

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.035>  
УДК 549+552.3 (477)

**І.М. Герасимець, Г.О. Кульчицька, В.М. Бельський**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03142, м. Київ, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34  
E-mail: Herasimets@i.ua

## МЕТАМІКТНІ МІНЕРАЛИ З ЛУЖНОПОЛЬОВОШПАТОВИХ СІЄНІТІВ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

На Українському щиті відомо три масиви лужнопольовошпатових (ЛПШ) сієнітів з Zr-REE мінералізацією — Азовський, Яструбецький і Великовисківський. Головні рудні мінерали сієнітів (бритоліт, аланіт, чевкініт і циркон) представлені здебільшого метаміктними або напівметаміктними різновидами. *Мета роботи* — визначити, наскільки генезис метаміктних мінералів у лужнопольовошпатових сієнітах узгоджується з гіпотезою, що аморфний стан речовини спричинений радіоактивним опроміненням. Виконано порівняльний аналіз форми метаміктних і кристалічних різновидів, об'ємів довікола метаміктних мінералів, утворених зовнішніх і внутрішніх тріщин, вмісту U, Th, REE, Y та інших домішок. Результати дослідження не дають підстав пов'язувати аморфізацію рідкіснометальних мінералів сієнітів з опроміненням під дією радіоактивних домішок. Аморфізація мінералів з ЛПШ сієнітів спричинена підвищеним загальним вмістом "неформульних" компонентів, а не лише оксидів радіоактивних елементів. Передбачається, що метаміктні мінерали утворилися із окремих крапель силікатного розплаву, збагаченого на Zr, REE, P, S та інші елементи, що поступово відокремлювалися від магматичного розплаву внаслідок ліквідації. Багатоконпонентний склад лікватів на тлі швидкого охолодження до температури солідуса призвів до їх загартування. Утворені склоподібні мінерали, наближалися за складом до конкретних мінеральних видів, але на тлі низької температури через надмірність несумісних компонентів зберегли невпорядковану структуру.

*Ключові слова:* чевкініт, бритоліт, аланіт, Азовський шток, Яструбецький шток, Великовисківський масив.

**Вступ.** Термін "метаміктний стан" увів у літературу норвезький мінералог і петрограф Вольдемар Брьоггер (W. Brøgger). Саме він 1893 року поділив усі мінерали на кристалічні, аморфні та метаміктні. До метаміктних відніс мінерали, огранені кристали яких за своєю внутрішньою будовою та фізичними властивостями нагадували скло. Словники трактують походження терміну з грецької у значенні "змішаний" або "пізніше змішаний". Точніше було б — "змінений змішуванням", оскільки В. Брьоггер вважав, і так продовжують вважати після нього, що метаміктний мінерал утворився спочатку як кристалічна речовина, а вже потім аморфізувався внаслідок гідратації окремих ділянок

структури, зберігаючи при цьому форму кристалів. Ще одна усталена думка, якої дотримується більшість дослідників — причиною переходу в метаміктний стан є бомбардування мінералу альфа-частинками, з середини або ззовні, що призводить до зміщення атомів структури у міжвузля, появу вакансій, порушення далекого порядку. Тим паче, що експерименти з опроміненням штучно синтезованих мінералів це підтверджують [4, 23]. Мінерал стає рентгеноаморфним й ізотропним у прохідному світлі. Процес метаміктизації добре проілюстрований за допомогою комп'ютерного моделювання [6].

**Мета роботи** — дослідити, чи правомірно в усіх випадках метаміктний стан мінералів пояснювати альфа-опроміненням. Адже відомо, що багато власних мінералів U або Th не тра-

© І.М. ГЕРАСИМЕЦЬ, Г.О. КУЛЬЧИЦЬКА,  
В.М. БЕЛЬСЬКИЙ, 2019

пляються в метаміктному стані. Із 53 видів, що можуть існувати у метаміктному стані ([www.webmineral.com](http://www.webmineral.com) і [www.mindat.org](http://www.mindat.org)), щонайменше шість узагалі не радіоактивні. Не в усіх випадках корелюють вміст радіоактивних домішок і ступінь кристалічності. А. Бетехтін [3] описав знахідки феровмісного бруситу, кристали якого руйнувалися внаслідок окиснення, переходу  $Fe^{2+}$  у  $Fe^{3+}$ . Також показовим є приклад утворення псевдоморфоз сантабарбарайту по вівіаніту. Заміщення  $Fe^{2+}$  у вівіаніті на  $Fe^{3+}$  призводить до утворення аморфного сантабарбарайту без зміни співвідношення компонентів.

**Методи дослідження** — оптичні спостереження в шліфах, порівняння даних про склад елементів-домішок і структурний стан мінералів. Літературні дані доповнені результатами електроннозондового аналізу бритоліту і циркону.

Дослідження виконали на рентгенівському мікроаналізаторі *JXA-733*. Режим вимірювання: *EDS* (енергодисперсійний спектрометр), прискорювальна напруга — 20 кВ, сила струму — 20 нА, локальність зонду — 1–3 мкм, похибка вимірювання 1–2 %.

**Об'єктами дослідження** послужили метаміктні і напівметаміктні утворення із сієнітів Українського щита (УЩ) з рідкіснометалевою мінералізацією. У кристалічних породах УЩ відомо багато знахідок метаміктних мінералів. У салтичанських гранітах поширений аланіт (ортит), у Чернігівському масиві — акцесорні фергусоніт-(Се) і гачетоліт. Бекеліт (аморфна відміна бритоліту) — характерний мінерал маріуполітів Октябрського масиву [8, 12]. Найчастіше трапляється циркон, метаміктні відміни якого отримали власні назви — циртоліт і малакон, різницю між якими словники трактують неоднозначно. За етимологією, термін "малакон" (м'який) характеризує гідратовані кристали, радіоактивні, збагачені на U, а "циртоліт" стосується викривлених кристалів, збагачених на Th, U і *REE*. Метаміктні різновиди циркону поширені у гранітах і пегматитах Приазов'я [12], є згадка про малакон у жилах сієнітів серед Пенізевицької інтрузії [7], збагачений на воду (до 15 %) мінерал Zr, описаний під назвою циртоліту [2], належить до типоморфних мінералів кислих порід Сушано-Пержанської зони.

Збагаченими на циркон є тіла сієнітів, що приурочені до плутонів і великих масивів на Українському щиті — Яструбецький шток по-

близу Коростенського плутону, Великовисківська група дрібних тіл на південній околиці Корсунь-Новомиргородського плутону, Азовський шток у межах Південно-Кальчицького масиву. Ці сієніти містять переважно один лужний польовий шпат (ЛПШ) — анортоклаз-мікропертит, через що отримали назву однопольовошпатових, лужнопольовошпатових або гіперсольвусних сієнітів [1]. Характерна особливість ЛПШ сієнітів — поряд з цирконієвою в них відома рідкісноземельна мінералізація, представлена чевкінітом, бритолітом, аланітом, монацитом, бастнезитом. Циркон і мінерали *REE*, окрім монациту і бастнезиту, трапляються в цих масивах у метаміктному або напівметаміктному стані. Попри близький петрологічний склад порід, поширення метаміктних видів в інтрузивних тілах, так само як самих мінералів Zr і *REE*, нерівномірне.

**Характеристика метаміктних мінералів.** У сієнітах Яструбецького штоку серед вище зазначених мінералів домінує циркон. Бритоліт і аланіт мають локальне поширення, а про чевкініт існує єдина згадка [8]. Оптичні, рентгенометричні й ІЧ-спектрометричні характеристики циркону свідчать про недосконалість його структури [5, 16, 17]. Двозаломлення у паралельних *Ng* перерізах не вище другого порядку, а на рентгенограмах фіксуються широкі гало, зумовлені розупорядкованими нанорозмірними кристалітами. Бритоліт, як правило, у шліфах ізотропний, оточений облямівкою субпаралельних кристалів аланіту, коротко- і видовженопризматичних, розміром від 10 до 30 мкм. Аланіт із облямівки і поза нею проявляє чітку оптичну анізотропію, навіть якщо індивіди дуже дрібні, — він плеохроює від темно- до світло-коричневого, з помітним двозаломленням.

У сієнітах Азовського штоку циркон і бритоліт містяться приблизно в рівних кількостях. Циркон, як правило, кристалічний, що підтверджують досить чіткі рентгенограми останнього, спектри фотолюмінесценції й поглинання ІЧ-променів [17]. Ізотропні кристали — велика рідкість. Вони вирізняються сіро-молочним кольором і трапляються у меланократовій відміні сієнітів. Бритоліт, навпаки, дуже часто ізотропний. Особливо це стосується темнозбарвлених індивідів, майже непрозорих. Ізотропні й анізотропні ділянки можуть чергуватися в межах одного зерна або утворювати зони. Зазвичай середина зерна ізо-

тропна, а периферія, збагачена на включення вторинних мінералів, — анізотропна. Аланіт у породах штоку має дещо підпорядковане поширення. Найчастіше це облямівки довкола виділень бритоліту, а також окремі зерна, які в свою чергу бувають облямовані чорним непрозорим мінералом (магнетитом?). В усіх випадках виділення аланіту проявляють чітку анізотропію у поляризованому промінні. Наявність чевкініту не доведено, хоча яскраво-червоний мінерал в облямівці з аланіту трапляється як включення в гастингситі. У схрещених ніколях мінерал не погасає, зберігаючи й далі яскравий червоний колір. Слід зазначити, що включення червоного пігменту, природу якого не вдалося уточнити, повсюдно трапляються в аморфному бритоліті. Вилучений залишок після кислотного розчинення бритоліту в одному випадку виявився рентгеноаморфним утворенням, в іншому — лепідокрокітом.

