромінювання іонів Tl^+ (λ_{max} = 285–290 нм), що є дуже характерною для зразків Mc, відібраних у зонах кислотного вилуговування деяких рідкіснометалевих пегматитів і метасоматитів [10, 17].

Обговорення результатів. Аналіз спектрально-люмінесцентних характеристик ОАЦ Fsp, отриманих нами раніше для зразків із порід Катугінського пірохлорового, Орловського колумбіт-танталіт-мікролітового та Пержанського гентгельвінового родовищ, дозволив зробити висновок про пряму кореляцію концентрації O^-_{Al} і O^-_{Si} і зворотну Fe^{3+}_{IV} в Mc і Ab зі зниженням лужності порід та зростанням вмісту SiO_2 у них [17, 18]. Виявлені кореляції складу і концентрації цих ОАЦ в Fsp з особливостями мінерального складу вмісних порід впевнено свідчать про те, що параметр Fe^{3+}_{IV} / O^-_{Al}, O^-_{Si} є геохімічним індикатором ступеня диференційованості порід, а направлена зміна його значень відображає еволюцію мінералоутворювального процесу. Особливо показовим є тренд значень цього параметру для Mc і Ab в об'єктах з максимальним ступенем диференційованості речовини. Прикладом такого об'єкту може бути Пержанське гентгельвінове родовище, в якому в результаті багатостадійного прояву лужних і кислотних стадій метасоматичного процесу сформувались сидерофіліт-альбіт-мікроклін-пертитові і альбіт-мікроклін-пертитові гентгельвінвмісні метасоматити та кварц-біотит-мусковіт-флюоритові грейзени з гентгельвіном (пізні генерації) і фенакітом [3, 6, 17].

Аналогічно концентрації $O^-_{Al,}$ O^-_{Si} і Fe^{3+}_{IV} в Fsp змінюється і хімічний склад порід за вмістом заліза і глинозему. В одній зі своїх класичних робіт О.О. Беус зі співавторами [4], вивчаючи характер розподілу Al_2O_3 і $FeO + Fe_2O_3$ в різних альбітизованих і грейзенізованих гранітоїдах – від рибекіт-альбітових безслюдяних до грейзенізованих мусковіт-альбітових різновидів апогранітів, продемонстрували, що з ростом коефіцієнта агпаїтності сумарний вміст заліза в них збільшується, а глинозему зменшується.

Проведені нами дослідження хімічного складу високо упорядкованих кристалів Mc з різних за лужністю порід тантало-ніобієвих Катугінського і Орловського родовищ і берилієвого Пержанського, також засвідчили для кожного з цих об'єктів меншу концентрацію Fe_2O_3 та більшу Al_2O_3 у зразках, що закристалізовані сумісно з мусковітом чи лепідолітом, флюоритом чи топазом, порівняно з тими, що в парагенезисі з егірином і рибекітом, сидерофілітом і кріолітом (табл. 2). Якщо

Таблиця 2. **Особливості хімічного складу та РЛ-характеристики мікрокліну в породах різної лужності рідкіснометалевих родовищ**

Номер зразка (авторський)	Родовище	Мінеральний парагенезис	Хімічний аналіз, мас. %				Кількість іонів в перерахунку на 32 (O)			Рентгенолюмінесценція			
										Концентрація ОАЦ, умов. од.			$\frac{Fe^{3+}_{IV}}{O^-_{Al}}$
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Si	Al	Fe^{3+}	O^-_{Al}	Fe^{3+}_{IV}	Pb^+	
Танталу і ніобію													
38–185	1. Катугінське пірохлорове	Кріоліт, альбіт, егірин, рибекіт	63	18,58	0,61	0,06	11,72	4,07	0,085	11	2383	–	216,6
34–38		Альбіт, рибекіт, біотит	64,5	18,59	0,56	0,04	12	3,87	0,08	15	2412	–	160,8
15–75	2. Орловське колумбіт-танталітове	Альбіт, кварц, топаз, лепідоліт	62,68	19,45	0,54	0,02	11,65	4,26	0,075	44	61	61	1,4
Берилію													
2113	Пержанське гентгельвінове	Сидерофіліт	63,71	19,27	0,33	0,05	11,82	4,196	0,0418	15	2300	–	153,3
2069		Кварц, сидерофіліт, мусковіт	63,72	19,92	0,32	0,06	11,69	4,31	0,044	153	1518	78	9,9

Примітка: " –" – ОАЦ Pb^+ не зафіксовані (хімік Красюк О.П.).

розглядати ці рідкіснометалеві об'єкти (табл. 2) в ряду – агпаїтові егірин-рибекітові гранітоїди Катугінського пірохлорового родовища → лепідоліт-кварц-амазонітові грейзени з топазом Орловського колумбіт-танталіт-мікролітового родовища, то подібна тенденція в зміні концентрації Fe_2O_3 і глинозему в Мс із різних за лужністю порід залишається: Fe_2O_3 зменшується (від 0,61 до 0,54 мас. %), а Al_2O_3 – зростає (від 18,58 до 19,45 мас. %). Паралельно у структурі Мс змінюється і концентрація Fe^{3+}_{IV} і O^{-}_{Al} (табл. 2). Висока концентрація Fe^{3+}_{IV} в Мс, що корелює з вмістом Fe_2O_3, є свідченням кристалізації за високої активності оксигену. Результат підрахунку іонів кремнію, алюмінію і трьохвалентного заліза на 32 іона оксигену дозволяє стверджувати, що в структурі Мс, наприклад, Орловського родовища, надстехіометричні іони Al^{3+} входять в позиції Si^{4+}, а в Мс Катугінського родовища ізоморфні заміщення іонів Al^{3+} іонами Fe^{3+} пов'язані з надмірною кількістю лугів по відношенню до глинозему [15]. Подібні закономірності ізоморфізму іонів Al^{3+} і Fe^{3+} притаманні і Мс Пержанського родовища [17].

