

УДК 549.552.331(477)

С.Г. Кривдік¹, В.В. Шаригін^{2,3}, Ю.А. Амашукелі⁴, О.В. Дубина¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net

² Федеральна державна бюджетна установа науки
"Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН"
630090, м. Новосибірськ, Росія, пр. Акад. Коптюга, 3

³ Новосибірський державний університет
630090, м. Новосибірськ, Росія, вул. Пирогова, 2
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

⁴ ДНВП "Геоінформ України"
03680, м. Київ, Україна, вул. Ежена Потьє, 16

ЕВОЛЮЦІЯ ХІМІЗМУ ФЕМІЧНИХ МІНЕРАЛІВ В ОКТЯБРЬСЬКОМУ МАСИВІ ЛУЖНИХ ПОРІД (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

Октябрьський масив у Приазов'ї характеризується високою залізистістю фемічних мінералів у всіх типах лужних порід, а також направленою зміною їхнього хімізму. Від лужних сієнітів і сієніт-пуласкітів через тарамітові фойяїти і до маріуполітів, егіринових мікрофойяїтів та агпаїтових фонолітів зростає лужність піроксенів та амфіболів, у біотитах збільшується вміст мангану, інколи цинку аж до кристалізації Zn-Mn-силікатів (хендриксит, Zn-куплетський, Mn-евдіаліт). В егіринових мікрофойяїтах виявлено високоманганові (до 14 % MnO) і збагачені цинком (до 3,5 % ZnO) біотити та мангановий (до 8,2 % MnO) феро-феритараміт, а в агпаїтових фонолітах, окрім раніше відомих Zn-куплетського та хендрикситу, — майже чисто мангановий перотит (*perraultite*) (29,7 % MnO і 1,8 — ZnO).

Ключові слова: Октябрьський масив, лужні породи, Mn-біотит, Mn-тараміт, перотит.

Вступ. Октябрьський масив досить добре вивчений мінералогічно, його мінерали описано в численних статтях та кількох монографіях [1, 6, 10, 12, 18, 19, 22]. За останні роки завдяки переважно мікрозондовим дослідженням в цьому масиві виявлено і діагностовано нові для України мінерали (евдіаліт, катаплеїт, хендриксит) або повторені одні з перших знахідок у світі деяких мінералів та їхніх різновидів (такі, як Zn-куплетський, хендриксит) [17]. Крім того, у результаті мікрозондових досліджень В.В. Шаригіним виявлено низку раніше невідомих мінералів Y, Zr, Nb, Ti, частина з яких потребує подальшого вивчення.

Більшість дослідників [1, 2, 5, 6, 10] вважає, що Октябрьський масив є поліфазною інтрузією

з такою послідовністю вкорінення порід (від ранніх до пізніх): розшарована серія габро — піроксеніти — перидотити, лужні сієніти та пуласкіти (нефелінвмісні сієніти), тарамітові фойяїти, маріуполіти, егіринові мікрофойяїти та агпаїтові фоноліти. Проте практично всі лужні породи супроводжуються жильними (дайковими) і пегматоїдними різновидами, послідовність формування яких не завжди можна остаточно з'ясувати. Плутонічні породи складають власне Октябрьський масив, тоді як жильні та дайкові їхні аналоги розташовуються як серед плутонічних порід, так і залягають серед навколишніх (вмісних) гранітоїдів. Інколи такі дайкові породи віддалені від масиву на 5—10 км.

Аналізуючи результати попередніх і виконаних останнім часом мінералогічних досліджень лужних порід Октябрьського масиву, ми дійшли висновку, що в процесі формування (еволюції)

Октябрського масиву фемічні мінерали (піроксени, амфіболи, слюди) у кожній наступній інтрузивній фазі лужних порід набувають вищої лужності та збагачуються Mn і Zn, а в кінцевих диференціатах (агпаїтових фонолітах) можуть викристалізуватися силікати (а також оксиди), в яких Mn значно переважає над Fe (або і повністю заміщує останній), а в деяких з них $Zn > Mn$, Fe (хендриксит).

У цій статті розглянуто фемічні мінерали лужних порід (без габро та похідних від них піроксенітів і перидотитів).

Майже всі попередні дослідники наводили тільки хімічні аналізи фемічних мінералів із лужних порід Октябрського масиву, в яких відмічався лише підвищений (до 1,2 % MnO) вміст мангану [1, 6] і лише в роботі Й. Морозевича [22] і роботі [19] вказано на високий та підвищений вміст MnO в біотиті (лепідомелані) та магнетиті з маріуполітів (до 5,7 і 2,2 % MnO відповідно).

Практично всі мінерали із порід Октябрського масиву, описані у роботах попередніх

дослідників [1, 6, 22], було проаналізовано класичним хімічним методом. Як виняток, було виконано кілька мікрозондових аналізів олівінів з лужних сієнітів [10].

Останнім часом було виконано мікрозондові дослідження мінералів з дайкових агпаїтових фонолітів (балка Кам'яна) та егіринових мікрофойїтів (балка Тунікова). Для порівняння досліджено лужні метасоматити з Дмитрівського і Хлібодарівського кар'єрів, а також басейну р. Кальміус. Генетичний зв'язок цих метасоматитів з Октябрським масивом не з'ясований, а в Хлібодарівському кар'єрі вони проявляються як екзоконтактові метасоматити карбонатитових жил. Один з авторів цієї статті (С.Г. Кривдік) вважає, що ці метасоматити не мають прямого зв'язку з Октябрським масивом і є фенітами, пов'язаними з карбонатитами. У цих породах було виявлено, крім раніше відкритих (Zn-куплетськіт, Mn-евдіаліт, Накатапліт, хендриксит тощо) [16, 17] такі багаті марганцем і цинком силікати, як Mn-біотит

Таблиця 1. Каталог наявних результатів мікрозондового аналізу фемічних мінералів із лужних порід Октябрського масиву

Table 1. The catalogue of microprobe analyses of femic minerals in alkaline rocks of Oktyabrsky massif

Порода / Rock	Фоноліти / Phonolites								
	Окт-2	Окт-4	Окт-5	Окт-8	Окт-9	Окт-10	Окт-12	Окт-13	Окт-14
Куплетськіт / Kupletskite	+	+		+	+	+	+		
Хендриксит / Hendricksite					+	+	+		
Катапліт / Catapleite	+		+						
Егірин / Aegirine		+	+		+		+	+	
Серандит / Serandite					+			+	+
Mn-біотит / Mn-biotite							+		
Mn-феро-феритараміт / Mn-ferro-ferritaramite									

Порода / Rock	Фоноліти / Phonolites			Мікрофойїти / Microfoyaite	Aeg-Hed-Amph фойїт / Aeg-Hed-Amph foyaite
	Окт-15	Окт-18	Окт-19	Ок-88-6/1	BT-4
Куплетськіт / Kupletskite		+			
Хендриксит / Hendricksite		+			
Катапліт / Catapleite		+	+		
Егірин / Aegirine		+		+	+
Серандит / Serandite					
Mn-біотит / Mn-biotite				+	+
Mn-феро-феритараміт / Mn-ferro-ferritaramite					+

Примітка. Хімічний склад піроксенів, амфіболів і слюд показано на діаграмах.

Note. The chemical composition of pyroxenes, amphiboles and micas are given on diagrams.

(до 14 % MnO), збагачений цинком (до 3,5 % ZnO), та Mn-феро-феритараміт (до 8,2 % MnO), а також майже чисто мангановий перотит (29,7 % MnO і 1,8 — ZnO) (табл. 1). Останній виявлено тільки в агпайтових фонолітах, а власне Fe-Mn-перотит (19,2 % MnO і 12,1 — FeO) було описано в альбітитах с. Дмитрівка [13]. Перотит, як відомо, належить до складних лужних силікатів ($(Na + K)/Al > 1$) з високим вмістом Ti, Ba, (Mn, Fe).

Зразки та методи їх дослідження. Автори зібрали колекцію усіх різновидів лужних порід Октябрського масиву (плутонічних, дайкових і пегматоїдних): сієнітів, пуласкітів, тарамітових фойяїтів, егіринових і біотит-егіринових мікрофойяїтів, маріуполітів, агпайтових фонолітів. Зразки відбирали як з корінних відслонень, так і з керну бурових свердловин. Пуласкіти і деякі різновиди сієнітів (олівінових) розкрито лише буровими свердловинами, а більшість інших порід мають природні відслонення. На даний час проаналізовано за допомогою хімічного і мікрозондового методів практично всі фемічні мінерали лужних порід Октябрського масиву. Переважну більшість опублікованих попередниками результатів аналізів мінералів було виконано традиційними хімічними методами. Для хімічного аналізу виділяли монофракції мінералів, а мікрозондові аналізи виконували з полірованих аншліфів і, меншою мірою, рідкісних мінералів — у препаратах на основі епоксидної смоли. Особливості хімізму цих мінералів показано на наведених нижче діаграмах (рис. 1—3). Мікрозондові аналізи, результати яких використані у цій статті, виконані В.В. Шаригінім у Лабораторії рентгеноспектральних методів аналізу Інституту геології і мінералогії ім. В.С. Соболева (ІГМ) СВ РАН, Новосибірськ. Проаналізовано мінерали з таких слабо вивчених порід, як агпайтові фоноліти, дайкові егіринові мікрофойяїти та середньозернистий егірингенденбергіт-амфіболовий фойяїт.