Червоний або помаранчевий чевкінітоподібний мінерал найбільше поширений у сієнітах Великовисківської групи інтрузій. Він домінує порівняно з аланітом і бритолітом, місцями навіть цирконом. Виділення чевкініту завжди ізотропні: окремі зерна розміром 10—20 мкм, включення в аланіті або бритоліті, зональні утворення з полімінеральною облямівкою з бритоліту, ільменіту і аланіту довкола чевкініту (рис. 1). Бритоліт і аланіт також переважно ізотропні, хоча виділення останнього іноді проявляють слабкий плеохроїзм від рудого до світло-рудого і незначне двозаломлення. Для циркону з сієнітів цієї групи інтрузій не властивий високий ступінь кристалічності. Рентгенометричні характеристики "споріднюють" його з цирконом Яструбецького штоку [5], хоча за величиною двозаломлення (третьій і четвертий порядок) це мали би бути досконали кристали. Зрідка трапляються ізотропні індивіди.

В усіх ЛПШ сієнітах циркон перебуває у тісній асоціації з мінералами REE. Місцями до них приєднуються ільменіт і апатит (у великовисківських і азовських сієнітах), монацит (в азовських), флюорит (у яструбецьких і азовських, зрідка великовисківських), карбонати Ca (у яструбецьких) або карбонати REE (в азовських і великовисківських). Ці мінерали утворюють в ЛПШ сієнітах стійку асоціацію силікатів Zr і REE з фторидами, фосфатами і карбонатами Ca і REE. Разом або поодинокі вони тяжіють до скупчень феровмісних силі-

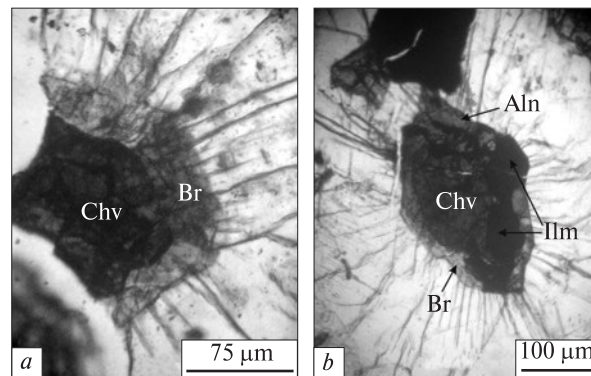


Рис. 1. Метаміктний чевкініт: *a* — з облямівкою бритоліту; *b* — з полімінеральною облямівкою (ільменіт + бритоліт + аланіт). Широкі тріщини заповнені світло-зеленим аморфним силікатом

Fig. 1. Metamict chevkinite: *a* — with britholite rim; *b* — with polymineral rim (ilmenite + britholite + allanite). Wide cracks are filled with light green amorphous silicate

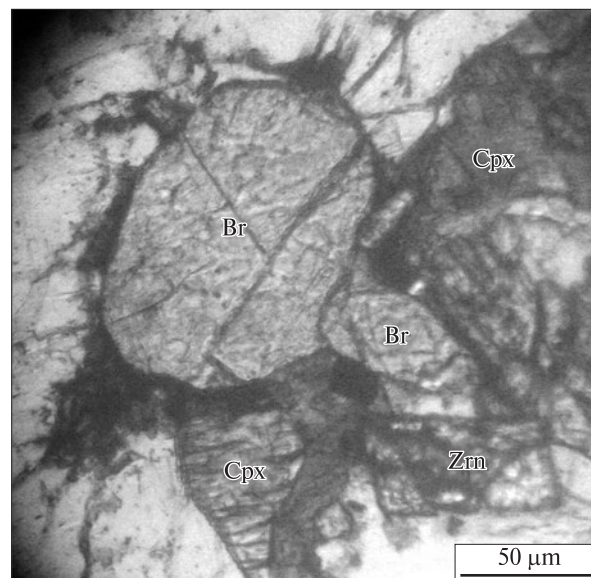
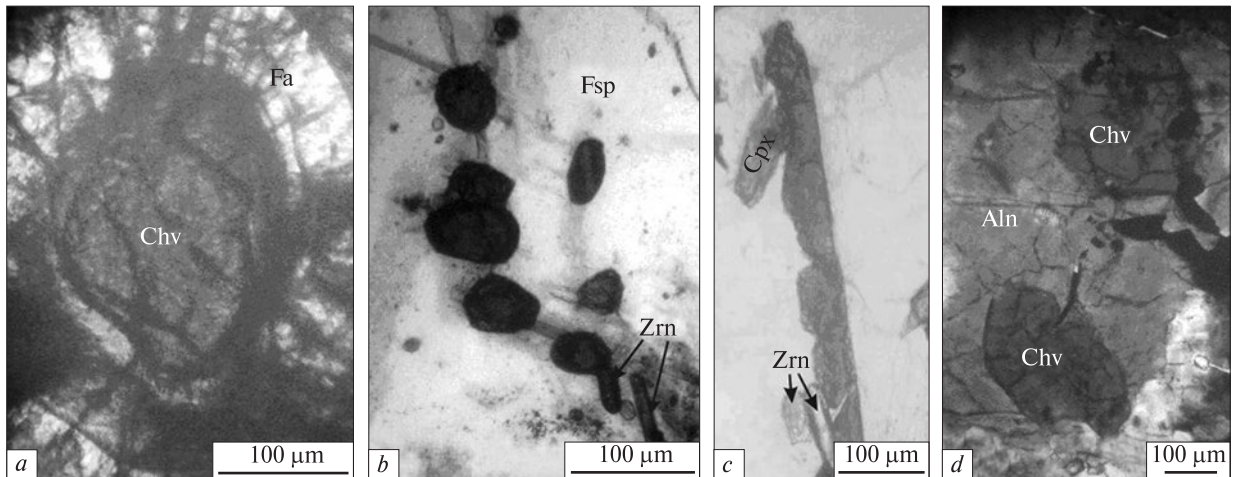


Рис. 2. Зростки метаміктного бритоліту (Br) овальної форми з піроксеном (Cpx) і цирконом (Zrn)

Fig. 2. Intergrowths of metamict britholite (Br) oval shape with pyroxene (Cpx) and zircon (Zrn)

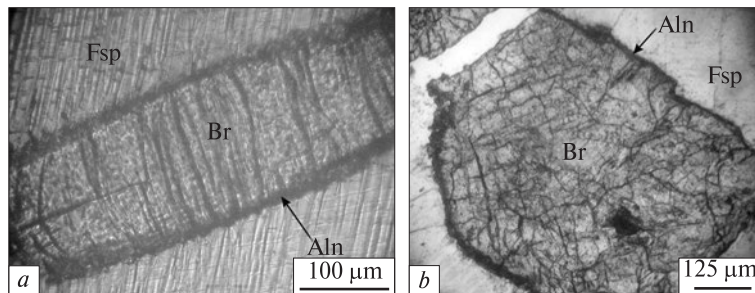
катів — фаяліту, геденбергіту, гастингситу, або розміщуються всередині їхніх кристалів як включення (рис. 2).

**Форма метаміктних мінералів.** Головний факт, на якому базується виділення метаміктних мінералів як окремого типу природних утворень — невідповідність аморфного стану кристалографічній формі речовини. Звідси висновок про втрату кристалічного стану аморфною речовиною під впливом внутрішніх або зовнішніх чинників. Нема підстав сумніватися,



*Рис. 3.* Форма виділень метаміктного чевкініту (Chv): *a, b* — округлі індивіди в фаяліті (Fa) і ЛПШ (Fsp); *c* — стовпчастий агрегат овальних індивідів; *d* — огранені включення в аланіті (Aln)

*Fig. 3.* The shape of metamict chevkinite (Chv): *a, b* — rounded individuals in fayalite (Fa) and alkaline feldspar (Fsp); *c* — columnar aggregate of oval individuals; *d* — cut-off inclusions in allanite (Aln)