В Яструбецькому масиві зміна прошарків мелано- і мезократових парагенезисів сієнітів лейкократовими також супроводжується зменшенням концентрації Fe^{3+}_{IV} і збільшенням O^{-}_{Al} і O^{-}_{Si} у фазах Мс і Ab у складі Ano-pt (рис. 4, *а*) та збігається з особливим характером розшарування сієнітів за хімічним складом фемічних мінералів, зокрема, амфіболів [8]. Останні розрізняються за вмістом лугів і кальцію, Fe_2O_3 і глинозему тощо. Найбільший градієнт значень параметру Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al} (O^{-}_{Si}) – 5,5÷242 (середні значення – 89,8) і 5,5÷484 (середні значення – 154,5), відповідно, був зафіксований для Ano-pt в асоціації з високозалізистими рибекітами центрального ядра (гл. 299–375,6 м) (табл. 1, рис. 5, *а* і *б*). Для Ano-pt в асоціації з фероеденітовою роговою обманкою та катофоритом верхньої розшарованої серії сієнітів (гл. 5–127,8 м) значення Fe^{3+}_{IV} / O–Al (O–Si) становлять 21,7÷22 і 22÷29, відповідно (табл. 1). У розрізі головної розшарованої серії (гл. 561,8–1502,7) високий градієнт значень цього параметра для Ano-pt – 0,48÷142 (середні значення – 32,9) і 0,64÷142 (середні значення – 44,9), відповідно, також корелює з хімічним складом амфіболів, що змінюються від гастингситу до фероеденіту [8].

Про складні багатостадійні процеси формування Яструбецького масиву свідчить відсутність направленого тренду для співвідношення Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al} (O^{-}_{Si}) в Ano-pt (рис. 5, *а* і *б*). Це підтверджує і співставлення значень параметрів Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Si} і Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al}, відповідно, в фазах Ab і Мс у складі

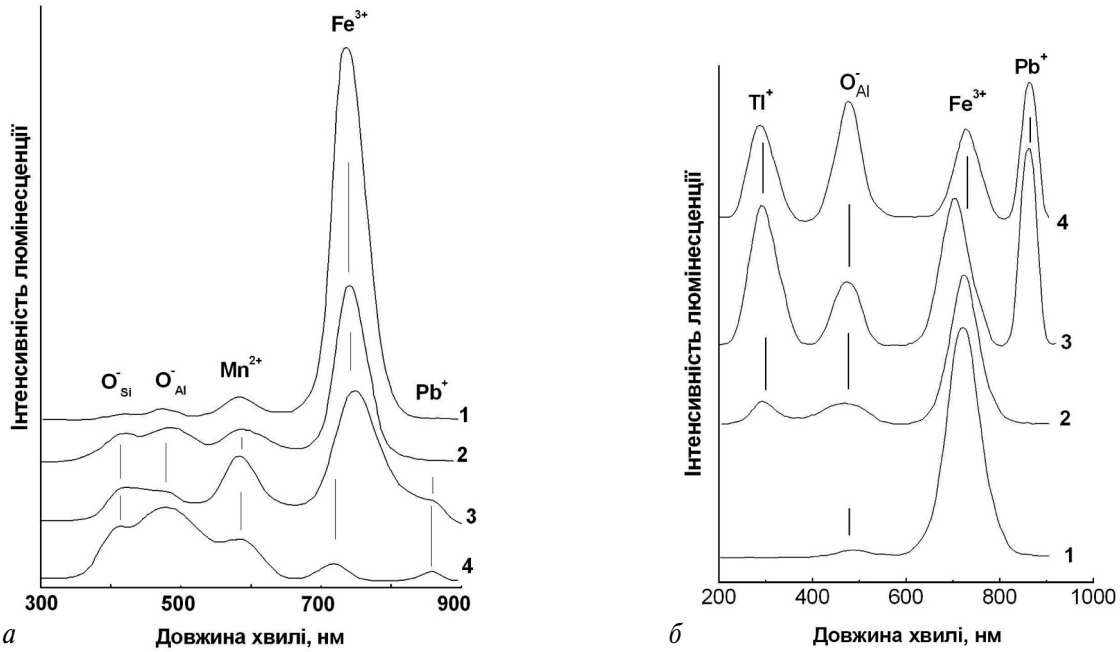

Рис. 4. Спектри РЛ: *а* – Ano-pt з сієнітів Яструбецького масиву (св. 23с): 1 – егірин-рибекітовий сієніт, гл. 299-300 м; 2 – крупнозернистий біотитовий сієніт, гл. 561,8 м; 3 – карбонатизований лейкосієніт, гл. 700 м і 4 – пегматоїдний лейкосієніт, гл. 692,2 м; *б* – Мс: 1 – егірин-рибекітовий сієніт Катугінського пірохлорового родовища; 2 і 3 – сидерофіліт-альбіт-мікроклін-пертитовий метасоматит і кварц-біотит-мусковіт-флюоритовий грейзен, відповідно, Пержанського гентгельвінового родовища; 4 – лепідоліт-кварц-амазонітовий апограніт Орловського колумбіт-танталіт-мікролітового родовища

Ano-pt, з вмістом лугів – Na + K, Al і Si в амфіболах з керну св. 23с, що видно на рис. 5 і 6. Зауважимо, найменші значення параметру Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al} (O^{-}_{Si}) – 0,48÷45 (середні значення – 13,4) та 0,64÷45 (середні значення – 14,2), відповідно, притаманні зразкам Ano-pt в асоціації зі збідненими лугами та збагаченими на глинозем амфіболами (рис. 6), що були відібрані з сієнітів головної розшарованої серії з глибини 692,2÷713,5 м, 1018,9 м. Типоморфною ознакою спектрів РЛ цих Ano-pt є смуги випромінювання Pb^{+}. Можна припустити, що центри Pb^{+} – це діагностична ознака калієвої фази пертитів розпаду у складі Ano-pt в сієнітах як кінцевого продукту кристалізаційної диференціації магматичного розплаву. Але мікроскопічне дослідження петрографічних шліфів у цих інтервалах (692,2÷713,5 м, 1018,9 м) і у глибших горизонтах (745,2 м, 1207,8 і 1370 м) показало часткове, або повне заміщення кристалів Ano-pt ґратчастим мікрокліном (рис. 3, *г*), що свідчить про більш пізні процеси автометасоматичних перетворень, з якими, зокрема, як власне і з процесами калішпатизації, може бути пов'язано формування потужної товщі лейкократових сієнітів у нижніх горизонтах масиву. Про флюїдну переробку і закономірне накопичення свинцю в лейкократових сієнітах (50 г/т), порівняно з меланократовими, та про переважне входженням його (42 г/т, тобто 84 % всього свинцю) у структуру калієвих польових шпатів (ізоморфні заміщенням калію), відмічено і в роботі [21].