Якісна ідентифікація мінералів основної маси фонолітів Октябрського масиву проводилась по енергодисперсійних спектрах і картах розподілу в характеристичному випромінюванні елементів на мікроаналізаторі Jeol JXA-8100 і сканувальному мікроскопі TESCAN MIRA 3MLU (20—25 нА і 20 кВ, час аналізу кожного елемента 10 с). Для аналізу відбирали зерна розміром понад 10 мкм (розмір пучка зонда 2 мкм). Частковий аналіз Mn-феро-феритараміту виконаний на мікрозонді JXA-65

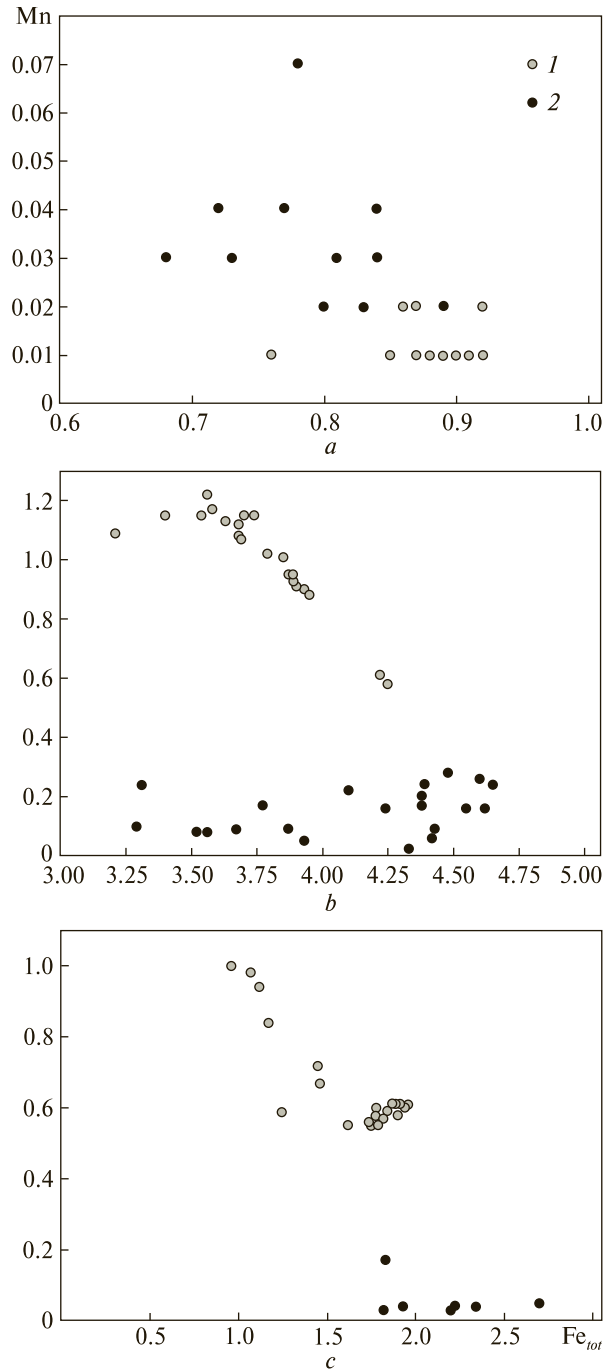


Рис. 1. Співвідношення катіонів Mn^{2+} і Fe_{tot} ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) у кристалохімічних формулах: a — піроксенів, b — амфіболів та c — слюд в лужних породах Октябрського масиву. 1 — дані щодо егіринів, Mn-феро-феритарамітів і Mn-слюд, що наводяться вперше; 2 — раніше опубліковані аналізи мінералів [1, 6, 10, 22]

Fig. 1. Correlation Mn^{2+} and Fe_{tot} ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) cations in the crystal-chemical formulas: a — pyroxenes, b — amphiboles, c — micas in the alkaline rocks of the Oktyabrsky massif. 1 — Mn-ferro-ferritaramite and Mn-biotite analyses are first presented, and pyroxenes by published data; 2 — previously published analyses of minerals [1, 6, 10, 22]

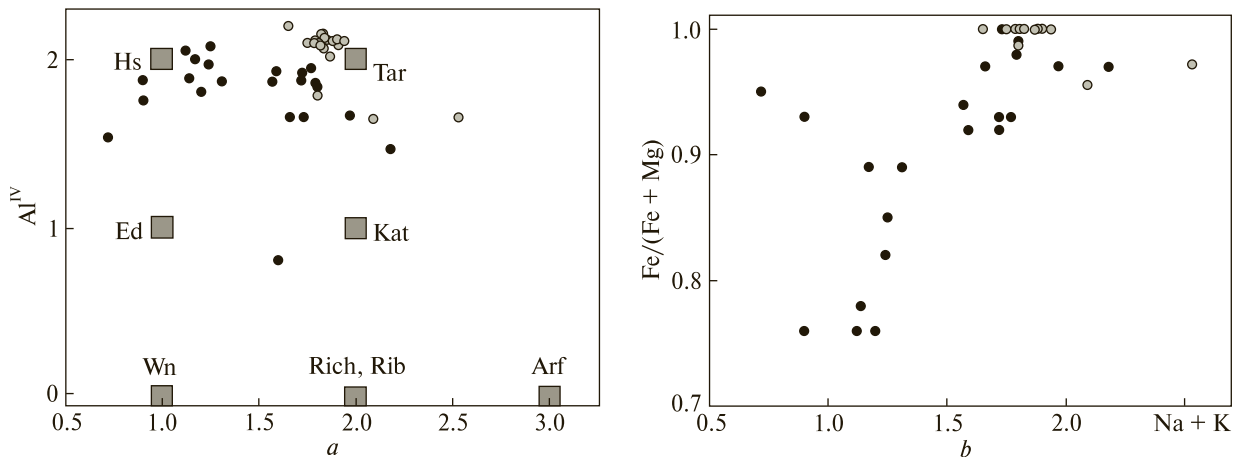


Рис. 2. Діаграми $(Na + K) - Al^{IV}$ і $(Na + K) - Fe/(Fe + Mg)$ для амфіболів з лужних порід Октябрського масиву (Al, Na, K дані у ф. о.). Умовні позначення як на рис. 1. Arf — арфведсоніт, Ed — еденіт, Hs — гастингсит, Kat — катофорит, Rib — рибекіт, Rich — рихтерит, Tar — тараміт, Wn — вінчит

Fig. 2. Diagrams of $(Na + K) - Al^{IV}$ and $(Na + K) - Fe/(Fe + Mg)$ (in atoms per formula units) for amphiboles from alkaline rocks of the Oktyabrsky massif. The symbols see Fig. 1. Arf — arfvedsonite, Ed — edenite, Hs — hastingsite, Kat — katophorite, Rib — riebeckite, Rich — richterite, Tar — taramite, Wn — winchite

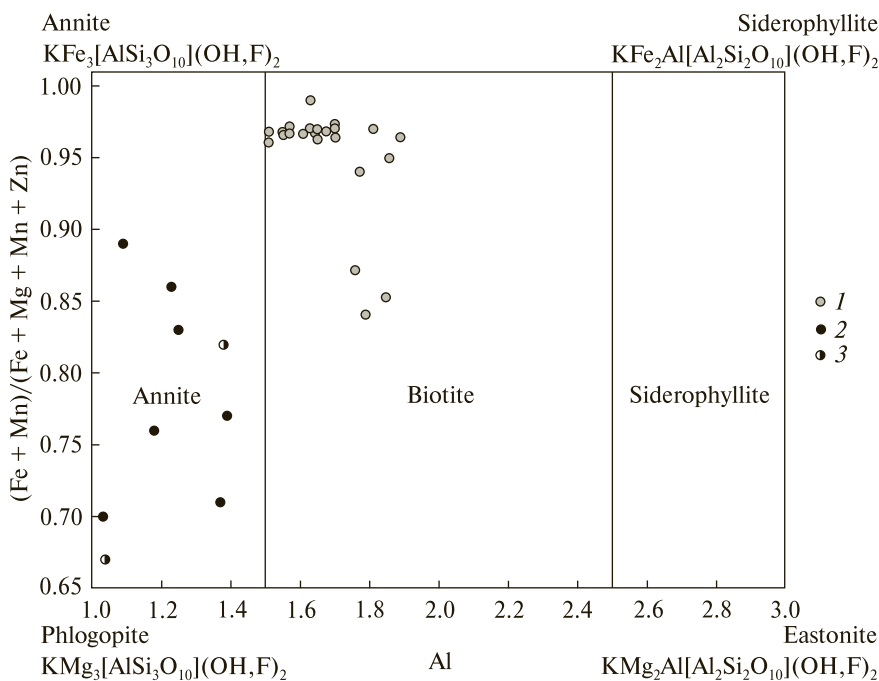


Рис. 3. Класифікаційна діаграма Fe-слюди із лужних порід Октябрського масиву. Діаграма побудована за [4] з урахуванням змін кристалохімічних формул істоніту і сидерофіліту [23]. Умовні позначення як і на рис. 1; 3 — включення слюди в цирконі із маріуполіту [19]