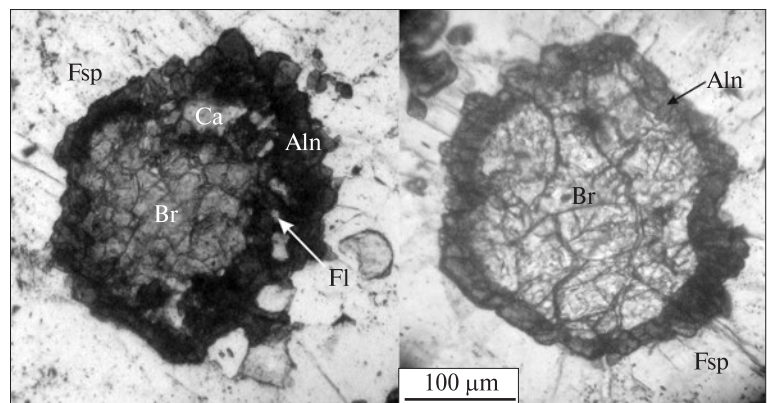


*Рис. 4.* Кристалічний (*a*) і метаміктний (*b*) брітоліти (Br) з облямівками аланіту (Aln) в ЛПШ (Fsp). Азовський шток

*Fig. 4.* Crystalline (*a*) and metamict (*b*) britholites (Br) with allanite rims (Aln) in alkaline feldspar (Fsp). Azov stock

*Рис. 5.* Ізометричні виділення метаміктного брітоліту з облямівкою аланіту. У білій зоні між брітолітовим ядром і облямівкою аланіту — кальцит (Ca) і флюорит (Fl). Яструбецький шток

*Fig. 5.* Isometric metamict britholite with allanite rim. In the white zone between the britholite center and the allanite rim are calcite (Ca) and fluorite (Fl). Yastrubetsky stock

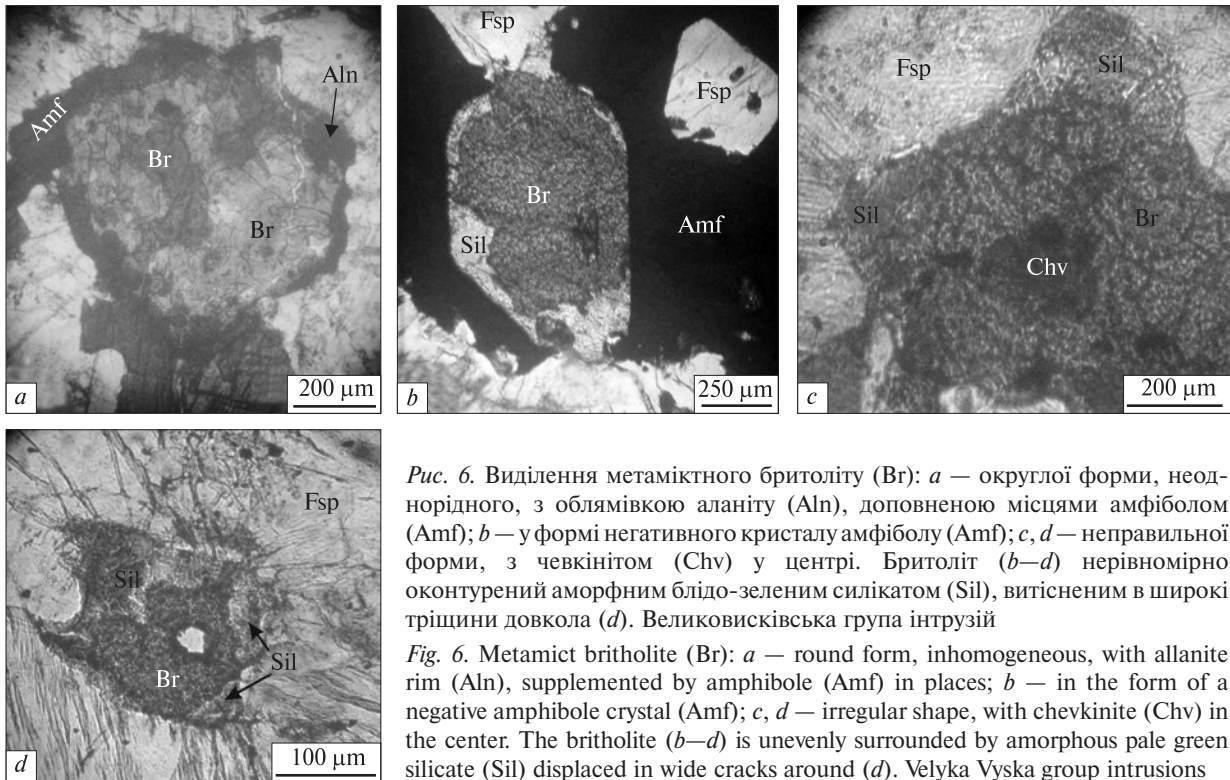


що таке явище може мати місце в геологічних процесах. Що стосується досліджуваних ЛПШ сіенітів, то, за винятком циркону, кристалографічна форма метаміктних мінералів скоріше виняток, ніж правило.

**Чевкініт.** Майже всім виділенням цього мінералу властива овальна або навіть куляста форма (рис. 3). Лише в дуже дрібних індивідах можна помітити деякі натяки на наявність граней (рис. 3, *b*). Навіть у випадку стовпчастих агрегатів видно, що вони складаються з оваль-

них індивідів (рис. 3, *c*). Огранені включення чевкініту виявлені лише всередині кристалів аланіту (рис. 3, *d*), хоча частішими є включення реліктової форми. Чевкініт також формує ядро складних зональних утворень із брітолітом, що мають шестикутний переріз (рис. 1), типовий для кристалів брітоліту. Здебільшого чевкініт містить сліди заміщення його аланітом або брітолітом.

**Брітоліт.** Кристалічний брітоліт поширений лише в азовських сіенітах. Веретеноподіб-



*Рис. 6.* Виділення метаміктного бритоліту (Br): *a* — округлої форми, неоднорідного, з облямівкою аланіту (Aln), доповнено місцями амфіболом (Amf); *b* — у формі негативного кристалу амфіболу (Amf); *c, d* — неправильної форми, з чевкінітом (Chv) у центрі. Бритоліт (*b–d*) нерівномірно оконтурений аморфним блідо-зеленим силікатом (Sil), витісненим в широкі тріщини довкола (*d*). Великовисківська група інтрузій

*Fig. 6.* Metamict britholite (Br): *a* — round form, inhomogeneous, with allanite rim (Aln), supplemented by amphibole (Amf) in places; *b* — in the form of a negative amphibole crystal (Amf); *c, d* — irregular shape, with chevkinite (Chv) in the center. The britholite (*b–d*) is unevenly surrounded by amorphous pale green silicate (Sil) displaced in wide cracks around (*d*). Velyka Vyska group intrusions

ні видовжені кристали цього мінералу, як правило, анізотропні (рис. 4). Для аморфного бритоліту типовою є округла в шліфах форма або квадратна зі згладженими кутами. Трапляються також кулясті і краплеподібні індивіди [1]. У разі великої кількості кулястих включень бритоліту в амфіболі вони мають вигляд "емульсії" [11]. В яструбецьких сієнітах, окрім ізометричних (рис. 5), наявні лінзоподібні виділення бритоліту. Бритоліт із ЛПШ сієнітів, кристалічний і аморфний, здебільшого оконтурений аланітовою облямівкою, ширшою біля першого і вужчою біля іншого. Аморфні індивіди зазвичай розбиті густою сіткою тріщин усихання (рис. 4, *b*).

Розмаїті виділення бритоліту спостерігались у великовисківських сієнітах. Найчастіше округлої форми (рис. 2) або з облямівкою аланіту довкола (рис. 6, *a*). Характерно, що в облямівку локально вбудовані індивіди геденбергіту. Сам бритоліт дуже неоднорідний, має плямисте або зональне темно-коричневе забарвлення. Трапляються також виділення аморфного бритоліту, оточені зоною блідо-зеленого аморфного силікату (рис. 6, *b–d*). Цей же силікат виповнює тріщини довкола бритоліту або чевкініту з бритолітом (рис. 1). Ще більше є аморфного блідо-зеленого силі-

кату у тріщинах, що розсікають сієніти вздовж і упоперек. Цей факт зближує великовисківські сієніти з азовськими, в яких подібні тріщини заповнені темно-зеленою аморфною речовиною. За складом вона наближена до гізінгериту і складена сумішшю оксидів Si, Al і Fe, насичених H<sub>2</sub>O [1]. Блідо-зелений колір аморфного силікату у великовисківських сієнітах може свідчити про незначний вміст Fe у силікаті.

*Аланіт.* Найчастіше в усіх масивах він утворює облямівки довкола бритоліту, рідше — чевкініту. Ізотропні й слабоанізотропні окремі виділення аланіту найбільше поширені у великовисківських сієнітах, де агрегати аланіту іноді мають вигляд зліплених кульок (рис. 7, *a*). В азовських сієнітах виділення аланіту здебільшого неправильної форми.

*Циркон.* Це єдиний мінерал, який незалежно від ступеня метаміктності майже завжди утворює гранні кристали. Тим не менше, у ЛПШ сієнітах трапляються бочкоподібні індивіди [5], кристали із заокругленими вершинами і навіть кулястої форми (рис. 7, *b*). Особливо багато округлих і неправильної форми кристалів у рудній зоні Азовського штоку. Відомі знахідки краплеподібних кристалів циркону у вигляді включень у флюориті [1].