Варіації в положенні максимума смуг випромінювання Mn^{2+} (λ_{max} 585÷600 нм), що зафіксовані в спектрах РЛ Ano-pt у вертикальному розрізі сієнітів Яструбецького масиву (св. 23с), зокрема, на глибині 5–8 м (верхня серія), 318, 7 і 319 м (центральне ядро) та 673–673,5 м, 703, 1330,3 і 1502 м (головна серія), вказують на механічну домішку кальциту. Зауважимо, що для мікроклінової фази пертитів в цих зразках Ano-pt характерні низькі значення параметру Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al}, що варіюють в інтервалі 8,7÷17,4 (лише в одному зразку з сієнітів центрального ядра досягають 62,4), а центри Pb^{+} не виявлені. Кристалізація кальциту може бути наслідком найбільш пізнього за часом наскрізного проходження висхідних глибинних флюор-карбонатних флюїдів по тектонічних зонах тріщинуватості.

Виявлено, що кальцит у складі інтеркумулуса заповнює міжзерновий простір, чи новоутворені тріщини, у т. ч. і в кристалах Ano-pt, або ж формує глобулі на поверхні кристалів флюориту. Відомо [2], що значне збільшення у флюїдах CO_2 спричинює перехід лужного метасоматозу в карбонатний, а за умов зниження температури і тиску CO_2 зв'язується в карбонатах.

Гідротермальні карбонатні розчини є найбільш сприятливими для переносу U^{4+} в формі комплексних карбонат-уранових іонів. Проведені фотолюмінесцентні (ФЛ) дослідження прожареного (1173 K, 20 хв) флюориту з керну св. 23с зафіксували в його спектрах лінії іонів U^{6+} (електронна оболонка 5f1, основний стан $^2F_{5/2}$ [27]. Виявилось, що яскраво-зелене випромінювання іонів U^{6+} в прожарених кристалах флюориту може бути суцільним, крапчастим або ж розподілятися

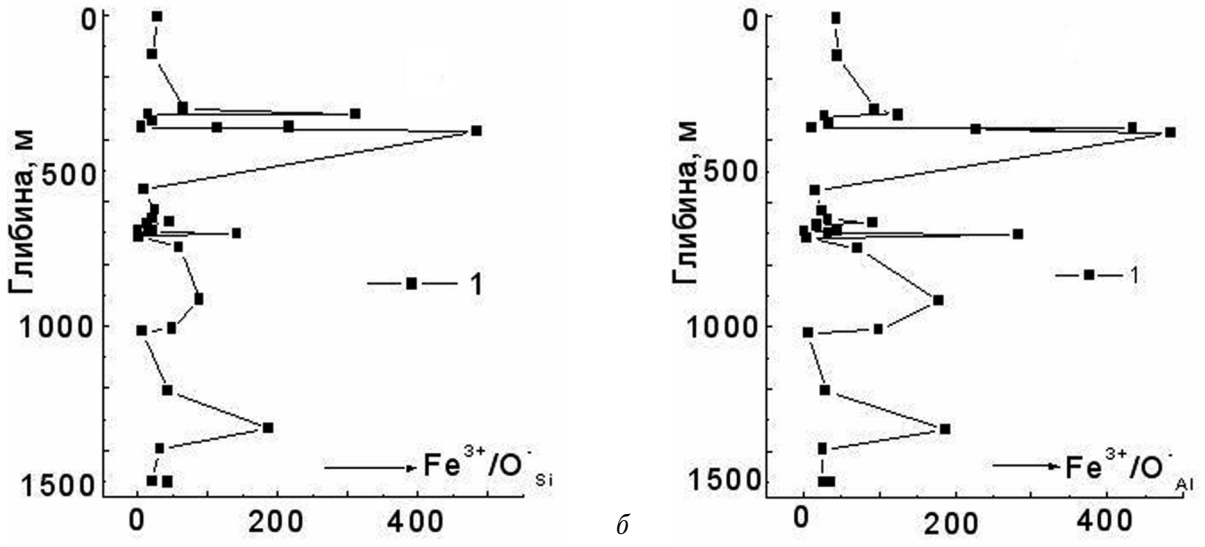

Рис. 5. Диференціація сієнітів Яструбецького масиву (св. 23с) за параметрами РЛ в фазах Ab і Mc – Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Si} (*а*) і Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al} (*б*), відповідно, у складі Ano-pt

по зонах. Це, на наш погляд, свідчить про накладений характер ізоморфного входження урану в структурні позиції Ca^{2+} флюориту. Повна ж відсутність U^{6+} у прожарених кристалах флюориту з керну св. 3113 (1500 м), ймовірно, пов'язана з обмеженим розвитком зон тріщинуватості в північно-західній частині сієнітового масиву та несприятливими умовами для доступу уранвмісних карбонатних гідротермальних розчинів.

На потрійній діаграмі у координатах співвідношень концентрації O^-_{Si}, Fe^{3+}_{IV} і Mn^{2+} (натрієва фаза) і O^-_{Al}, Fe^{3+}_{IV} і Pb^+ (калієва фаза) фігуративні точки Ano-pt з мелано- і мезократових різновидів сієнітів Яструбецького масиву лягають практично в одне поле у напрямку зростання концентрації Fe^{3+}_{IV} (рис. 7, *а* і *б*). Помітно відокремлені від них фігуративні точки зразків із лейкократових сієнітів головної розшарованої серії, для яких відмічається зменшення концентрації Fe^{3+}_{IV} і збільшення – O^-_{Si} і Mn^{2+} (фаза альбіту) і O^-_{Al} (фаза мікрокліну), але найбільше – ті з них, що утримують Pb^+ у фазі мікрокліну (рис. 7, *а* і *б*; табл. 1).