Fig. 3. Classification diagram of Fe-rich micas from alkaline rocks of Oktyabrsky massif. Diagram is constructed by [4] with a glance of crystalline formula changes of eastonite and siderophyllite [23]. The symbols as on Fig. 1; 3 — mica inclusions in zircon of mariupolite [19]

в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України (20—25 нА і 15—25 кВ, аналітик І.М. Бондаренко). H_2O в серандіті визначено іонно-зондовим методом (SIMS).

Еволюція хімізму фемічних мінералів. Найбільшу увагу приділено амфіболам та біотитам, коротко охарактеризовані піроксен, олівін, перотит та згадано для порівняння раніше описані Zn-куплетський та хендріксит. Опис фемічних мінералів подано відповідно до поряд-

ку їх спостереженої або гаданої послідовності кристалізації. Петро- та геохімічні особливості останніх розглянуто раніше [2, 10].

Олівін є характерним мінералом сублужних габро, піроксенітів та верлітів Октябрського масиву, які розглядалися раніше [10, 11]. У власне лужних породах цього масиву, про мінерали яких йдеться в цій статті, олівін є досить рідкісним мінералом і спостерігався тільки в лужних сієнітах в асоціації з натрійвмісним салітом (1,6 мас. % Na_2O), що еквівалентно 11 %

егіринового міналу, і біотитом [10]. Цей олівін проаналізовано мікрозондовим методом [10]. Відмітимо, що олівін у лужних і сублужних сієнітах Українського щита (УЩ) наявний (не завжди) тільки в тих масивах порід, в яких наявні габроїди (Октябрьський, Малотерсянський, Південнокальчицький) або припустимий генетичний зв'язок з ними (так звана габро-сієнітова формація, до якої ми відносимо також Великовисківський масив фаяліт-геденбергітових сієнітів). У сієнітах лужно-ультраосновної формації УЩ олівін не був виявлений і він, очевидно, в цих породах не кристалізується, хоча наявний у більш меланократових ійоліт-мельтейгітах та карбонатитах Чернігівського масиву [10]. Відмітимо ще, що залізистий олівін характерний і для так званих авгітових сієнітів Лімаусацького масиву аґпайтових фельдшпатоїдних сієнітів, вихідний розплав якого, на думку деяких дослідників [7], мав лужнобазальтовий склад.

Олівін у лужних сієнітах Октябрьського масиву, за даними мікрозондового дослідження, представлений збагаченням манганом (до 4,5 % MnO) фаялітом ($Fe_{87-89}Mg_{5-7}Mn_{6,0-6,4}$). Олівін із сієнітів Октябрьського масиву за умов однакової або близької залізистості виявився більшою мірою збагаченням манганом, ніж однойменний мінерал лужних порід інших названих вище масивів УЩ, включаючи навіть ті, що входять до габро-сієнітової формації. Отже, починаючи з кристалізації олівину в лужних сієнітах (найбільш ранніх серед лужних порід) вже проявляється "мангановий" тренд еволюції Октябрьського масиву.

Піроксени досліджуваного масиву, як це властиво лужним породам габро-сієнітової формації, належать до високозалізистих членів серії геденбергіт (феросаліт) — егірин. При цьому спостерігається деякий розрив у кристалізації цієї серії піроксенів. Феросаліти з незначним вмістом егіринового міналу (близько 10 %) та егірин-геденбергіти (до 19 %) характерні для лужних сієнітів і пуласкітів (нефелінвмісних сієнітів), в егірин-геденбергітах із жильних сієнітів інколи вміст егіринового міналу досягає 50 %, тоді як в маріуполітах і егіринових мікрофойяїтах піроксени представлені переважно егірином. Відзначимо, що в бекелітовому маріуполіті (за Й. Морозевичем [22]) піроксен має дещо понижений вміст (близько 60 %) егіринового міналу, що значно менше, ніж у піроксенах з більшості маріуполітів та

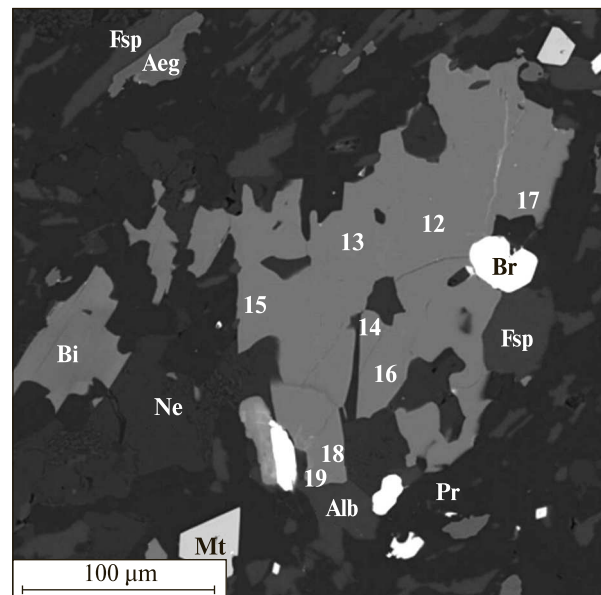
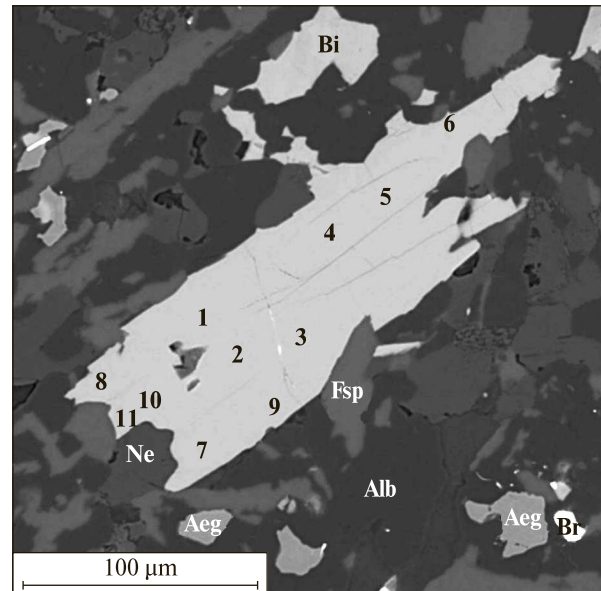


Рис. 4. Форма виділень двох крупніших зерен Mn-феро-феритараміту з мікрофойяїту (зр. ВТ-4а) (у відбитих променях) та точки мікрозондового аналізу (номери точок відповідають порядковому номеру аналізу у табл. 1). Aeg — егірин, Alb — альбіт, Bi — біотит, Br — фторбритоліт, Fsp — калішпат, Mt — магнетит, Ne — нефелін, Pr — мінерал групи пірохлору

Fig. 4. BSE images of two grains of Mn-ferro-ferritaramite from microfoyaite (sm. VT-4a) and numbers of microprobe spots (numbers see Table 1). Aeg — aegirine, Alb — albite, Ne — nepheline, Bi — biotite, Br — fluorbritholite, Fsp — K-feldspar, Mt — magnetite, Pr — pyrochlore group mineral

егіринових мікрофойяїтів. Варто звернути увагу на те, що для цього маріуполіту притаманний магнетит (тобто менш окиснене залізо, ніж у найбільш поширених егіринових маріуполітах). Принагідно зауважимо, що в магне-

титовому маріуполіті, який розкрито розчисткою на подвір'ї ферми с. Лазарівка, піроксени та інші фемічні мінерали практично відсутні (за винятком дрібних поодиноких лусочок біотиту). Тобто для магнетитових маріуполітів піроксен може бути відсутнім або характеризується пониженим вмістом егіринового міналу (як це має місце в бакелітовому маріуполіті).