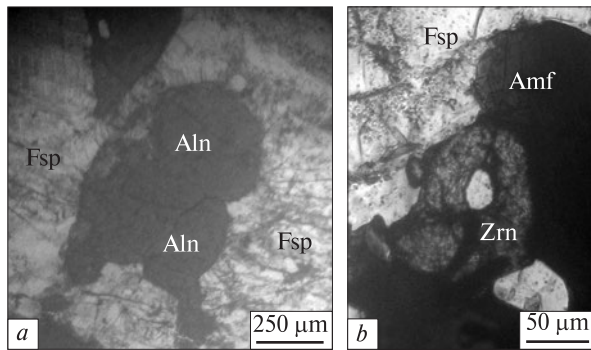


Рис. 7. Форма виділень аланіту і циркону: *a* — агрегат щонайменше трьох кулястих індивідів аланіту; *b* — бубликоподібний кристал циркону. Великоviskivська група інтрузій

Fig. 7. The shape of allanite and zircon: *a* — aggregate of at least three spherical allanite individuals; *b* — is a bagel-like crystal of zircon. Velyka Vyska group intrusions

**Зональна будова аморфних утворень.** Як значено вище, метаміктні мінерали містять облямівки інших видів. Чевкініт буває оточений бритолітом чи аланітом, або обома мінералами разом, ще й з ільменітом (рис. 1). Іноді сам чевкініт утворює облямівку довкола піроксену. Навіть циркон, для якого це явище — рідкість, буває облямований графітом в азовських [15] або аланітом в яструбецьких сієнітах. Взаємовідношення серцевини і облямівки — найрізноманітніше: від чітко реакційного до нейтрального. В одних випадках це релікти чевкініту, розкидані в аланіті, в інших — ограничені виділення чевкініту без ознак заміщення (рис. 3). Такі самі взаємовідношення між бритолітом і чевкінітом. Бритоліт або заміщує чевкініт по периферії зерен з утворенням червоподібних агрегатів ільменіту в заміщеній зоні. Або бритоліт оконтурює виділення чевкініту без новоутвореного ільменіту та інших ознак заміщення (рис. 1). У центрі виділень чевкініту нерідко трапляється реліктовий ільменіт. Фактично зрізи мінералів фіксують нестійку рівновагу між ільменітом, чевкінітом і бритолітом в одному випадку, чевкінітом і аланітом — в іншому.

Типовими є облямівки аланіту довкола бритоліту (рис. 4–6). Можна вважати, що вони належать до типоморфних ознак однопольовошпатових сієнітів, хоча були відмічені також для нефелінових сієнітів [8]. Облямівки сформовані анізотропними індивідами аланіту розміром 5–30 мкм, з чітким плеохроїзмом у коричневих тонах аж до чорного, лінзоподібної або таблитчастої форми. Індивіди субпаралельні між собою. Таблитчасті орієнтовані видов-

женням перпендикулярно до контакту, лінзоподібні — паралельно контакту на кшталт сплетеного канату. Між бритолітом і аланітом у багатьох випадках вдається виявити прошарок ще одного або кількох мінералів. В азовських сієнітах це флюорит, іноді з цирконом і магнетитом [11], в яструбецьких — флюорит із кальцитом, у великовисківських — щось на кшталт апатиту або дуже чистого від домішок бритоліту. Ширина облямівок залежить від оточення — з боку ферровмісного мінералу зростає, на контакті з ЛПШ звужується, що можна розглядати як часткову їхню реакційну взаємодію з довкіллям.

**Утворення тріщин довкола метаміктних мінералів.** Це явище також слугує аргументом на захист гіпотези переходу кристалічної речовини в аморфний стан під впливом опромінення. Пошкоджена структура мінералу сорбує воду (існують різні гіпотези), внаслідок чого мінерал збільшує свій об'єм і розколює сусідні мінерали. Термін "малаконізація" позначає процес насичення радіоактивного циркону водою, вміст якої може сягати 15 %. Причиною малаконізації вважають ізоморфне заміщення  $R^{4+}$  на  $R^{3+}$  і, відповідно, заміну  $O^{2-}$  на  $OH^-$ .

Серед трьох досліджених ЛПШ масивів тріщини подібного типу спостережено лише у великовисківських сієнітах, здебільшого довкола виділень чевкініту, і то не повсюдно. Зазвичай круговими тріщинами оконтурені поліфазні утворення, у центрі яких знаходиться чевкініт, довкола нього розміщені аланіт, бритоліт та ільменіт (рис. 1). Якщо це мономінеральні виділення чевкініту, тріщини довкола нього відсутні або відходять лише з торців зерна, попри те, що у всіх випадках чевкініт є аморфним. Подібна картина спостерігається для аланіту, незалежно від ступеня його кристалічності. Тріщини не оконтурюють кристал повністю, а відходять від деяких його ділянок. Найчастіше це виступи на гранях, що вирізняються скупченням мікроскопічних непрозорих фаз. Нема тріщин довкола аморфного бритоліту, оконтуреного кристалічним аланітом, хіба що на непрозорих ділянках. Зате тріщини наявні довкола бритоліту, оконтуреного блідо-зеленим аморфним силікатом (рис. 6, *d*). Більше того, тріщини заповнені цим силікатом. Саме з частково розкристалізованим силікатом, що заповнює внутрішні тріщини кристалів, пов'язують наявність ліній кварцу на рентгенограмах кристалів циркону [5].

Ще один факт суперечить радіогенній природі тріщин. Метаміктні мінерали, що існують як включення в кристалах інших мінералів, оточені тріщинами, що не виходять за межі кристала-господаря (рис. 8). Це можна трактувати як свідчення дуже раннього утворення тріщин — до кристалізації довоколишнього ЛППШ. Тоді як метаміктизація мінералів внаслідок радіоактивного розпаду U чи Th, вочевидь, тривалий процес, що відбувається в постмагматичну стадію кристалізації мінералів.

**Вміст радіоактивних домішок.** Бритоліт і аланіт. Найкраще охарактеризований бритоліт із Азовського родовища [1]. Оpubліковані дані свідчать про відносно невисокий вміст радіоактивних елементів у цьому мінералі. Середній вміст  $\text{ThO}_2$  — 0,5—0,8 до 1 % у поодиноких випадках. Це навіть менше, ніж вміст цього оксиду в так званому зміненому бритоліті (до 1,4 %), частково заміщеному бастнезитом, монацитом, апатитом. Не має високого вмісту  $\text{ThO}_2$  також аланіт (0,1—0,5 %).

Виконані нами мікрозондові аналізи метаміктного бритоліту показали, що розподілення Th і U, а також інших елементів, є нерівномірним у межах зерна. Для  $\text{UO}_2$  — на межі чутливості аналізу, для  $\text{ThO}_2$  — від межі до кількох відсотків. Причому максимальна концентрація (1—4 %  $\text{ThO}_2$ ) приурочена до включень апатиту або ділянок, збагачених на P, Fe і легкі компоненти. На високий вміст останніх, зокрема карбонат-іона, вказує дефіцит суми компонентів, що місцями досягає 30 %. Ще більш гетерогенними є включення бритоліту в цирконі [10]. Сегрегація домішок у включеннях досягла вищого ступеня і поряд з бритолітом у них зафіксовано апатит, монацит, ймовірний карбонат REE, у деяких включеннях — аланіт, церит (?). Отже, є підстава припускати, що Th і U концентруються більше в мінералах, які утворюють псевдоморфозу по бритоліту, — в апатиті, монациті, бастнезиті, аланіті, ніж у самому бритоліті. Про селективне збагачення цими елементами монациту з псевдоморфоз повідомлялося раніше [18].

**Циркон.** Порівнюючи дані про цей мінерал, ми орієнтувалися на факт, що кристали з азовських сієнітів є досконалішими за великовисківські й яструбецькі [5]. Про високий ступінь кристалічності перших також свідчать дані фотолюмінесценції та ІЧ-спектроскопії [17]. Причому характер двофононої Si O вібрації показує зміну ступеня кристалічності що в гео-

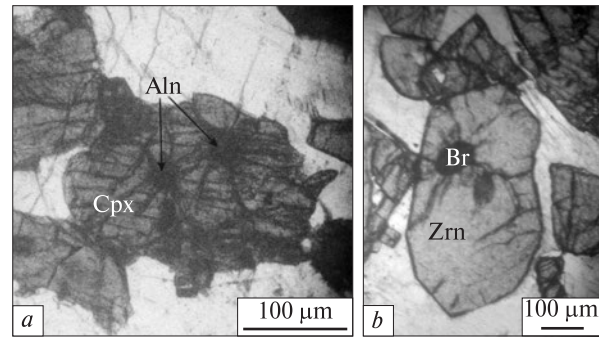


Рис. 8. Включення метаміктних мінералів з радіальними тріщинами, що не виходять за межі мінералу-господаря: а — аланіт (Aln) в геденбергіті (Cpx), Великовисківська інтрузія; б — бритоліт (Br) у цирконі (Zrn), Азовський шток