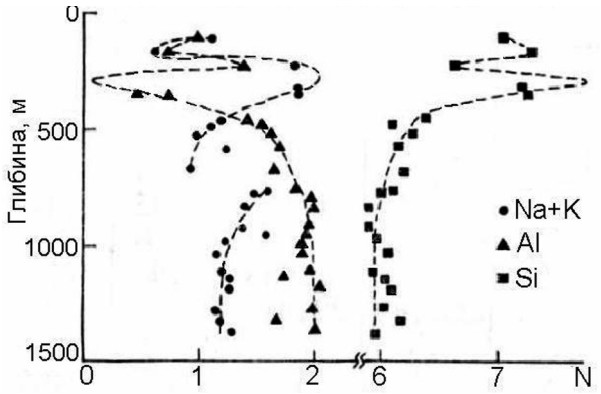

Рис. 6. Зміна складу амфіболів у сієнітах (св. 23с) Яструбецького масиву; Na + K, Al і Si – кількість іонів у кристалохімічній формулі

У результаті співставлення розподілу фігуративних точок Мс з рідкіснометалевих порід Яструбецького рудопрояву і Мс з Катугінського, Орловського і Пержанського родовищ на діаграмах (рис. 8), побудованих у тих самих координатах – O^-_{Al}, Fe^{3+}_{IV} і Pb^+ (див. рис. 7), виявлена аналогічна направленість зміни складу і концентрації ОАЦ в зразках, які були закристалізовані у складі: 1) лужних порід за відносно "сухих" умов і магматичних значень температури (Катугінське пірохлорове родовище, рис. 8, *а*) і 2) грейзенів, що утворилися за високої водонасиченості флюїдів за нижчої температури (Орловське колумбіт-танталіт-мікролітове і Пержанське гентгельвінове родовища, рис. 8, *б* і *в*). Усі зразки представлені високо упорядкованими максимальними Мс ($\Delta p = 0{,}9 \div 1{,}0$).

Мікроклін Катугінського родовища відібраний із порід двох співмірних за потужністю рудних тіл (Західне і Східне), яким властива характерна поперечна симетрична зональність, де кварц-польовошпатові егірин-арфведсонітові породи центральних зон замінюються рибекіт-арфведсонітовими – проміжних і аніт-рибекіт- і біотитвмісними – передових зон [22, 25]. На діаграмі (рис. 8, *а*) поле фігуративних точок усіх досліджених зразків Мс зміщено у напрямі максимальної концентрації Fe^{3+}_{IV} і практично співпадає з полем фігуративних точок мікроклінової фази пертитів в Ano-pt з мелано- і мезократових сієнітів Яструбецького масиву (рис. 7, *б*). Зауважимо, що

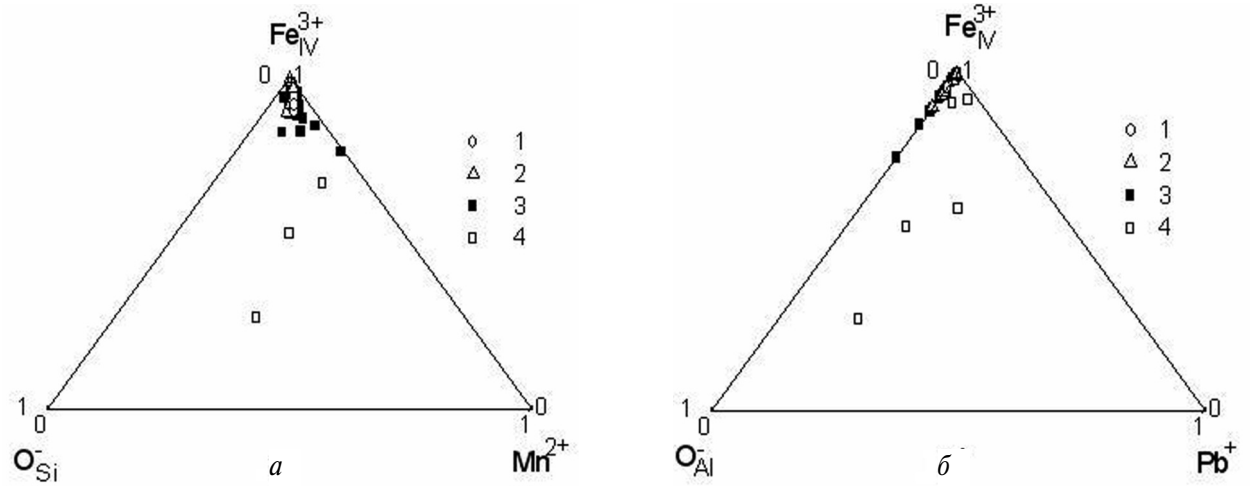

Рис. 7. Співвідношення концентрації ОАЦ в Ano-pt з сієнітів Яструбецького масиву (св. 23с): *а* – O^-_{Si}, Fe^{3+}_{IV} і Mn^{2+} (натрієва фаза); *б* – O^-_{Al}, Fe^{3+}_{IV} і Pb^+ (калієва фаза). Розшаровані серії (за [9]): 1 – верхня; 2 – центральне ядро; 3 і 4 – головна, де 4 – зразки Ano-pt, що вміщують ОАЦ Pb^+ у калієвій фазі пертитів

смуги випромінювання Pb^+ в спектрах РЛ для жодного зразка Мс в породах Катугінського родовища не виявлені (рис. 1, *б*). Нерівномірно в межах рудних тіл проявлене і окварцювання порід. Дуже рідко спостерігається навколотрішинна грейзенізація з незначним утворенням літієвих слюд.

Отримані раніше експериментальні дані з вивчення кристалохімічних особливостей цирконію і флюориту в різних парагенетичних асоціаціях мінералів Катугінського родовища, проведеного методами ФЛ- і РЛ-люмінеценції та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, засвідчили [13, 19] відносно "сухий" режим їхньої кристалізації з магматичного розплаву і високотемпературних епігенетичних перетворень (регенерація і твердофазова дифузія). Це підтверджує наявність дуже чистих регенераційних оболонок із високим вмістом гафнію на природних кристалах циркону, які формувалися у післякристалізаційний період за температури 913–918 K в різною мірою збідненому мінералоутворювальному середовищі [11, 13]. Висока термічна стабільність (1137 K, 20 хв) домінуючих за концентрацією центрів SiO^{2-} (дивакансії оксигену з локальною компенсацією заряду вакансіями Zr^{4+} [7, 26, 27]; смуга з λ_{max} = 540 нм в спектрах ФЛ) в цирконах, незалежно від мінерального складу вмісних егірин-рибекітових, анніт-рибекітових чи біотитових порід, включно з зонами перекристалізації та гідротермальними прожилками, також вказує на однакову зміну його вихідної структури під впливом довготривалої дії високої температури. Дуже інформативним відносно високотермічних епігенетичних перетворень всього масиву порід є і визначений за ІЧ-спектроскопічними і ФЛ-люмінесцентними даними високий ступінь кристалічності циркону, сталий для його природних і відпалених кристалів. Наявність смуг поглинання гідроксилвмісних дефектів у ІЧ-спектрах циркону з егірин-арфведсонітових та аніт-рибекітових порід за відсутності молекулярної форми води [13] – свідчення обмеженого вмісту H_2O у складі летких компонентів, як у процесі кристалізаційної диференціації останніх, так і в післякристалізаційний період.