Водночас у досить поширених тарамітових фойяїтах, які утворюють підковоподібне інтрузивне тіло в південній, західній і східній частинах масиву, піроксен (геденбергіт із незначним вмістом егіринового міналу) має підпорядковане значення, частіше відсутній або спостерігається як окремі зерна або релікти в тараміті, інколи утворює по краях останнього мірмекітоподібні вrostки. Хімічний склад цих

піроксенів наведено в роботах [6, 10, 22]. Складається враження, що така переривчаста кристалізація лужних піроксенів узгоджується з відомими експериментальними даними [20], згідно з якими в лужному середовищі можуть кристалізуватися суттєво діопсидові та егіринові різновиди клінопіроксенів, а замість проміжних різновидів — лужні амфіболи (в даному випадку тараміти або катофорити). Подібна картина співвідношення піроксенів та амфіболів проявляється, наприклад, у розшарованій серії Яструбецького сієнітового масиву, де піроксени представлені переважно геденбергітом та егірином за підпорядкованої ролі егірин-геденбергітів [10]. Проте ця закономірність не завжди витримується: в Октябрському масиві інколи трапляються жильні фойяїти з егірин-геденбергітом та катофоритом.

Таблиця 2. Хімічний склад егірину і серандиту із фонолітів та мікрофойяїтів Октябрського масиву, мас. %

Table 2. Chemical composition of aegirine and serandite from phonolites and microfoyaïtes of the Oktyabrsky massif, wt. %

Номер з/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Мінерал	<i>Егірин / Aegirine</i>													
SiO ₂	53,34	53,2	53,06	53,09	53,3	53,36	52,67	53,25	52,94	52,82	51,07	52,63	52,88	52,18
TiO ₂	0,06	0,14	0,11	0,09	0,04	0,1	0,12	0,08	0,12	—	—	—	0,17	—
ZrO ₂	0,08	0,14	0,37	0,71	—	0,22	0,26	0,18	0,22	—	0,54	0,58	0,85	0,91
Al ₂ O ₃	1,88	2,27	2,2	1,87	2,21	2,6	1,82	1,82	3,16	2,32	3,00	2,57	2,48	2,00
FeO	27,6	27,21	27,03	27,41	27,44	27,53	27,57	27,1	26,93	27,02	26,54	26,81	25,87	27,15
MnO	0,3	0,6	0,57	0,36	0,21	0,44	0,44	0,31	0,36	1,11	0,87	0,66	1,46	1,30
ZnO	0,02	0,07	0,16	0,16	0,09	0,07	0,07	0,13	0,09	—	—	—	—	—
MgO	0,12	0,14	0,24	0,11	0,17	0,13	0,12	0,15	0,14	—	—	—	—	0,17
CaO	1,18	1,06	1,17	0,88	0,76	0,77	1,04	0,97	0,69	1,94	1,41	1,69	1,69	2,10
Na ₂ O	12,55	12,64	12,61	12,53	12,74	12,64	12,11	12,04	12,9	12,44	12,68	12,66	12,94	12,58
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	97,13	97,46	97,52	97,22	96,96	97,86	96,24	96,05	97,53	97,65	96,11	97,6	98,34	98,39
	<i>Розраховано на 4 катіона / Calculated on the basis of 4 cations</i>													
Si	2,037	2,023	2,018	2,033	2,032	2,022	2,04	2,064	2,003	2,007	1,966	2,000	1,993	1,975
Ti	0,002	0,004	0,003	0,003	0,001	0,003	0,003	0,002	0,003	—	—	—	—	—
Zr	0,001	0,003	0,007	0,013	—	0,004	0,005	0,003	0,004	—	0,010	0,011	0,016	0,017
Al	0,085	0,102	0,099	0,084	0,099	0,116	0,083	0,083	0,141	0,104	0,136	0,115	0,110	0,089
Fe ³⁺ _{tot}	0,881	0,865	0,86	0,878	0,875	0,872	0,893	0,879	0,852	0,858	0,855	0,852	0,816	0,859
Mn	0,01	0,019	0,018	0,012	0,007	0,014	0,014	0,01	0,011	0,036	0,028	0,021	0,047	0,042
Zn	0,001	0,002	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002	0,004	0,003	—	—	—	—	—
Mg	0,007	0,008	0,014	0,006	0,01	0,007	0,007	0,009	0,008	—	—	—	—	0,010
Ca	0,048	0,043	0,048	0,036	0,031	0,031	0,043	0,04	0,028	0,079	0,058	0,069	0,068	0,085
Na	0,929	0,932	0,93	0,93	0,942	0,929	0,909	0,905	0,947	0,916	0,947	0,933	0,946	0,923

Примітка. " — " — не виявлено; 1—14 — егірини: 1—9 — із фонолітів (зр. Окт-88), 10—14 — із мікрофойяїтів 25 — периферія зерен. H₂O визначено іонно-зондовим аналізом (SIMS).

Note. " — " — not detected; 1—14 — aegirines: 1—9 — from phonolites (sm. Okt-88), 10—14 — from microfoyaïtes (BT-4a); 20, 25 — rims. H₂O was analyzed by SIMS.

Як згадано вище, для всіх типів лужних порід Октябрського масиву характерні високозалісті клінопіроксени. Найбільш магнезійні з них (максимум 5,80 % MgO) виявлено в фаялітвмісному сієніті та в пуласкітах [10]. Більш магнезійні піроксени зафіксовано [6, 22] тільки в гібридних породах, які утворилися на контакті піроксенітів і габро з жильними лужними породами. Очевидно, ці гібридні породи, названі "твейтозитами", шліровими сієнітами, утворилися в процесі асиміляції магнезійних основних порід і хімічний склад піроксенів у них відрізняється від однойменних мінералів у типових лужних породах масиву (віддалених від основних порід). Загалом же, в пізніших та кінцевих диференціатах зростає лужність та загальна залістість піроксенітів — від феросалітів з незначним вмістом егіринового міна-

лу до егіринів. У табл. 2 наведено нові результати аналізів егірину і серандиту із фонолітів і мікрофойяїтів.

В цьому ж напрямку збільшується, хоча й не так виразно, концентрація мангану в піроксенах. Найвищий його вміст (2,1 % MnO) було зафіксовано в егірин-геденбергіті з бекелітового маріуполіту [22]. Підвищений вміст MnO (до 1,5 %) виявлено під час мікрозондових досліджень у майже чистому егірині (1,7 % CaO) із дайкових мікрофойяїтів. У цьому ж егірині відзначено 0,85 % ZrO₂, а в іншому аналізі — 0,91 (табл. 2). Очевидно, манган заміщує дво-валентне залізо, що пояснює підвищений вміст MnO в егірин-геденбергітах (рис. 1). Загалом же вміст MnO в піроксенах із лужних порід Октябрського масиву такий же (близько 1 %) або дещо вищий, як в піроксенах з однотип-

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
<i>Серандит / Serandite</i>											
51,32	51,41	51,3	51,46	51,05	51,57	51,31	51,45	51,7	51,65	51,32	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,04	0,04	—	0,05	0,04	0,03	—	—	0,01	0,04	0,05	
0,13	0,19	0,4	0,17	0,17	0,18	0,1	0,05	0,03	0,04	0,02	
35,83	34,72	34,36	34,54	35,06	34,71	34,86	34,28	33,27	33,06	35,21	
0,05	0,05	0,06	0,06	0,11	0,08	0,03	0,04	0,05	0,04	0,03	
0,06	0,02	0,05	0,05	0,04	0,03	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04	
2,67	3,18	3,3	3,82	2,92	3,21	3,28	3,41	4,53	4,47	2,63	
8,34	8,43	8,35	8,43	8,62	8,68	8,03	8,14	8,03	8,39	8,7	
—	—	—	0,27	—	—	—	—	0,36	0,56	0,56	
—	—	—	1,47	—	—	—	—	—	1,38	1,38	
98,42	98,05	97,81	100,31	98,01	98,5	97,66	97,42	98,13	99,67	99,94	
<i>Розраховано на 6 катіонів / Calculated on the basis of 6 cations</i>											
3,049	3,06	3,06	3,043	3,034	3,047	3,074	3,083	3,087	3,071	3,047	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,002	—	—	0,003	0,003	0,002	—	—	0,001	0,003	0,004	
0,006	0,02	0,02	0,009	0,009	0,009	0,005	0,003	0,002	0,002	0,001	
1,803	1,736	1,736	1,73	1,765	1,737	1,769	1,74	1,683	1,665	1,771	
0,002	0,003	0,003	0,002	0,005	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	
0,005	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,005	0,005	0,004	0,003	
0,17	0,211	0,211	0,242	0,186	0,203	0,211	0,219	0,29	0,285	0,167	
0,96	0,966	0,966	0,967	0,993	0,994	0,933	0,946	0,93	0,967	1,002	

(BT-4a); 15–25 — серандит (із фонолітів): 15, 16 — центр і периферія зерна відповідно; 17, 18, 21–24 — центр і 19, 20,

15–25 — serandites (with phonolites): 15, 16 — core and rim of individual grain, respectively, 17, 18, 21–24 — cores and 19,

них порід Малотерсянського та Яструбецького масивів [10]. Порівняно невисокий вміст мангану в піроксенах пояснюється, ймовірно, тим, що вони є одними з найбільш ранніх фемічних мінералів, а залишковий розплав збагачується манганом і концентрується в пізніших слюдах і амфіболах. Також утворюються такі високомарганцеві мінерали, як Zn-куплетськіт, хендриксит [17] та інколи серандит (табл. 2).