Fig. 8. Inclusion of metamict minerals with radial cracks that do not extend beyond the host mineral: a — allanite (Aln) in hedenbergite (Cpx), Velyka Vyska intrusion; b — britholite (Br) in zircon (Zrn), Azov stock

логічному розрізі, що в межах одного кристалу. На загал циркон з меланократових сієнітів більш кристалічний ніж із лейкократових. Найбільш метаміктними виявилися найпізніші генерації циркону, ІЧ-спектри яких містять характерні смуги, пов'язані з коливаннями дефектів  $\text{OH}_n$ . Оскільки ступінь кристалічності циркону з азовських сієнітів за ступенем розширення дифракційних максимумів оцінено в 55—68 % [1], варто очікувати, що ступінь кристалічності мінералу з яструбецьких і великовисківських буде ще меншим. Проте за даними ІЧ-спектроскопії циркон з яструбецьких сієнітів охарактеризований як слабо або помірно метаміктний [17]. Найсильніше метаміктизовані кристали належать так само до пізньої генерації циркону. Не спостерігається особливої різниці між цирконами також за вмістом оксидів радіоактивних елементів [1, 8, 9, 14, 24] — вміст кожного оксиду на рівні кількох десятих часток відсотка. Зате всі дослідники відзначають нерівномірний розподіл оксидів аж до утворення включень ториту [8, 15], часто збагаченого на U або Fe. У відбитих електронах це виявляється як чергування плям різних відтінків сірого кольору, квазіпаралельних темних і світліших смуг, чіткої зональної будови кристалів [14, 24, 15]. Як правило, темні зовнішні зони кристалів містять більше радіоактивних домішок, що супроводжується високим вмістом інших "неформульних" компонентів [19]. Найбільші значення зафіксовано для циркону з лейкократових відмін сієнітів [24]. Вміст Th у

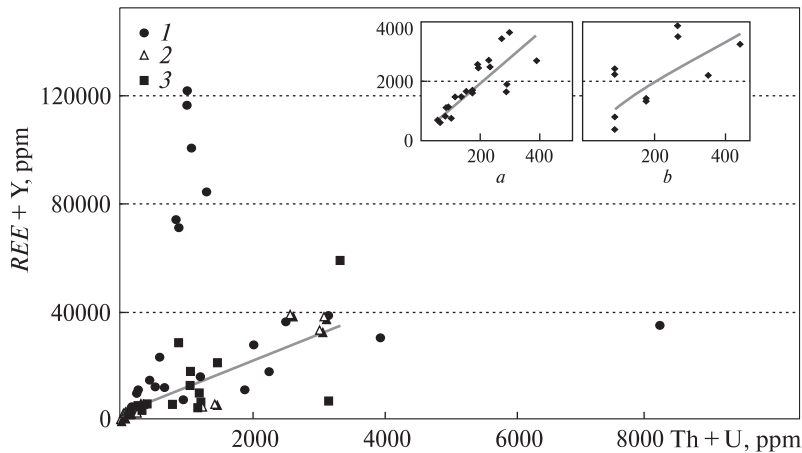


Рис. 9. Кореляція  $REE + Y$  з  $Th + U$  в цирконі: 1 — із яструбецьких сієнітів; 2 — азовських сієнітів; 3 — пержанських гранітів (за даними [14, 24]). На виносках циркон з пегматитів (а) і кімберлітів (b), за даними [21, 22]

Fig. 9. Correlation of  $REE + Y$  with  $Th + U$  in zircon: 1 — Yastrubetsky syenites; 2 — Azov syenites; 3 — Perga granites (according to [14, 24]). On the callouts are zircon from pegmatites (a) and kimberlites (b), according to [21, 22]

цирконі позитивно корелює зі вмістом U, що відмічалось раніше для інших порід УЩ [21, 22].

Наші електроннозондові дослідження циркону з великовисківських сієнітів підтвердили невисокий вміст  $ThO_2$  і  $UO_2$  у самому мінералі і підвищену їхню концентрацію у мінеральних включеннях. Фази, діагностовані як апатит, містили (0,6—0,8 і 0,9 % оксидів відповідно),  $REE$  карбонат — до 4,5 %  $ThO_2$ . Відмічено також включення власного мінералу Th — ториту.

Окрім радіоактивних оксидів аналізи фіксують інші домішки у цирконах ЛПШ сієнітів — Hf,  $REE$ , Fe, Al, Pb, Ca, P, Na, K, Mn тощо, якісний і кількісний склад яких змінюється залежно від інтрузії та місцезнаходження кристалів у розрізі. Якщо не брати до уваги Hf, досконалий ізоморфізм якого з Zr не дає змоги розглядати його як руйнівника структури, то різниця в іонних радіусах з іншими елементами та їхній вміст цілком могли спричинити порушення далекого порядку.

Циркон із Яструбецького масиву виділяється за вмістом Y та важких лантаноїдів, нерівномірно розподілених між окремими ділянками кристала [14, 24]. За середнього вмісту  $\sim 1$  %  $Y_2O_3$  у центральній зоні, він може досягати 10 % у зовнішній. Найбагатший на Y циркон із рибекіт-кварцового ядра Яструбецького штоку. Сумарно вміст оксидів  $REE$  та Y в цирконі яструбецьких сієнітів коливається від 0,2 до 12 %. Навіть для циркону з пержанських гранітів і пертозитів, у яких метаміктний циркон особливо поширений [2], відомі менші значення [24]. Найбільше домішок відмічено у темних зовнішніх зонах кристалів, які автори охарактеризували як зони зміненого циркону [19]. Водночас таким же "зміненим" слід вважати центральне ядро, оскільки закартоване за допомогою мас-спектрометра *TOF-SIMS5*

розподілення домішок показує ідентичність вмісту домішок у ядрі й зовнішній зоні, розділених деплетованою проміжною зоною. У цирконі з Азовської інтрузії вміст Y, так само як  $REE$ , на один-два порядки менший. І лише в лейкосієнітах трапляється циркон, що містить 2—3 %  $Y_2O_3$ .

Вміст Y і  $REE$  позитивно корелює зі вмістом радіоактивних елементів (рис. 9). Така ж тенденція фіксується для циркону з гранітоїдів, пегматитів і кімберлітів, що виявляється навіть за даними електроннозондового аналізу (рис. 9, b). Кореляція обмежена певним діапазоном, який вочевидь свідчить про можливі межі ізоморфного заміщення Zr цими елементами.

Циркон з великовисківських сієнітів контрастно відрізняється за вмістом домішок від такого з яструбецьких попри те, що за даними рентгенофазового аналізу їхня структурна впорядкованість майже така сама [5]. Вміст оксидів Y і  $REE$  у ньому не перевищує кількох десятків відсотка [9], що підтвердили й наші електроннозондові вимірювання. Дивним є той факт, що циркон не виявляє своїх селективних властивостей щодо Y, у багатьох випадках аналіз його не показує, тоді як сліди Ce і La є постійно. Ще менше міститься інших "неформальних" компонентів, дещо більше у темних зонах і за межею чутливості мікрозонда — у світлих. Окрім того, за результатами електроннозондового дослідження нам не вдалося підтвердити кореляційний зв'язок між радіоактивними і рідкісноземельними елементами, зафіксований для інших об'єктів (рис. 9). Можна відмітити лише два факти: співвідношення Si : Zr (1 : 2,1—2,3) у цирконі великовисківських сієнітів завжди менше від теоретичного, тобто фіксується деякий дефіцит кремнезему, і загальна сума результатів аналізу (96—97 %)



вказує на наявність летких компонентів, що не визначаються, ймовірно зв'язаної води. Як зазначає [5], порівняно з іншими цей циркон має збільшений параметр  $a$  елементарної комірки. Як ймовірний "розпушувач" структури розглядається гідратований кремнезем, який витіснявся у внутрішні тріщини і з яким пов'язана кристалізація тонкодисперсного кварцу у цих тріщинах.

**Обговорення результатів.** З наведених вище даних виходить, що нам не вдалося знайти чіткі докази зв'язку метаміктного стану мінералів із ЛПШ сієнітів зі вмістом радіоактивних елементів. Суперечливість деяких фактів гіпотезі аморфізації під дією опромінення привернула увагу ще раніше [18]. Зокрема, щоб пояснити як невисокий вміст Th міг спричинити аморфізацію бритоліту з азівських сієнітів, зроблено припущення про розтягування опромінення у часі і після процесів автометасоматозу. Не знаходило пояснення сумісне знаходження в одному кристалі метаміктного і кристалічного бритоліту. Після нагрівання аморфних зразків помітні зміни фіксували з 400 °С, до 600 °С стиснення решітки вже завершувалося, що надто рано для такого високотемпературного мінералу. Циркон з цих сієнітів, усупереч наявним експериментальним даним, не показував суттєвого збільшення параметра  $a$  елементарної решітки залежно від вмісту U і Th [1].