Флюорова мінералізація Катугінського родовища [22] представлена криолітом і флюоритом. Кристалізація першого відбувалась за умов високого флюїдного тиску з "сухих" сольових перенасичених лугами розчинів хлоридно- і хлоридно-карбонатного складу, а другого – за умов виносу кальцію в приконтактові зони. Результати РЛ-

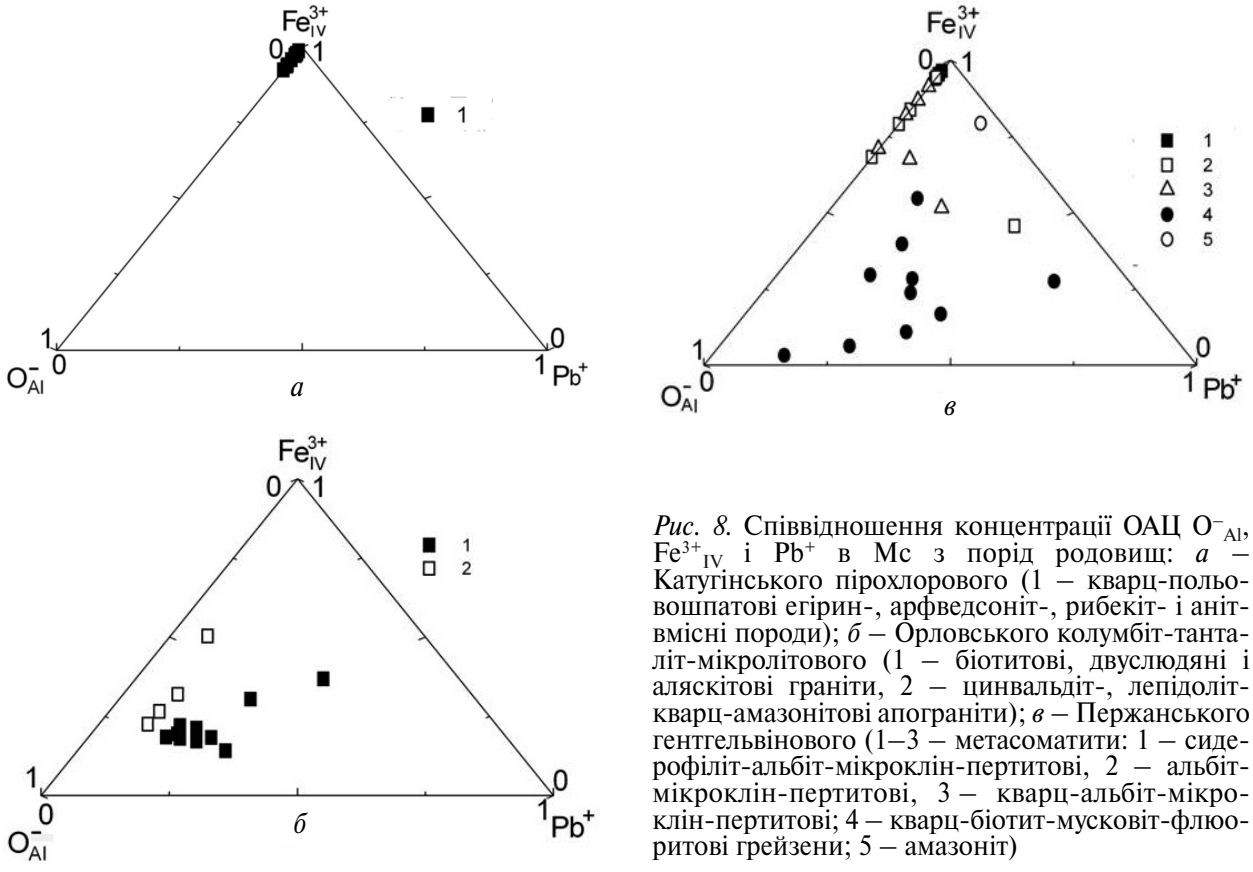

Рис. 8. Співвідношення концентрації ОАЦ O^-_{Al}, Fe^{3+}_{IV} і Pb^+ в Мс з порід родовищ: *а* – Катугінського пірохлорового (1 – кварц-польовошпатові егірин-, арфведсоніт-, рибекіт- і аніт-вмісні породи); *б* – Орловського колумбіт-танталіт-мікролітового (1 – біотитові, двуслюдяні і аляскітові граніти, 2 – цинвальдіт-, лепідоліт-кварц-амазонітові апограніти); *в* – Пержанського гентгельвінового (1–3 – метасоматити: 1 – сидерофіліт-альбіт-мікроклін-пертитові, 2 – альбіт-мікроклін-пертитові, 3 – кварц-альбіт-мікроклін-пертитові; 4 – кварц-біотит-мусковіт-флюоритові грейзени; 5 – амазоніт)

дослідження флюориту [19] показали, що він практично не утримує центрів $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (ізоморфні заміщення $Dy^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ і $OH^- \rightarrow F^-$, лінія 573 нм [12] в спектрах). Це свідчить про низьку концентрацію води у складі летких компонентів у процесі його кристалізації. За співвідношенням концентрації тетрагональних $Dy^{3+} \cdot F^-_i$ (нелокальна компенсація надлишкового заряду іонами F^-_i в інтерстиціях [19, 27], лінія 759 нм в спектрах РЛ) і тригональних $Dy^{3+} \cdot OH^-$ у флюоритах – параметром $Dy^{3+} \cdot F^-_i$ / $Dy^{3+} \cdot OH^-$, можна оцінити співвідношення вмісту флюору і води у складі летких компонентів флюїдів у процесі петрогенезу. Визначені для флюориту Катугінського пірохлорового родовища високі значення цього геохімічного індикатора (~ 10^2), також вказують на домінуючу роль флюору, в порівнянні з H_2O у складі флюїдів.