Крім того, егіринам із фонолітів балки Кам'яна та мікрофойятам балки Тунікова властива постійна наявність ZrO_2 (0,1–0,7 мас. %) (табл. 2). Варто відзначити, що в одному з сієнітів (зр. 102/710) в піроксені було визначено 0,94 % MnO, а в деяких зернах олівіну з цієї породи вміст MnO досягає 4,5 %. З петрологічної

літератури та аналізів лужних порід України відомо, що в парагенезисі олівін — клінопіроксен перший більш збагачується Mn, ніж другий [4, 25]. Така ж картина спостерігається і в Чернігівському карбонатитовому масиві, де, наприклад, у мельтейгітах фаяліт містить до 3,70 % MnO, а егірин-саліт — 0,7 [10]. Проте, як вказано вище, олівін у лужних силікатних породах УЩ має підпорядковане значення і не відіграє суттєвої ролі у перерозподілі мангану в процесі кристалізації розплавів.

Амфіболи в лужних породах Октябрського масиву виявилися навіть більш залізистими, ніж піроксени одночасного з ними або й більш раннього утворення (в багатьох лужних масивах спостерігається зворотна залежність в хімізмі цих мінералів), що було зазначено нами

Таблиця 3. Хімічний склад Mn-феро-феритараміта із егіринового мікрофойяїту і егірингеденбергіт-амфіболового фойяїту
Table 3. Chemical composition Mn-ferro-ferritaramite from aegirine microfoyaïtes and aegirinehedenbergite-amphibole foyaïte

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	35,51	36,01	36,22	35,75	35,36	35,68	35,56	35,60	35,66	34,98	35,79	35,34	35,68	35,19
TiO ₂	0,18	0,22	—	0,18	0,18	0,22	0,20	—	0,27	0,23	—	0,27	0,37	0,33
Al ₂ O ₃	11,51	11,34	11,34	11,17	11,32	11,73	11,54	11,43	11,60	11,56	11,73	11,43	10,94	11,19
FeO _{tot}	28,08	28,43	28,82	28,57	27,94	26,73	26,18	27,40	26,78	26,69	25,54	27,93	27,22	27,47
MnO	6,82	6,56	6,53	6,30	6,60	7,75	8,02	7,27	7,64	8,21	8,21	6,70	8,26	7,11
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	6,77	6,97	6,98	7,22	6,83	6,87	6,73	6,73	6,87	7,33	6,83	7,09	6,77	7,05
ZnO	0,56	0,63	0,57	0,60	0,40	0,44	0,63	0,55	0,67	0,51	0,68	—	0,60	—
Na ₂ O	3,76	3,77	4,06	3,57	3,68	3,71	3,64	3,71	3,87	3,28	3,76	3,90	3,92	4,02
K ₂ O	3,01	2,81	3,01	2,87	2,85	3,24	3,25	2,95	3,16	2,83	2,96	2,94	2,88	2,96
Total	96,21	96,73	97,53	96,23	95,17	96,37	95,76	95,64	96,53	95,63	95,51	95,60	96,65	95,33
<i>Розраховано на 13 катіонів (Si + Al + Ti + Fe + Mn + Mg) / Calculated on the basis of</i>														
Si	5,85	5,90	5,91	5,90	5,89	5,88	5,89	5,89	5,88	5,80	5,93	5,89	5,87	5,89
Al ^{IV}	2,15	2,10	2,09	2,10	2,11	2,12	2,11	2,11	2,12	2,20	2,07	2,11	2,12	2,11
Al ^{VI}	0,09	0,09	0,09	0,08	0,11	0,16	0,15	0,12	0,13	0,06	0,22	0,13	—	0,10
Ti	0,02	0,03	—	0,02	0,02	0,03	0,02	—	0,03	0,03	—	0,03	0,05	0,04
Fe ³⁺	1,79	1,72	1,64	1,67	1,73	1,62	1,67	1,79	1,60	1,83	1,58	1,50	1,81	1,45
Fe ²⁺	2,08	2,17	2,29	2,27	2,16	2,06	1,96	2,01	2,09	1,87	1,96	2,39	1,93	2,39
Mn	0,95	0,91	0,90	0,88	0,93	1,08	1,13	1,02	1,07	1,15	1,15	0,95	1,15	1,01
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	0,07	0,08	0,07	0,07	0,05	0,05	0,08	0,07	0,08	0,06	0,08	0,00	0,07	0,00
Ca	1,20	1,22	1,22	1,28	1,22	1,21	1,19	1,19	1,21	1,30	1,21	1,27	1,19	1,27
Na	1,20	1,20	1,28	1,14	1,19	1,18	1,17	1,19	1,24	1,05	1,21	1,26	1,25	1,31
K	0,63	0,59	0,63	0,60	0,61	0,68	0,69	0,62	0,66	0,60	0,63	0,62	0,60	0,63
Fe/(Fe + Mg)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Примітка. " — " — не виявлено; 1–19 — егіриновий мікрофойяїт (зр. ВТ-4а, мікрозонд JEOL JXA-8100, ІГМ СВ 21 — середньозернистий жильний егірингеденбергіт-амфіболовий фойяїт (мікрозонд JEOL-65, ІГМР ім. М.П. Се Note. " — " — not detected; 1–19 — aegirine microfoyaïte (sample ВТ-4а), analyses were carried out with a JEOL JXA-8100 by V.V. Sharygin (Fig. 2); 20–21 — middle-grained vein aegirinehedenbergite-amphibole foyaïte (analyses were carried out of NAS of Ukraine, by I.M. Bondarenko).

раніше [2]. Поширеність амфіболів, як і розглянутих вище піроксенів, характеризується деякою дискретністю. В сієнітах амфіболи частіше мають підпорядковане щодо піроксенів значення, хоча в деяких пуласкітах клінопіроксени відсутні, а фемічні мінерали представлені амфіболами і біотитами. В тарамітових фойяїтах амфібол є головним фемічним мінералом, в жильних фойяїтах може збільшуватися вміст (аж до переважання) клінопіроксену, а в маріуполітах амфібол достовірно не виявлено, хоча деякі дослідники [1, 6] виділяли амфіболовий тип цих порід. До останнього часу амфібол не фіксували в дайкових егіринових мікрофойяїтах. Відсутні мінерали групи амфіболу і в агпайтових фонолітах, на що звертали увагу в попередніх публікаціях [2]. Це пояснювалося

тим, що для лужних агпайтових порід більш властивими є магнезійно-залізисті лужні амфіболи — арфведсоніт, а крайні залізисті члени серії магнезіоарфведсоніт — арфведсоніт у природі трапляються порівняно рідко, наприклад масив Ілімаусак в Гренландії [14]. Очевидно, тому у довіднику У.А. Дира зі співавторами (1966) наводиться обмежена кількість результатів аналізів арфведсонітів.

Під час останніх наших досліджень в одному зі зразків дайкових егіринових мікрофойяїтів було виявлено в незначній кількості амфібол (рис. 4), який кількісно був підпорядкований егірину та біотиту. Схоже на те, що амфібол у цій породі є пізньомагматичним мінералом і частіше виділяється окремо від егірину, інколи разом з біотитом або магнетитом в "освітлених" більш лейкократових ділянках, які можуть набувати прожилковоподібної форми. Водночас біотит і магнетит спостерігаються разом з егірином, які рівномірно розсіяні в породі.

Амфібол з цього мікрофойяїту виділяється, як і інші мінерали, у вигляді дрібних зерен, найбільші з яких досягають до 300 мкм (рис. 4). Цей амфібол має не властивий для лужних амфіболів плеохроїзм брудно-зеленого та жовтувато-коричневого забарвлення (останнє спостерігається в поперечних зрізах з двома системами спайності). У кальцієвих амфіболах ці розрізи перпендикулярні грані (010) і площині оптичних осей, тоді як в Na-Ca-амфіболах (катофоритах і тарамітах) розрізи з двома системами спайності також перпендикулярні до грані (010), але під кутом до площини оптичних осей [4]. Звичайно такі рідкісні амфіболи, як тараміти та Mn-феро-феритараміт, аналіз якого ми наводимо вперше, не досліджено на належному рівні — вони потребують додаткового вивчення. Цей амфібол відрізняється і від типового тараміту з фойяїтів, для якого більш властиві зеленувато-сині відтінки забарвлення.