Гіпотезі аморфізації під впливом опромінення суперечить форма метаміктних мінералів у ЛПШ сієнітах, розташування тріщин, зональна будова аморфних утворень. Форма метаміктних мінералів, за винятком циркону, досить далека від типової для кристалів певного виду, тоді як його анізотропні виділення чітко огранені. Особливо показовими є виділення бритоліту. Складаті виділення бритоліту зазвичай характеризуються ізометричною формою, тоді як кристали витягнуті уздовж  $L_6$ . На загал форма аморфних виділень бритоліту, а також чевкініту, аланіту і навіть циркону наближається до кулястої, що складно пояснити звичайною втратою гострореберності і прямовершинності. Але саме така форма властива краплям однієї рідини в іншій, що не змішуються між собою. Форма метаміктних мінералів дає підстави припускати існування окремих крапель ліквацийного розплаву, збагаченого на REE, в ЛПШ сієнітовій магмі.

Із гіпотезою утворення ліквацийних крапель REE розплаву узгоджується зональна будова

більшості метаміктних мінералів, оскільки надалі всередині ліквацийних крапель міг відбуватися наступний виток розділення рідини, що призвело до утворення облямівки одного мінералу довкола іншого. Такі явища добре фіксуються в ефузивних породах [20]. Або зональність (розшарування) могла спричинити кристалізаційна диференціація. Саме так утворилася проміжна зона із лейкократових мінералів (флюорит, кальцит) між бритолітовим ядром і аланітовою облямівкою. Такий механізм задовільно пояснює почергову зміну у кристалах циркону зон збагачених і збіднених на домішкові елементи, як у випадку, наведеному в праці [19], зональне забарвлення бритоліту тощо. Важливо, що кристалізація всередині ліквацийної краплі відбувалася як ізохімічний процес, із мінімальною взаємодією з довколишнім розплавом. Тісний зв'язок мінералів REE з мінералами Fe і Zr дає змогу припускати, що краплі Zr-REE і REE розплаву, у свою чергу, є наслідком розділення більш складного фемічного розплаву, що відділився від магми.

Щодо тріщин довкола метаміктних мінералів, то нема підстав пов'язувати їхнє утворення з привнесенням води. Вони частіше є внутрішніми ніж зовнішніми і місцями мають вигляд типових тріщин усихання речовини. Навіть у випадку утворення зовнішніх тріщин, вони приурочені лише до окремих ділянок поверхні метаміктного кристала, тоді як аморфною є вся його маса. У широких тріщинах видно, що їх заповнює аморфна силікатна фаза, облямівка якої нерідко виявляється довкола бритоліту (рис. 6, c, d). Навряд чи є збігом той факт, що зовнішні тріщини утворюються довкола тих кристалів і тих ділянок, де можна передбачати підвищений вміст Fe. Показовим також є той факт, що тріщини розтріскування супроводжують включення більш раннього бритоліту (багатого на Fe) у цирконі, тоді як пізніший бритоліт у сієніті тріщини не оконтурюють. Цілком ймовірно, що зовнішнє тріщиноутворення спричинене збільшенням об'єму мінералу внаслідок взаємодії  $Fe^{2+}$  або  $H^+$  з атомами Оксигену, а не поглинанням  $H_2O$  ззовні.

Хімічний склад метаміктних мінералів також не підтверджує суттєвого впливу U і Th на ступінь їх кристалічності. Якщо з порівняння цирконів з азівських і яструбецьких сієнітів ще можна прийти до такого висновку, то циркон із великовисківських його заперече. Ана-

лізи перших показують, що підвищений вміст U і Th супроводжує підвищений вміст Y і REE у мінералі, тобто причиною аморфного стану є високі концентрації усіх домішок, не лише радіоактивних. Високий вміст REE у цирконі з яструбецьких сієнітів і той факт, що кристалічний стан слабо відновлюється після прожарювання [17], дає змогу зробити висновок, що провідне значення для руйнування структури цього циркону мають надлишкові REE, а не опромінення. Попри те, що структурні характеристики циркону з великовисківських сієнітів, зокрема величина області когерентного розсіювання і параметр  $c$  елементарної комірки, майже збігаються з такими для циркону з яструбецьких [5], він містить набагато менше радіоактивних домішок. Отже різниця в параметрах між зазначеними цирконами мала би бути помітною. Дещо більша величина параметра  $a$  для кристалів циркону з великовисківських сієнітів призводить до думки, що недосконалість його структури могла бути спричинена підвищеним вмістом гідратованого кремнезему. Облямівки аморфного кремнезему зафіксовані довкола циркону і бритоліту, він виповнює радіальні тріщини довкола бритоліту, ймовірною є його наявність у внутрішніх тріщинах у цирконі [5].

Підвищений вміст оксидів радіоактивних елементів у цирконі з ЛППШ сієнітів супроводжує накопичення інших ізоморфних домішок, особливо Y і REE, а також Ca, Ti, Fe, F, P, S, H — усіх тих елементів, що входять до складу мінералів Zr-REE парагенезису. Діаграма показує існування кореляційного зв'язку між елементами-домішками, якщо їхній вміст не перевищує 4000 ppm Th + U і 40 000 ppm REE + Y (рис. 9). Таку саму кореляцію показують кристали з пегматитів і кімберлітів, хоча у них домішок на порядок менше. Оскільки останні прозорі, логічно припустити, що вміст 4000 ppm REE + Y ще не є критичним для структури циркону. Він стає таким, коли загальний вміст домішкових елементів перевищує 0,4 %. Із діаграми видно, що деякі значення вмісту Th, REE та Y у зовнішніх зонах циркону виходять далеко за межі кореляційного тренду. На нашу думку, це вказує на наявність у цирконі включень власних мінералів цих елементів. Включення ториту в цирконі неодноразово підтверджені, мінерали REE (монацит, аланіт, карбонати) діагностовані всередині включень бритоліту в цирконі [10].

Існує ще мало результатів високочутливих аналізів циркону, проте за наявними даними можна прогнозувати, що позитивна кореляція повинна існувати між Th + U і сумою всіх елементів-домішок Zr-REE парагенезису — REE, Y, Ca, Ti, Fe, F, P, S та H. Визначальними є фізичні умови, за яких мінерал захопив багато домішкових елементів взагалі, а не лише радіоактивних. Надмірне захоплення домішок мінералом могло відбутися, якщо він кристалізувався із крапель ліквацийного розплаву, збагаченого на формульні компоненти, однак з чималою часткою неформульних. У разі повільної кристалізації утворився би кристал головного мінералу і низка дрібніших фаз інших мінералів довкола або всередині. Щоб відбулася аморфізація крапель, мало відбутися швидке їхнє охолодження до температури солідуса, на кшталт загартування. Аналогічно утворенню вулканічного скла, з тією різницею, що загартування зазнали лише краплі тугоплавкого розплаву. Такий підхід дає змогу пояснити, чому облямівки більш низькотемпературного аланіту довкола бритоліту зазвичай анізотропні, тоді як викотемпературний бритоліт аморфний.

Мікрозондовий аналіз включень у цирконі з азівських сієнітів, які мали вигляд кристалів бритоліту і апатиту, показав, що захоплені були не мінерали, а фосфатно-силікатний розплав, збагачений на REE, карбонат-іон та інші компоненти [10]. Унаслідок кристалізації багатоконпонентного розплаву утворились мінерали — від бритоліту і апатиту до монациту, аланіту і бастнезиту, а також оксиди і гідроксиди Fe тощо. Ці мінерали не могли утворитися під дією метасоматичних зовнішніх флюїдів, як передбачалося для псевдоморфоз по бритоліту [18], оскільки кристалізація відбувалася всередині циркону, одного із найбільш герметичних мінералів.

Для азівських сієнітів існує вже достатньо фактів, які свідчать про те, що їхня кристалізація супроводжувалася каскадною ліквациєю вихідної магми [1, 13, 26]. Спочатку на фемічний і салічний, потім на сольовий і силікатний розплави. Одним із ранніх лікватів був рудоносний розплав, збагачений на Zr і REE, що відокремився від фемічного, чим і пояснюється тісний зв'язок мінералів цих елементів з мінералами Fe. Внаслідок подальшої ліквацийної і кристалізаційної диференціації утворилися кристали циркону з включеннями бритоліту,

бритоліт в асоціації з цирконом, бритоліт в аланітовій "сорочці" тощо [11]. Очевидно, що подібні процеси мали місце також під час кристалізації великовисківських і яструбецьких сієнітів.

**Висновки.** Такі факти, як форма метаміктних мінералів, їхній хімічний склад, характер внутрішніх і зовнішніх тріщин не дають підстав пов'язувати утворення метаміктних мінералів з опроміненням під дією радіоактивних домішок. Аморфний стан мінералів із ЛПШ сієнітів спричинений високим загальним вмістом "неформульних" компонентів, а не лише радіоактивних оксидів. На циркон з азівських і яструбецьких сієнітів найбільший вплив мали оксиди REE та Y, з великовисківських — домішка гідратованого кремнезему. Передбачається, що метаміктні мінерали утворилися із окремих крапель силікатного розплаву, збагаченого на Zr, REE, P, S та інші елементи, що

поступово відокремлювалися від магматичного розплаву внаслідок ліквідації. Багатокомпонентний склад лікватів на тлі швидкого охолодження до температури солідуса призвів до їхнього загартування. З таким припущенням узгоджується зональна будова багатьох аморфних утворень. Склоподібні утворення, хоча й наближалися за складом до конкретних мінеральних видів, через надмірність несумісних компонентів і низьку температуру зберегли до нині аморфний стан або слабо впорядковану структуру. Висновок, що кристалізація всередині ліквідаційної краплі відбувалася як ізохімічний процес, з мінімальною взаємодією із довкіллям, має важливе значення для хімічного U-Th-Pb датування циркону.