На діаграму (рис. 8, *б*) Орловського колумбіт-танталіт-мікролітового родовища [4, 25] нанесені фігуративні точки Мс з нормальних за лужністю біотитових, двуслюдяних і аляскітових гранітів, та з генетично пов'язаних з ними цинвальдіт- і лепідоліт-кварц-амазонітових апогранітів. Кристалізація останніх відбувалася за умов збільшення вмісту води у складі летких компонентів. Спектрам РЛ Мс з тих і інших порід притаманні високоінтенсивні смуги Pb^+ (рис. 1, *б*). На рис. 8, *б*, фігуративні точки усіх зразків Мс у їхньому складі практично формують одне поле.

Асоціація метасоматичних порід Пержанського гентгельвінового родовища [3, 6, 20] характеризується повним еволюційним набором післямагматичних утворень і пов'язана з апікальною частиною зон розвитку гнейсовидних егірин-рибекітових, рибекітових і сидерофілітових пержанських гранітів та їхніх аляскітовиж різновидів з блакитним кварцем. Формування рудних тіл метасоматитів (з гентгельвіном і фенакітом) – результат локального прояву пізніх стадій лужного (мікроклінізація, альбітизація) і кислотного (окварцування, грейзенізація) інфільтраційного метасоматозу. Метасоматити формувались протягом досить тривалого періоду, під час якого змінювався температурний режим і склад флюїдів. На діаграмі (рис. 8, *в*) фігуративні точки зразків Мс з слюдисто-кварц-польовошпатових різновидів метасоматитів чітко відокремлюються від Мс із мусковіт-сидерофілітових грейзенів. Висока концентрація Pb^+ (рис. 1, *б*) – типоморфна ознака Мс у складі порід, що утворилися в стадію кислотного вилуговування – грейзенізації.

Висновки. Таким чином, результати РЛ-дослідження кристалохімічних особливостей породоутворювальних Ano-pt з сієнітів Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву, що закономірно змінюються залежно від фізико-хімічних параметрів кристалізаційного середовища (в тому числі вмісту O_2 і води у складі летких компонентів), дають можливість оцінити характер процесів петрогенезу та особливості формування зональної будови масиву. Суттєві варіації складу і концентрації ОАЦ в структурі Ano-pt, вказують на направлене та безперервне фракціонування сієнітового розплаву у процесі формування центрального ядра і верхньої розшарованої серії, що відбувалось за зниження лужності і збільшення вмісту SiO_2. Це стверджує і виявлена [8] в межах пограничної зони сієнітів верхньої серії та центрального ядра послідовна зміна хімічного складу амфіболів – від рибекіту (гл. 342,5–343,5 м) до катофориту (гл. 232,9–233,5 м) і фероеденітової рогової обманки (гл. 167,8–168,2 м).

З нашого погляду, егірин-рибекітові сієніти центрального ядра, Ano-pt яких характеризуються максимальною концентрацією Fe^{3+}_{IV}, – найбільш ранні продукти кристалізаційної диференціації магматичного розплаву. Внаслідок розвитку процесів грейзенізації вони різною мірою, а інколи і досить інтенсивно були окварцовані. Це сприяло їхньому перетворенню (в центральній частині масиву) з лужних сієнітів на граносієніти і кварцеві сієніти (вміст інтерстиційного кварцу до 15 % [1]). Пізнє окварцювання егірин-рибекітових сієнітів, яке "в незначній кількості і лише іноді в ділянках пізнього окварцювання досягає 20 %", відмічала і Н.А. Беспалько [3]. Локалізація в південно-східній частині масиву відслонень кварцевих брил, що містять мінералізацію флюориту, найімовірніше, також є наслідком прояву цього грейзенового процесу. На те, що сієніти центрального ядра разом з сієнітами верхньої серії зазнали активної флюїдної переробки, вказують зафіксовані на кристалах циркону (гл. 299–300 м) концентрично зональні регенераційні облямівки (до 100 мкм), збагачені, порівняно з ядром, ітрієм (вміст Y в ядрі і облямівці – 2800 і 80436 ppm, відповідно) та тяжким киснем ($\sigma^{18}O$ в ядрі і облямівці – 6,63 і 13,89 %, відповідно) [11]. Подібні кристали циркону були виявлені і в лейкократових сієнітах на гл. 5–8 м, де вміст Y в ядрі і облямівці на піраміді головки одного з короткопризматичних кристалів складає 1593 і 81497 ppm, відповідно.

Становлення головної розшарованої серії сієнітів проходило за складних *P–T* умов багатоста-

дійного мінералоутворення під впливом взаємодії з автометасоматичними розчинами, спровокованої неодноразовою тектонічною активізацію і формуванням локальних зон пізньої тріщинуватості. Свідченням активної дії флюїдів є зафіксовані центри Pb^+ в калієвій фазі пертитів Ano-pt та часткова або повна калішпатизація його кристалів. З широким проявом процесів автометасоматозу, ймовірно, пов'язана і більш висока продуктивність цирконієвого зруденіння в сієнітах головної серії Яструбецького масиву, порівняно з верхніми горизонтами. Надходження автометасоматичних розчинів із глибини у нижні горизонти може бути наслідком відкриття нових магматичних камер і проходженням "додаткової" кристалізаційної диференціації магматичного розплаву та накопиченням цирконію на пізніх стадіях. У цьому випадку егірин-рибекітові сієніти в геологічному розрізі Яструбецького масиву варто знову очікувати віднайти на глибині, більшій за 1500 м. Треба зазначити, що не всі автори цієї статті погоджуються з такою інтерпретацією і вважають егірин-рибекітові сієніти Яструбецького масиву найбільш пізніми (залишковими) диференціатами магматичного розплаву [9]. Разом з тим, обидві запропоновані петрогенетичні моделі, ймовірно, не є беззаперечними і подаються на розсуд читачів.