Виконане мікросондове дослідження (табл. 3) показало належність цього мінералу до Mn-вмісного феро-феритараміту, в якому вміст MnO становить 6,30—8,70 %, що відповідає близько 1,0 ф. о. в кристалохімічній формулі мінералу. Спостерігається нечітка зональність — по периферії зерен дещо збільшується вміст MnO (рис. 4; табл. 3). Мінерал, де Mn більше 1 ф. о. і K більше 0,5 ф. о. вже відповідає новому гіпотетичному члену групи тараміту, калієвому феро-феритараміту $(K, Na)(CaNa)Fe^{2+}_2 \times MnFe^{3+}_2(Al_2Si_6O_{22})(OH, F)_2$, згідно з новою

Октябрьського масиву, мас. %
of the Oktyabrsky massif, wt. %

	15	16	17	18	19	20	21
	35,45	35,68	37,35	35,71	35,30	39,69	39,08
	0,48	0,40	—	0,20	—	0,31	0,25
	11,32	11,49	12,15	11,39	12,00	8,86	8,76
	26,67	25,90	23,08	25,85	23,98	31,87	31,29
	8,04	8,74	7,77	8,30	7,98	4,52	4,25
	—	—	0,17	—	—	0,83	0,50
	7,00	6,91	6,13	6,55	6,72	6,12	6,12
	0,66	0,60	0,46	0,66	0,61	—	—
	3,68	3,84	3,72	3,75	3,71	5,42	6,71
	3,05	2,93	2,85	2,93	2,99	2,13	2,01
	96,35	96,49	93,69	95,33	93,28	99,26	98,96
<i>13 cations (Si + Al + Ti + Fe + Mn + Mg)</i>							
	5,85	5,87	6,21	5,92	5,98	6,29	6,34
	2,15	2,13	1,79	2,08	2,02	1,65	1,66
	0,05	0,10	0,60	0,15	0,38	—	0,02
	0,06	0,05	—	0,02	—	0,04	0,03
	1,68	1,66	1,20	1,73	1,33	1,53	0,92
	2,00	1,90	2,01	1,85	2,07	2,69	3,32
	1,12	1,22	1,09	1,17	1,15	0,61	0,58
	—	—	0,04	—	—	0,20	0,12
	0,08	0,07	0,06	0,08	0,08	—	—
	1,24	1,22	1,09	1,16	1,22	1,04	1,06
	1,18	1,22	1,20	1,21	1,22	1,66	2,11
	0,64	0,61	0,60	0,62	0,65	0,43	0,42
	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	0,96	0,98

РАН, Новосибірськ, аналітик В.В. Шаригін, рис. 2); 20—мененка НАН України, аналітик І.М. Бондаренко).

microprobe in the IGM Siberian Branch RAN (Novosibirsk) with a JEOL-65 microprobe in the M.P. Semenenko IGMOF

номенклатурою амфіболів [21]. Крім того, в цьому амфіболі постійно фіксується підвищений вміст цинку (0,4—0,7 % ZnO). В амфіболах інших порід цинк не визначено. В асоціації з цим амфіболом було виявлено також Mn-біотит (до 14,3 % MnO).

Наявність Mn-феро-феритараміту в асоціації з егірином підтвердила наш попередній висновок про відсутність первинних власне лужних амфіболів у лужних породах Октябрського масиву. Відсутність високозалістистих лужних амфіболів в Октябрському масиві зумовлена, очевидно, порівняно невисоким коефіцієнтом агпайтності порід: у мікрофойяїтах в середньому 1,06, рідко 1,30, а фонолітах — до 1,17—1,25, що нижче, ніж в агпайтових породах Ілімау-сацького масиву (з арфведсонітом).

Раніше проаналізовані амфіболи [1, 6, 10, 22] з лужних порід належать до груп гастингситу (сієніти, пуласкіти), тараміту (фойяїти) або інколи до катофориту (рис. 3). Один з катофо-

ритів з досить високим вмістом MgO було виявлено в темному шлірі сієніту, який знаходиться в урочищі Кам'яний Рів у контакті з піроксенітами [22] (тобто в гібридній породі, як і магнезальні піроксени). Досить магнезальний амфібол типу арфведсоніту або рихтериту також було виявлено в зальбандах кальцитових прожилків серед піроксенітів у північно-східній частині масиву [3]. Подібний амфібол в асоціації з егірином і кальцитом ми спостерігали в метасоматитах цього ж району.

Залістистий амфібол проміжного складу між феро-ферикатофоритом і феро-феритарамітом (табл. 3) було виявлено нами у жильному фойяїті б. Валі-Тарама (правий берег, навпроти с. Калініне). У цьому амфіболі вміст MnO становить 4,3—4,5 % MnO (два мікрозондові аналізи). В інших амфіболах з лужних порід масиву, результати аналізу яких було опубліковано, максимальний вміст MnO становить

Таблиця 4. Результати мікрозондового дослідження Mn-біотиту із егіринових мікрофойяїтів і фонолітів Октябрського масиву.
Table 4. Results of microprobe analyses of Mn-biotite from aegirine microfoiyaites and phonolites of the Oktyabrsky massif,

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	33,50	35,43	32,11	31,77	31,81	32,03	32,99	31,95	32,88	33,52	33,76	33,19	33,51	31,86	34,03	33,99
TiO ₂	0,62	0,55	0,78	2,22	2,15	0,87	0,60	0,53	0,73	0,93	0,89	0,77	0,71	0,52	0,64	0,89
Al ₂ O ₃	18,40	19,93	18,89	18,10	18,57	19,06	18,88	16,52	15,81	16,69	15,50	17,09	17,68	17,33	16,97	15,59
FeO	21,34	18,50	20,79	16,24	15,55	13,97	17,20	27,97	27,94	25,97	27,46	25,97	25,58	27,40	25,40	26,90
MnO	9,65	8,63	10,15	13,47	14,14	14,35	12,14	8,68	8,55	8,36	8,29	8,66	7,93	8,71	8,05	8,61
MgO	0,33	—	0,22	1,08	1,14	1,29	1,71	0,24	0,26	0,18	0,27	0,20	0,21	0,24	0,21	0,31
ZnO	1,58	1,15	1,43	2,30	2,69	3,52	2,34	0,82	0,82	0,96	0,82	1,21	1,02	0,69	0,76	0,69
Na ₂ O	0,65	0,27	—	0,30	0,34	0,73	0,32	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	9,13	9,44	9,03	8,67	8,77	8,82	9,11	9,28	9,40	9,48	9,47	9,46	9,41	9,35	9,53	9,40
Total	95,20	93,90	93,41	94,14	95,17	94,64	95,28	96,03	96,48	96,19	96,47	96,61	96,13	96,14	95,65	96,46
Розраховано на 11 O / Calculated on 11 O																
Si	2,74	2,85	2,68	2,63	2,61	2,63	2,68	2,67	2,73	2,75	2,79	2,72	2,74	2,65	2,79	2,80
Al ^{IV}	1,26	1,15	1,32	1,37	1,39	1,37	1,32	1,33	1,27	1,25	1,21	1,28	1,26	1,35	1,21	1,2
Al ^{VI}	0,51	0,74	0,54	0,39	0,40	0,48	0,49	0,30	0,28	0,37	0,30	0,37	0,44	0,35	0,43	0,31
Ti	0,04	0,03	0,05	0,14	0,13	0,05	0,04	0,03	0,05	0,06	0,06	0,05	0,04	0,03	0,04	0,06
Fe _{tot}	1,46	1,24	1,45	1,12	1,07	0,96	1,17	1,96	1,94	1,78	1,90	1,78	1,75	1,91	1,74	1,85
Mn	0,67	0,59	0,72	0,94	0,98	1,00	0,84	0,61	0,60	0,58	0,58	0,60	0,55	0,61	0,56	0,60
Mg	0,04	—	0,03	0,13	0,14	0,16	0,21	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04
Zn	0,10	0,07	0,09	0,14	0,16	0,21	0,14	0,05	0,05	0,06	0,05	0,07	0,06	0,04	0,05	0,04
Na	0,10	0,04	—	0,05	0,05	0,12	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	0,95	0,97	0,96	0,91	0,92	0,93	0,94	0,99	1,00	0,99	1,00	0,99	0,98	0,99	1,00	0,99
Fe/(Fe + Mg)	0,98	1,00	0,99	0,94	0,94	0,93	0,91	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98

Примітка. 1—7 — зр. ВТ-4 (EDS аналізи); 8—24 — зр. Ок-88-6/1 (WDS аналізи). Аналізи виконано на мікроаналізі MIRA 3MLU в ІГМ СВ РАН (Новосибірськ), аналітик В.В. Шаригін. Фтор і ВаО — нижче межі визначення
Note. 1—7 — sample ВТ-4 (EDS analysis); 8—24 — sample Ок-88-6/1 (WDS analyses). Analyses were carried out with 3MLU in the IGM Siberian Branch RAN (Novosibirsk) by V.V. Sharygin. F and BaO are below the detection limit

1,9 %, проте досить часто перевищував 1 % [1, 6, 10, 22]. Отже, первинні (в більшості лужних порід) або, можливо, пізньомагматичні (в мікрофойяїтах) амфіболи Октябрського масиву належать до кальцієвих (гастингсити) або Са-На-різновидів (тараміти, катофорити). У пізніх диференціатах (жильні фойяїти та егірино-ві мікрофойяїти) вони суттєво збагачуються Mn і частково Zn.