*Автори вдячні С.Г. Кривдіку за надані для дослідження зразки з яструбецьких і великовисківських сієнітів та Л.І. Кануниковій за допомогу в отриманні результатів електроннозондового аналізу.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, руды, комплексные критерии поисков, проблемы эксплуатации) / Е.М. Шерemet, В.С. Мельников, С.Н. Стрекозов, Н.А. Козар, Д.К. Возняк, А.А. Кульчицкая, С.Г. Кривдик, Б.В. Бородыня, Т.П. Волкова, Е.В. Седова, А.А. Омельченко, Ю.И. Николаев, Л.Д. Сетая, Н.Г. Агаркова, Е.Е. Гречановская, Н.В. Фоций, В.Н. Екатериненко. Донецк: Ноулидж, 2012. 374 с.
2. Акцессорные минералы Украинского щита / Отв. ред. Б.Ф. Мицкевич, Н.П. Щербак. Киев: Наук. думка, 1976. 259 с.
3. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Гостеоліздат, 1950. 956 с.
4. Вотяков С.Л., Шапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования / Под ред. Н.П. Юшкина. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2011. 340 с.
5. Герасимец І.М., Кульчицька Г.О., Гречановська О.Є. Особливості циркону з Великовисківського сієнітового масиву (Український щит). *Мінерал. журн.* 2018. 40, № 2. С. 17–26. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.02.017>
6. Гречановский А.Е., Брик А.Б., Урусов В.С., Радчук В.В., Шабалин Б.Г. Радиационная устойчивость циркона по данным компьютерного моделирования. *Мінерал. журн.* 2014. 36, № 1. С. 3–11.
7. Дубина О.В., Кривдік С.Г., Митрохин О.В., Соболев В.Б., Вишневський О.А., Гречановська О.Є. Рідкіснометалева мінералізація і генезис жильних лужних сієнітів Пенізевицького рудопрояву (Коростенський анортозит-рапаківігранітний плутон). *Мінерал. журн.* 2014. 36, № 1. С. 12–25.
8. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1990. 407 с.
9. Крочук В.М., Легкова Г.В., Галабурда Ю.А., ОРСА В.И., Усова Л.В. Кристаллогенезис циркона из сиєнітов Корсунь-Новомиргородского плутона (Украинский щит). *Мінерал. журн.* 1989. 11, № 6. С. 18–29.
10. Кульчицкая А.А., Герасимец І.М., Кануникова Л.И. Генетическое значение неоднородных включений бритолита и апатита в цирконе Азовского месторождения. *Тез. XVIII Всерос. конф. по термобарогеохимии (Москва, 24–28 сент. 2018 г.)*. М.: Мінерал. музей ім. А.Е. Ферсмана РАН, 2018. С. 69–71.
11. Кульчицька Г.О., Герасимец І.М. Зональні кристали бритоліту: метасоматоз чи кристалізація? *Вісник Київ. нац. ун-ту ім. Т. Шевченка*. 2016. № 4 (75). С. 35–39. doi: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.75.05>
12. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И., Галий С.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Защина Б.В., Иванова И.В., Квасница В.Н., Кульчицкая А.А., Куц В.П., Мельников В.С., Павлишин В.И., Туркевич Г.И. Минералогия Приазовья. Киев: Наук. думка, 1981. 432 с.
13. Левашова Е.В., Возняк Д.К., Скублов С.Г., Кульчицкая А.А., Мельник А.Е. Два типа расплавных включений в цирконе из Азовского Zr-REE месторождения (Украинский щит). *Материалы XVII Всерос. конф. по термобарогеохимии (ГИН СО РАН, 12–17 сент. 2016 г.)*. Улан-Удэ: Изд-во Бурятск. науч. центра СО РАН, 2016. С. 90–92.

14. Левашова Е.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Ли С.-Х., Петров Д.А., Кривдик С.Г., Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Тюленева Н.В., Алексеев В.И. Новые данные о геохимии циркона и возрасте (U-Pb, SHRIMP II) Ястребецкого Zr-REE месторождения (Украинский щит). *Геохимия*. 2015. № 6. С. 568—576. doi: <http://doi.org/10.7868/S0016752515060060>
15. Легкова Г.В. Закономерности зміни складу мінералів з докембрійських порід Українського щита: автореф. дис. д-ра геол. наук. Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутв. ім. М.П. Семененка НАН України. Київ, 2006. 31 с.
16. Лупашко Т., Ильченко К., Гречановська О., Возняк Д., Кривдик С., Кульчицька Г. Кристаллохімічні особливості циркону з сіенітів розшарованих інтрузій Азовського Zr, REE та Y родовищ. *Мінерал. зб.* 2012. № 62. вип. 2. С. 158—172.
17. 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. *Мінерал. журн.* 2014. **36**, № 4. С. 20—38.
18. Мельников В.С., Гречановская Е.Е. Псевдоморфное замещение бритолита Азовского цирконий-редкоземельного месторождения: роль метамиктности и метасоматоза. *Мінерал. журн.* 2010. **32**, № 3. С. 11—21.
19. Скублов С.Г., Ли С.-Х. Аномальная геохимия циркона из Ястребецкого редкометалльного месторождения (SIMS- и TOF-исследование). *Зап. Горного института*. 2016. **222**. С. 798—802. doi: <https://doi.org/10.18454/RMI.2016.6.798>
20. Федоришин Ю., Наумко І., Несторович Н., Яковенко М., Тріска Н. Природа мигдалеподібних утворень у базальтах Волині (онтогенічний аспект). *Мінерал. зб.* 2012. № 62, вип. 1. С. 63—82.
21. Цымбал С.Н., Кременецкий А.А., Соболев В.Б., Цымбал Ю.С. Минералы циркония из кимберлитов Новоласпинских трубки и дайки (юго-восток Украинского щита). *Мінерал. журн.* 2011. **33**, № 1. С. 41—62.
22. Шумлянський Л.В., Загнітко В.М. Ізотопний вік, геохімічні та мінералогічні особливості пегматитів в анортозитах Володарськ-Волинського масиву, Коростенський плутон. *Мінерал. журн.* 2011. **33**, № 1. С. 15—29.
23. Ewing R.C., Meldrum A., Wang LuMin, Weber W.J., Corrales L. René. Radiation Effects in Zircon. *Revs Miner. and Geochem.* 2003. **53**. P. 387—425. doi: <https://doi.org/10.2113/0530387>
24. Levashova E.V., Skublov S.G., Li X.H., Krivdik S.G., Voznyak D.K., Kulchitskaya A.A., Alekseev V.I. Zircon Geochemistry and U-Pb Age at Rare Metal Deposits of Syenite in the Ukrainian Shield. *Geology of Ore Deposits*. 2016. **58**, № 3. P. 239—262. doi: <https://doi.org/10.1134/S1075701516030065>
25. Ríos S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage. *J. Phys. Condens. Matter*. 2000. **12**, No. 11. P. 2401—2412. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/11/306>
26. Voznyak D., Kulchytska G., Vyshnevskiy O., Ostapenko S. Sing of Magma Liquefaction in Mineral of the Azov Zr-REE Deposit (Ukrainian Shield). Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry: *Sci. conf. dedicated to the Memory of J.A. Morozewicz (Kyiv, 19—21 Sept., 2010)*, M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine. Kyiv, 2010. P. 67—68.