Література

1. *Азовское* редкоземельное месторождение Приазовського мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, руды, комплексные критерии поисков, проблемы эксплуатации) / Под ред. А.Н. Пономаренко и А.В. Анциферова. – Донецк : Ноулидж, 2012. – 374 с.
2. Белевцев *Я.Н., Коваль В.Б. Бакаржаев А.Х. и др.* Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. – К. : Наук. думка, 1995. – 356 с.
3. *Безпалько Н.А.* Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині. – К. : Наук. думка, 1995. – 163 с.
4. *Беус А.А., Северов В.А., Ситнин А.А. и др.* Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). – М. : Изд-во АН СССР. – 196 с.
5. *Вохменцев А.Я., Остроумов Н.М., Марин Ю.Б. и др.* Амазоніт. – М. : Недра, 1989. – 192 с.
6. *Галецький Л.С., Романюк Л.С.* Геолого-геохімічні умови формування Пержанського родовища гентгельвіну // Зап. Україн. мінералогіч. тов-ва. – 2011. – **8**. – С. 41–44.
7. *Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.* Структурное моделирование кислородно-вакансионных дефектов в цирконе // Спектроскопия и кристаллохимия минералов : Материалы междунар. науч. конф. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2007. – С. 42–44.
8. *Кривдик С.Г., Нечаєв С.В., Ткачук В.И.* Новые данные об амфиболах сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) // Докл. АН УССР. – 1985. – **10**, серия Б. – С. 16–19.
9. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Петрология щелочных пород Украинского щита. – К. : Наук. думка, 1990. – 408 с.
10. *Кузнецов Г.В., Таращан А.Н.* Люминесценция минералов гранитных пегматитов. – К. : Наук. думка, 1988. – 178 с.
11. *Левашова Е.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Ли С.-Х., Петров Д.А., Кривдик С.Г. и др.* Новые данные о геохимии циркона и возрасте (U-Pb, SHRIMP II) Ястребецкого Zr-REE-Y месторождения (Украинский щит) // Геохимия. – 2015. – С. 568–576.
12. *Лукс Р.К., Ливанова Л.Д., Столов А.Л.* Кислородные центры в системах CaF_2 : Dy^{3+} и SrF_2 : Dy^{3+} //Физика твердого тела. – 1969. – **11**, Вып. 8. – С. 2241–2247.
13. *Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Кривдик С.Г., Левашова Е.В., Скублов С.Г.* Особенности кристаллохимии циркона Азовского, Ястребецкого (Украина) и Катугинского (Россия) редкометалльных месторождений // Минерал. журн. – 2014. – **36**, № 4. – С. 20–37.
14. *Лупашко Т.Н., Таращан А.Н.* Распределение центров рентгенолюминесценции в микроклине как отражение зональности месторождений редкометалльных метасоматитов // Проблемы онтогении минералов. – Л. : Наука, 1985. – С. 119–124.
15. *Лупашко Т.Н., Таращан А.Н.* Спектроскопические критерии оценки редкометалльных полевошпатовых метасоматитов // Сб. ИГОС НАН и МЧС Украины: Метасоматизм, рудообразование, полезные ископаемые / Глав. ред. Е.А. Кулиш. – Вып. 7. – 2003. – С. 176–188.
16. *Лупашко Т.Н., Таращан А.Н., Багмут Н.Н., Мельников В.С.* Влияние фазового состава щелочных полевых шпатов на люминесценцию ионов Fe^{3+} // Кристаллохимия и спектроскопия минералов. – К. : Наук. думка, 1984. – С. 109–115.
17. *Лупашко Т.Н., Таращан А.Н., Безпалько Н.А.* Центры люминесценции микроклина как индикаторы рудоносности и щелочности метасоматических пород // Геохимия. – 1985. – № 11. – С. 1621–1629.
18. *Лупашко Т.Н., Таращан А.Н., Караева З.Г., Шурига Т.Н.* Типоморфные особенности щелочных полевих шпатов из редкометалльных метасоматитов (по данным люминесценции) // Минерал. журн. – 1985. – **7**, № 3. – С. 30–45.
19. *Лупашко Т.Н., Шурига Т.Н., Силаев В.И., Таращан А.Н., Багмут Н.Н., Калиниченко А.М., Таран М.Н.* Распределения спектроскопически активных центров во флюорите редкометалльных месторождений как отражение эволюции процессов рудообразования // Минерал. журн. – 2007. – **29**, № 3. – С. 82–92.

20. *Мельников В.С., Павлишин В.И., Пшенцова Н.П., Усенко О.В.* Структурные особенности и симметрия щелочных полевых шпатов из камерных пегматитов Волыни // Минерал. журн. – 1991. – **13**, № 4. – С. 12–25.
21. *Металиди С.В., Нечаев С.В.* Сущано-Пержанская зона. – К. : Наук. думка, 1983. – С. 136.
22. *Минералы* щелочных редкометалльных метасоматитов и практические результаты их изучения // Сб. науч. трудов. – М. : ВИМС, 1989. – 198 с.
23. *Рокачук Т.А.* Петрологические аспекты люминесценции полевих шпатов. – К. : Наук. думка, 1988. – 199 с.
24. *Рокачук Т.А., Щербаков И.Б., Крамаренко Н.К. и др.* Люминесценция салических породообразующих минералов. Петрологические приложения. – К. : ИГМР НАН Украины, 2000. – 85 с.
25. Рудные месторождения СССР / Под редакцией В.И. Смирнова. – М. : Недра, 1978. – **3**. – 496 с.
26. *Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В.* Радикалы SiO^{2-}, SiO_3^{3-} в структуре $ZrSiO_4$ по данным электронного парамагнитного резонанса // ЖСХ. – 1974. – **15**, № 2. – С. 216–221.
27. *Таращан А.Н.* Люминесценция минералов. – К. : Наук. думка, 1978. – 296 с.
28. *Таращан А.Н., Польшин Э.В.* Влияние кристаллохимических факторов на спектроскопические параметры ионов Fe^{3+} в полевых шпатах // Минерал. журн. – 2007. – **3**, № 6. – С. 58–69.
29. *Ткачук В.И.* О генезисе сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) // Геол. журн. – 1987. – **47**, № 2. – С. 106–111.
30. *Bambauer H.U., Krause C., Kroll H.* TEM investigation of the sanidine / microcline transition across metamotphic zones: the K-feldspar varieties // Eur. J. Mineral. –1989. – N 1. – P. 47–58.

Лупашко Т.Н., Таращан А.Н, Гречановская Е.Е., Кривдик С.Г.

Особенности формирования Ястребецкого массива редкометалльных сиенитов (Украинский щит) по данным рентгенолюминесценции полевих шпатов.