Окрім високої залізистості первинні або пізньомагматичні амфіболи (як і біотити) лужних порід Октябрського масиву мають край низький (часто не фіксується мікрозондом) вміст фтору, незважаючи на наявність вкрапленості флюориту в цих породах, тобто насиченість їх фтором. За цими двома особливостями хімізму ці Са-На-амфіболи відрізняються від магнезіально-залізистих лужних (арфведсоніт, рибекіт) і збагачених фтором амфіболів у метасоматитах (фенітах), які утворюються в процесі заміщення навколишніх гранітоїдів (як в без-

посередній близькості від Октябрського масиву, так і на значній відстані, наприклад в басейні р. Кальміус) [9].

Біотити наявні в більшій або меншій кількості практично у всіх лужних породах Октябрського масиву. Вони кристалізуються як первинні або пізньо- чи постмагматичні мінерали, заміщуючи більш ранні піроксени та амфіболи. Як піроксени та амфіболи цього масиву, біотити належать до високозалізистих різновидів, мінімальна залізистість яких становить 77 %, а зазвичай 85—100 (рис. 3). Мінімальну залізистість біотиту (як і піроксенів та амфіболів) виявлено в більш ранніх сієнітах і пуласкітах. При цьому залізистість біотитів вища, ніж піроксенів, що асоціюють з ними [2].

У більш ранніх сієнітах та пуласкітах біотити містять досить мало MnO (менше 1 %) і тільки в маріуполітах його вміст досягає 2,6—5,7 % [19, 22].

Ще вищий вміст мангану (5,0—14 % MnO) було виявлено в слюдах з егіринових мікрофойяїтів за результатами останніх досліджень (табл. 4). Незважаючи на досить широкий інтервал варіацій вмісту MnO в слюдах, виявити певні залежності в зміні концентрації цього елемента через дрібні зерна мінералів не вдалося. Такі високоманганові слюди асоціюють з егірином (частіше) або (в одному випадку) з егірином та описаними вище Mn-феро-феритарамітами. В цих слюдах Mn становить близько 1,0 ф. о. на кристалохімічну формулу (в перерахунку на 11 аніонів кисню), вказуючи на тенденцію еволюції складу у бік широзуліту. Крім того, ці високоманганові слюди мають досить високий вміст ZnO (до 3,5 %). При цьому спостерігається позитивна кореляція між вмістом MnO і ZnO (табл. 4). Разом з тим в хімізмі цих слюд проявляється ще одна незвична особливість: незважаючи на наявність егірину і високу агаїтність мікрофойяїтів, вміст алюмінію в Mn-біотиті досить високий (18—20 % Al₂O₃). Вміст алюмінію в цих слюдах навіть вищий, ніж у біотитах з менш лужних порід (сієнітів, пуласкітів) цього масиву (18—20 і 12—14 % Al₂O₃ відповідно). Така ж несподівано висока глиноземистість властива і розглянутим вище Mn-тарамітам із цих порід. Схоже на те, що замість очікуваного пониження концентрації алюмінію в слюдах та амфіболах з різних егіринвімісних порід Октябрського масиву ми маємо, навпаки, її підвищення, натомість інтенсивно зростає вміст Mn і помірно — Zn в цих мінералах.

масиву, мас. %
wt. %

	17	18	19	20	21	22	23	24
	34,34	32,38	32,75	32,67	33,07	35,38	33,79	33,36
	0,80	0,75	1,30	1,17	0,62	0,65	0,81	0,72
	16,29	16,60	16,15	16,52	17,61	17,67	17,04	16,73
	26,12	27,07	26,99	26,57	25,87	24,11	25,37	26,36
	7,98	8,70	8,75	8,41	8,35	8,06	8,08	8,12
	0,25	0,23	0,13	0,16	0,23	0,25	0,21	0,22
	0,75	0,76	1,04	1,01	0,88	0,85	0,80	0,78
	—	—	—	—	—	—	—	—
	9,52	9,33	9,40	9,36	9,41	9,73	9,43	9,45
	96,09	95,88	96,54	95,92	96,13	96,77	95,58	95,80
	2,81	2,69	2,71	2,71	2,71	2,84	2,77	2,75
	1,19	1,31	1,29	1,29	1,29	1,16	1,23	1,25
	0,38	0,32	0,28	0,32	0,41	0,51	0,42	0,38
	0,05	0,05	0,08	0,07	0,04	0,04	0,05	0,04
	1,79	1,88	1,87	1,84	1,78	1,62	1,74	1,82
	0,55	0,61	0,61	0,59	0,58	0,55	0,56	0,57
	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

заторі JEOL JXA-8100 і сканувальному мікроскопі TESCAN (<<0,1 мас. % для F).

а JEOL JXA-8100 and scanning microscope TESCAN MIRA (<<0.1 wt. % for F).

У більш лужних (перенасичених лугами і недонасичених кремнеземом) агпаїтових фонолітах амфіболи і біотити взагалі не кристалізуються, а замість них утворюються Zn-вмісні філосилікати (куплетськіт та хендріксит) [16, 17]. Крім того, в цих породах з'являються збагачені лігієм слюди серії флогопіт — тайніоліт [16]. Лігієву слюду (тайніоліт) виявлено в лужних метасоматитах с. Дмитрівка. В цих же породах наявні також інші Mn- і Zn мінерали (екандрюсит, Mn-Zn-ільменіт) [8]. Порівняння агпаїтових фонолітів Октябрського масиву з лужними ("агпаїтовими") метасоматитами Дмитрівського кар'єру ми наводимо тільки з міркувань деякої подібності умов кристалізації (перенасиченість лугами) цих порід. Проте вважаємо, що це різні за генезисом (магматичні і метасоматичні відповідно) типи порід. Як було показано в одній з наших публікацій [9], в хімізмі однойменних мінералів (слюд, амфіболів) у порівнюваних породах більше відмінностей, ніж подібностей. В магматичних породах Октябрського масиву вони вкрай залізисті і практично безфтористі, тоді як в метасоматитах с. Дмитрівка (а також інших районах Східного Приазов'я — басейн р. Кальміус і балки Валі-Тарама, Хлібодарівський кар'єр) однойменні мінерали мають магнезійно-залізистий склад і збагачені (інколи гранично) фтором. Ми пояснювали це різними механізмами формування цих порівнюваних порід [9].

У цих же фонолітах останнім часом виявлено також чисто мангановий з підвищеним вмістом ZnO перотит. Завдяки мікрозондовому дослідженню (виконано В.В. Шаригінін) цього мінералу виявлено, мас. % ($n = 24$): SiO₂ — 27,79; TiO₂ — 15,16; ZrO₂ — 1,81; Nb₂O₅ — 2,89; Al₂O₃ — 0,08; FeO — 0,28; MnO — 29,69; ZnO — 1,78; MgO — 0,15; CaO — 2,10; BaO — 8,86; Na₂O — 2,83; K₂O — 2,58; Rb₂O — 0,35; Cs₂O — 0,0; F — 1,29; H₂O — 2,52 (*calc*); сума — 100,18.

Окрім описаних збагачених Mn і Zn силікатів в агпаїтових фонолітах виявлено такий мінерал Mn, як серандит (табл. 1), а в егіринових мікрофойяїтах — пірофаніт. У магнетиті мікрофойяїтів визначено високий вміст MnO (до 4,0 %). Цікаво, що MnO часто фіксується (до 2,2 %) мікрозондом навіть у пірохлорі (за значного нижчого вмісту FeO). Тобто як породотворювальні, так і акцесорні мінерали пізніх диференціатів Октябрського масиву збагачені Mn і частково Zn.