Надійшла 09.01.2019

## REFERENCES

1. Sheremet, E.M., Melnikov, V.S., Strekozov, S.N., Kozar, N.A., Voznyak, D.K., Kulchytska, G.O., Kryvdik, S.G., Borodynya, B.V., Volkova, T.P., Sedova, E.V., Omelchenko, A.A., Nikolaev, I.Yu., Setaya, L.D., Agarkova, N.G., Grechanovskaya, E.E., Foshchii, N.V. and Ekaterinenko, V.N. (2012), *The Azov rare-earth deposit of the Azov Sea region megablock of Ukrainian Shield (geology, mineralogy, geochemistry, genesis, ores, integrated exploration criteria, problems of exploitation)*, Noulidzh press, Donetsk, UA, 374 p.
2. Mitskevich, B.F. and Shcherbak, N.P. (eds) (1976), *Aktsessornye mineraly Ukrainського shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 259 p.
3. Betekhtin, A.G. (1950), *Mineralogia*, Gosgeolizdat, Moscow, RU, 956 p.
4. Votyakov, S.L., Shchapova, Yu.V. and Khiller, V.V. (2011), *Crystal chemistry and physics of radiation and thermal effects in some U-Th-bearing minerals as a basis for the chemical microprobe age dating*, Inst. of Geol. and Geochem. UrB RAS, Ekaterinburg, RU, 340 p.
5. Gerasimets, I.M., Kulchytska, H.O. and Grechanovskaya, O.Ye. (2018), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 40, No. 2, Kyiv, UA, pp. 17-26. doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.02.017>
6. Grechanovsky, A.E., Brik, A.B., Urusov, V.S., Eremin, N.N., Radchuk, V.V. and Shabalin, B.G. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 1, Kyiv, UA, pp. 3-11.
7. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G., Mitrokhin, O.V., Sobolev, V.B., Vysnevskyy, O.A. and Grechanovskaya, O.Ye. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 1, Kyiv, UA, pp. 12-25.
8. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrologija shchelochnyh porod Ukrainського shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
9. Krochuk, V.M., Legkova, G.V., Galaburda, Yu.A., Orsa, V.I. and Usova, L.V. (1989), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 11, No. 6, Kyiv, UA, pp. 18-29.
10. Kulchytska, H.O., Gerasimets, I.M. and Kanunikova, L.I. (2018), *Tezisy XVIII Vseros. konf. po termobarogeokhimiі, 24-28 Sept., 2018*, Fersman Mineral. Museum, Moscow, RU, pp. 69-71.
11. Kulchytska, H.O. and Gerasimets, I.M. (2016), *Visnyk of T. Shevchenko Nat. Univ., Geology*, Vol. 4 (75), Kyiv, UA, pp. 35-39. doi: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.75.05>

12. Lazarenko, E.K., Lavrinenko, L.F., Buchinskaya, N.I., Galiy, S.A., Voznyak, D.K., Galaburda, Yu.A., Zatsiha, B.V., Ivanova, A.V., Kvasnytsya, V.M., Kulchytska, H.O., Kuts, V.P., Melnikov, V.S., Pavlyshyn, V.I. and Turkevich, G.I. (1981), *Mineralogy of Azov region*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 432 p.
13. Levashova, E.V., Voznyak, D.K., Skublov, S.G., Kulchytska, H.O. and Melnik, A.E. (2016), *Materials of the XVII All-Russian Conf. on thermobarogeochemistry, Sept. 12-17, 2016*, Ulan-Ude, GIN SB RAS, Buryatsky Publ. House Sci. Center of the SB RAS, Ulan-Ude, RU, pp. 90-92.
14. Levashova, E.V., Skublov, S.G., Marin, Yu.B., Li, S.-H., Petrov, D.A., Kryvdik, S.G., Lupashko, T.N., Ilchenko, E.A., Tyuleneva, N.V. and Alekseev, V.I. (2015), *Geochemistry Intern.*, Vol. 53, No. 6, RU, pp. 568-576. doi: <http://doi.org/10.7868/S0016752515060060>
15. Legkova, G.V. (2006), *The law-governed changes in composition of minerals from Pre-Cambrian rocks of the Ukrainian Shield*, Abstr. of Dr. geol. sci. dis., Kyiv, UA, 31 p.
16. Lupashko, T., Ilchenko, E., Grechanovska, O., Voznyak, D., Kryvdik, S. and Kulchytska, H. (2012), *Mineralogical Review*, No. 62, Is. 2, Lviv, UA, pp. 158-172.
17. Lupashko, T.N., Ilchenko, E.A., Kryvdik, S.G., Levashova, E.V. and Skublov, S.G. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 4, Kyiv, UA, pp. 20-38.
18. Melnikov, V.S. and Grechanovskaya, E.E. (2010), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 32, No. 3, Kyiv, UA, pp. 11-21.
19. Skublov, S.G. and Li, X.-H. (2016), *J. Mining Institute*, Vol. 222, St.-Petersburg, RU, pp. 798-802. doi: <https://doi.org/10.18454/PMI.2016.6.798>
20. Fedoryshyn, Yu., Naumko, I., Nesterovych, N., Yakovenko, M. and Triska, N. (2012), *Mineral. Review*, No. 62, Iss. 1, Lviv, UA, pp. 63-82.
21. Tsymbal, S.N., Kremenetsky, A.A., Sobolev, V.B. and Tsymbal, Yu.S. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 33, No. 1, Kyiv, UA, pp. 41-62.
22. Shumlyansky, L.V. and Zagnitko, V.M. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 33, No. 1, Kyiv, UA, pp. 15-29.
23. Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, LuMin, Weber, W.J. and Corrales, L. René (2003), *Revs Miner. and Geochem.*, Vol. 53, Iss. 1, pp. 387-425. doi: <https://doi.org/10.2113/0530387>
24. Levashova, E.V., Skublov, S.G., Li, X.-H., Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Kulchytska, H.O. and Alekseev, V.I. (2016), *Geology of Ore Deposits*, Vol. 58, No. 3, pp. 239-262. doi: <https://doi.org/10.1134/S1075701516030065>
25. Rios, S., Salje, E.K.H., Zhang, M. and Ewing, R.C. (2000), *J. Phys: Condens. Matter.*, Vol. 12, No. 11, pp. 2401-2412. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/11/306>
26. Voznyak, D., Kulchytska, H., Vyshnevskiy, O. and Ostapenko, S. (2010), *Abstr. volume Sci. conf., dedicated the memory of J.A. Morozewicz, 19-21 Sept., 2010*, M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine, Kyiv, UA, pp. 67-68.

Received 09.01.2019

*И.Н. Герасимец, А.А. Кульчицкая, В.Н. Бельский*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеново НАН Украины  
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: Herasimets@i.ua

#### МЕТАМИКТНЫЕ МИНЕРАЛЫ ИЗ ЩЕЛОЧНОПОЛЕВОШПАТОВЫХ СИЕНИТОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА

На Украинском щите известны три массива щелочнополевошпатовых (ЩПШ) сиенитов с Zr-REE минерализацией — Азовский, Ястребецкий и Великовысковский. Главные рудные минералы сиенитов (бритолит, алланит, чевкинит и циркон) представлены в основном метамиктными или полуметамиктными разновидностями. *Цель работы* — установить, насколько генезис метамиктных минералов в щелочнополевошпатовых сиенитах согласуется с гипотезой, что аморфное состояние вещества вызвано радиоактивным облучением. Выполнен сравнительный анализ формы метамиктных и кристаллических разновидностей, каемок вокруг метамиктных минералов, образованных внешних и внутренних трещин, содержание U, Th, REE, Y и других примесей. Результаты исследования не дают оснований связывать аморфизацию редкометалльных минералов сиенитов с облучением под действием радиоактивных примесей. Аморфизация минералов из ЩПШ сиенитов вызвана повышенным общим содержанием "неформульных" компонентов, а не только оксидов радиоактивных элементов. Предполагается, что метамиктные минералы образовались из отдельных капель силикатного расплава, обогащенного Zr, REE, P, S и другими элементами, постепенно отделившимися от магматического расплава в ходе ликвации. Многокомпонентный состав ликватов на фоне быстрого охлаждения до температуры солидуса привел к их закалке. Образовавшиеся стекловидные минералы, хотя и приближались по составу к конкретным минеральным видам, однако на фоне низкой температуры из-за избыточности несовместимых компонентов сохранили неупорядоченную структуру.

*Ключевые слова:* чевкинит, бритолит, алланит, Азовский шток, Ястребецкий шток, Великовысковский массив.

*I.M. Gerasimets, H.O. Kulchytska, V.M. Belskyi*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy  
and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142  
E-mail: Herasimets@i.ua

**METAMICT MINERALS FROM THE ALKALINE  
FELDSPAR SYENITES, THE UKRAINIAN SHIELD**

On the Ukrainian Shield there are three alkaline feldspar syenite massifs with *Zr-REE* mineralization. These are the Azov, Yastrebitsky and Velyka Vyska massifs. The main ore minerals of syenites (britholite, allanite, chevkinite and zircon) are mainly metamict or semi-metamict varieties. The aim of the article was to investigate how the genesis of metamict minerals in alkaline feldspar syenites agrees with the hypothesis that the amorphous state of matter is caused by radioactive irradiation. A comparative analysis the shape of metamict and crystalline varieties, rims around metamict minerals, formed external and internal cracks, the U, Th, *REE*, Y content and other impurities has been made. Research results do not give grounds to associate the amorphization of rare-metal minerals of syenites with irradiation under the influence of radioactive impurities. Amorphization of minerals from alkaline feldspar syenites was caused by increased general content "non-formular" components and not only radioactive elements oxides. For minerals from the Azov and Yastrebitsky syenites *REE* and Y oxides had the greatest influence and for Velyka Vyska syenites it is hydrated silica. It is assumed that metamict minerals were formed from individual droplets of a silicate melt enriched on Zr, *REE*, P, C and other elements that were gradually separated from the magmatic melt as a result of liquation. The multicomponent composition of liquates on the background of rapid cooling to solidus temperature led to their hardening. Formed vitreous minerals though approached in composition to specific mineral species on the background of low temperature due to the redundancy of incompatible components retained disordered structure.

*Keywords:* chevkinite, britholite, allanite, Azov stock, Yastrebitsky stock, Velyka Vyska massif.