Изложены результаты изучения кристаллохимических особенностей анортоклаз-мезопертита (Ano-pt) в сиенитах Ястребецкого Zr-REE-Y рудопроявления (Сущано-Пержанская тектоническая зона, Волынский блок, Украинский щит, 1772 ± 17 млн лет) с помощью методов рентгенолюминесценции (РЛ) и структурного рентгеновского анализа. Кристаллы Ano-pt представляют собой закономерно ориентированные прорастания низкого альбита (Ab) – матрица и максимального микроклина (Mc) – пертиты. Содержание альбитовой фазы в Ano-pt составляет от 50 ло 75 %. Исследованы спайные по (001) или (010) пластинки кристаллов Ano-pt из лейкократовых (с ферроэденитовой роговой обманкой и биотитом) сиенитов верхней и с мезо- и лейкократовых (гастингсит-аннитовых) сиенитов главной расслоенных серий и из кварцевых эгирин-рибекитовых (с аннитом) сиенитов центрального ядра. Образцы отбирались с керна скважины 23с (1500 м), пробуренной в центре массива. Сравнительный анализ спектров РЛ Mc, образующего пертиты в Ano-pt из сиенитов Ястребецкого массива, и Mc из щелочных, субщелочных и нормальных по щелочности пород редкометалльных месторождений разного генезиса – магматического Катугинского пирохлорового (Восточная Сибирь, Россия), метасоматического Пержанского гентгельвинового (Волынский блок, Украинский щит) и автометасоматического Орловского колумбит-танталит-микролитового (Забайкалье, Россия), способствовал выявлению генетической информативности вариаций качественного состава и концентрации оптически активных центров в кристаллах Ano-pt. В частности, параметр Fe^{3+}_{IV} / O^-_{Al}, O^-_{Si} является геохимическим индикатором степени дифференцированности пород, а направленное изменение его значений отражает эволюцию физико-химических параметров минералообразующей среды (в том числе и содержания O_2 и воды в составе летучих компонентов). Выявленно, что высокие концентрация Fe^{3+}_{IV} и значения параметра Fe^{3+}_{IV} / O^-_{Al} в Mc, образующего пертиты в составе Ano-pt из эгирин-рибекитовых сиенитов Ястребецкого массива, практически идентичны таковым для Mc из эгирин-рибекит-аннитовых пород Катугинского пирохлорового месторождения, кристаллизовавшихся в условиях высокой фугитивности кислорода и магматической температуре. Становление главной расслоенной серии сиенитов Ястребецкого массива происходило в сложных *P–T* условиях многостадийного минералообразования и взаимодействия с автометасоматическими растворами, сформированных в условиях многократной тектонической активизацией с образованием локальных зон поздней трещинноватости. Об этом свидетельствуют фиксация в Ano-pt центров Pb^+ (микроклиновая фаза пертитов) и частичная или полная калишпатизация его кристаллов. Высокая концентрация Pb^+ – типоморфный признак высокоупорядоченных микроклинов из грейзенов Орловского колумбит-танталит-микролитового и Пержанского гентгельвинового месторождений, формировавшихся под воздействием, соответственно, остаточных и инфильтрационных флюидов при более низких значениях температуры. Поступление автометасоматических растворов из глубины в нижние горизонты Ястребецкого сиенитового массива может быть следствием открытия новых магматических камер и “дополнительной” кристаллизационной дифференциации магматического расплава с накоплением циркония на поздних стадиях.

Ключевые слова: редкометалльные породы, анортоклаз-пертит, микроклин, спектры рентгенолюминесценции, оптически-активные центры, кристаллохимические особенности, генезис.

Lupashko T.M., Tarashchhan A.M., Grechanovskaya O.E., Kryvdik S.G.

Formation peculiarities of feldspars from Yastrebetskiy rare metals sienite massive (Ukrainian Shield) by X-Ray luminescence data.
Crystal-chemical features of anorthoclase-mesoperthite (Ano-pt) from sienites of Yastrebetskiy Zr-REE-Y ore deposite (Sushchany-Perga tectonic zone, Volyn block of Ukrainian Shield, 1772 ± 17 million years) were investigated by means of X-ray luminescence and X-ray diffractometry. Ano-pt crystals are the thin intergrowth of regular oriented low albite (matrix) and maximum microcline (perthite). The albite phase content is about 50–75 %. The samples of Ano-pt crystals from the bore core of 23c borehole (1500 m), drilled in the central part of massive were selected. Ano-pt crystals plates with cleavage faces (001) or (010) from leucocratic syenites (with ferroedenite, hornblende and biotite) of the upper, mesocratic and leucocratic syenites (with hastingsite and annite) of the main stratified series and from the quartz aegirine-riebeckite (with annite) syenites of central core were investigated. Comparative analyses of X-ray luminescence parameters of microclines (perthites) of Ano-pt of Yastrebetskiy massive, and microclines from alkaline, subalcaline and normal alkaline rocks from rare metals deposits of different genesis (Katugino magmatic pyrochlor deposite, Eastern Siberia, Russia; Perga genthelvite metasomatic deposite, Volyn block, Ukrainian Shield and Orlovkske autometasomatic deposite of columbite-tantalite-microlite, Transbaikalia, Russia) helped to reveal the genetic informativness of composition and concentration variability of optical active centers in the Ano-pt. In particular parameter Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al}, O^{-}_{Si} is the geochemical indicator of the degree of rocks differentiation. The directed change in its values reflects the evolution of physicochemical parameters of mineral forming medium (including oxygen and water content in volatile components). It was revealed that that the perthite phase of microcline from Ano-pt of aegirine-riebeckite syenites of Yastrebetskiy massive by parameter value of Fe^{3+}_{IV} / O^{-}_{Al} and high concentration of Fe^{3+}_{IV} in it is practically identical to those in microcline from the aegirine-riebeckite-annite rocks of Katugino pyrochlor deposite, which was crystallized in relatively “dry” conditions at the magmatic temperature and high oxygen activity. Formation of syenites of general stratify series was occurred in intricate P-T conditions of multistage mineral forming process and interaction with autometasomatic solutions which was provoked by repeated tectonic activation with and formation of late local fracturing zones. Recording of Pb^{+} (perthite phase of microcline) in Ano-pt and partial or complete alkali feldsrparthization of their crystals is the evidence of active fluides impact. High concentrations of Pb^{+} centers is the typomorphic indicator of high ordered microclines from greisens of Orlovkske columbite-tantalite-microlite deposite and Perga genthelvite deposite of autometasomatic and infiltration at more low temperatures fluids accordingly. Penetration of autometasomatic solutions from depth into the lower horizons of Yastrebetskiy syenite massive may be the result of opening of new magmatic chambers and “additional” crystallization differentiation of magmatic melt on late stages of zircon accumulation.
Key words: rare metal rocks, anorthoclase-perthite, microcline, X-ray luminescence spectra, optical active centers, crystal chemistry peculiarities, genesis.

Надійшла 20.04.2016.