Обговорення результатів та деякі петрогенетичні висновки. Розглянутий вище тренд збагачення Mn і Zn силікатів проявляється і в багатьох інших лужних, особливо агпаїтових масивах (Ловозерський, Лімаусацький, Хібінський). У кінцевих диференціатах таких масивів (часто з ультраагпаїтовими пегматитами) звичайними мінералами є Mn-астрофіліт і куплетськіт (загальновідома монографія "*Минералогія Хибинського масива*", 1978), а в Октябрському масиві високомарганцевими і високоцинковими виявилися також такі філосилікати, як біотит та хендріксит. Крім того, в таких агпаїтових породах кристалізується Na-Mn-силікат — серандит. Досить високий вміст мангану зафіксовано в феро-феритарамітах з егіринового мікрофойяїту.

Входження Zn у силікати в лужних агпаїтових породах зумовлено високою лужністю розплаву та флюїду, а також високою фугітивністю кисню та малою активністю сірки. За таких умов сірка перебуває в окисненому стані і у вигляді аніона SO₄²⁻ може входити до складу содаліту (як це має місце і в Октябрському масиві). Як відомо, для агпаїтових лужних порід невласлива гідротермальна сульфідна мінералізація і за таких умов Zn може входити переважно до силікатів, а не сульфідів.

Подібний тренд кристалізації Mn-Zn-мінералів фрагментарно спостерігався в кімберлітах Кіровоградського району. Так, в цементі кімберлітів Кіровоградського району було виявлено Zn-Mn-хромшпінеліди, тоді як хромшпінеліди з глибинних ксенолітів характеризуються низьким вмістом Zn і Mn [15]. Можливо, за подібних умов (високої або підвищеної лужності) кристалізуються мінерали групи гентгельвін — гельвін (Be-Zn-Mn-мінерал з аніоном сірки, який деякі дослідники відносять до групи содаліту [4]). Відзначимо, що гентгельвін є характерним мінералом так званих пертозитів і пержанських гранітів (с. Перга), а також зафіксований у лужних і лужнопольовошпатових гранітах плато Джос (Нігерія) та лужнопольовошпатових пегматитах. Водночас у менш лужних граніт-порфірах с. Перга характерним Be мінералом є фенакіт.

Агпаїтові породи в Октябрському масиві поширені обмежено, але вони вміщують багато цікавих і нових для України (а, можливо, і для світу) мінералів (особливо акцесорних). Розглянуті нами багаті Mn амфіболи та слюди, а також раніше описані Zn-куплетськіти, хен-

дриксити та інші Zn-Mn-мінерали [16, 17, 24] в цьому масиві та його околицях істотно поповнюють мінеральний склад надр України.

Робота виконана за підтримки спільного наукового проекту НАН України і СВ РАН "Лужні метасоматити Приазов'я і Прибайкалля та їхня рудоносність", договір № 07-06-12.

ЛІТЕРАТУРА

1. Айнберг Л.Ф. Приазовский щелочной массив // Тр. Всесоюз. геол.-развед. об-ния. — 1933. — Вып. 196. — С. 48—64.
2. Амашукелі Ю.А., Дубина О.В., Кривдик С.Г. Деякі петрологічні та геохімічні критерії еволюції Олександрівського масиву лужних порід (Україна) // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 4. — С. 53—65.
3. Вальтер А.А., Еременко Г.К., Лысенко Т.А. Куплетскит из щелочных пород Приазовья // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1965. — № 19, вып. 2. — С. 246—252.
4. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы: В 3 т. — М.: Мир, 1965—1966. — Т. 1. — 371 с.; Т. 2. — 406 с.; Т. 3. — 317 с.
5. Донской А.Н. Нефелиновый комплекс Олександрівського щелочного массива. — Киев: Наук. думка, 1982. — 151 с.
6. Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. — М.; Л.: Наука, 1965. — 204 с.
7. Козарко Л.Н. Проблемы генезиса агпаитовых магм. — М.: Наука, 1977. — 294 с.
8. Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Шаригін В.В., Дубина О.В. Мінерали лужних порід України // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2012. — 9. — С. 7—34.
9. Кривдик С.Г., Моргуи В.Г., Дубина О.В. Типи лужних метасоматитів Українського щита та фації їх глибинності // Геохімія та рудоутворення. — 2012. — Вип. 31—32. — С. 4—11.
10. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1990. — 408 с.
11. Кривдик С.Г., Ткачук В.И., Кривонос В.П., Загитко В.Н., Стрекозов С.Н. Основные и ультраосновные породы Олександрівського щелочного массива // Геол. журн. — 1990. — № 6. — С. 35—45.
12. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И., Галий С.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Зацха Б.В., Иванова А.В., Квасница В.Н., Кульчицкая А.А., Куц В.П., Мельников В.С., Павлишин В.И., Туркевич Г.И. Минералогия Приазовья / Отв. ред. Е.К. Лазаренко. — Киев: Наук. думка, 1981. — 432 с.
13. Пеков И.В., Беловицкая Ю.В., Карташов П.М., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К. Новые данные о перротите (Приазовье) // Зап. Всерос. минерал. об-ва. — 1999. — Ч. 128, № 3. — С. 112—120.
14. Семенов Е.И. Минералогия щелочного массива Илимаусак. — М.: Наука, 1969. — 165 с.

15. Цымбал С.Н., Кривдик С.Г., Кирьянов Н.Н., Макивчук О.Ф. Вещественный состав кимберлитов Кировоградского геоблока (Украинский щит) // Минерал. журн. — 1999. — 21, № 2/3. — С. 22—38.
16. Шарыгин В.В. Новые минералы и минеральные разновидности Приазовья: Олександрівський масив // Сб. науч. ст. УкрНИМИ НАН Украины. — 2009. — Вып. 5, ч. 2. — С. 132—139.
17. Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Поспелова Л.Н., Дубина А.В. Zn-куплетскит и хендрискит в агпаитовых фолонитах Олександрівського массива, Приазовье, Украина // Докл. АН РАН. — 2009. — 425, № 6. — С. 810—815.
18. Dumańska-Słowik M., Budzyń B., Heflik W., Sikorska M. Stability relationships of REE-bearing phosphates in an alkali-rich system (nepheline syenite from the Mariupol Massif, SE Ukraine) // Acta Geol. Polonica. — 2012. — 62, No 2. — P. 247—265.
19. Dumańska-Słowik M., Sikorska M., Heflik W. Dissolved-recrystallized zircon from mariupolite in the Mariupol Massif, Priazovje (SE Ukraine) // Acta Geol. Polonica. — 2011. — 61, No 3. — P. 277—288.
20. Ferguson A.K. The crystallization of pyroxenes and amphiboles in some alkaline rocks and the presence of a pyroxene composition gap // Contribs Mineral. and Petrol. — 1978. — 67. — P. 11—15.
21. Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.A., Maresch M., Marlin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. IMA report Nomenclature of the amphibole supergroup // Amer. Miner. — 2012. — 97. — P. 2031—2048.
22. Morozewicz J. Der Mariupolit und seine Blutsverwandten // Miner. und Petrogr. Mitt., Neue Folge. — 1930. — Bd 40, H. 5—6. — P. 335—436.
23. Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval P.V., Mueller G., Neiva F.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. Nomenclature of micas // Can. Mineral. — 1998. — 36. — P. 41—48.
24. Sharygin V.V., Kryvdik S.G. Behavior of Zn in late magmatic and metasomatic rocks of the Oktyabrsky alkaline massif, Azov region, Ukraine: mineralogical data // Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewicz "Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry" (Kyiv, 19—21 Sept.). — Kyiv, 2010. — P. 58—59.
25. Wager L., Brown G. Layered igneous rocks. — Edinburgh; London: Oliver & Boyd, 1968. — 552 p.

Надійшла 10.04.2014

REFERENCES

1. Aynberg, L.F. (1933), *Tr. Vsesoyuz. geol.-razved. ob-nija.*, Vyp. 196, pp. 48—64.
2. Amashukeli, Yu.A., Dubyna, O.V. and Kryvdik, S.G. (2011), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 33 No 4, pp. 53—65.
3. Valter, A.A., Eremenko, G.K. and Lyisenko, T.A. (1965), *Mineralogical sbornik Lviv un-ta*, No 19 Vyp. 2, pp. 246—252.
4. Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1965, 1966), *Porodoobrazujushhie mineraly*, Vol. 1-3, Mir, Moscow.

5. Donskoy, A.N. (1982), *Nefelinovyj kompleks Oktjabr'skogo shhelochnogo massiva*, Naukova dumka, Kyiv.
6. Eliseev, N.A., Kushev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965), *Proterozojskij intruzivnyj kompleks Vostochnogo Priazovja*, Nauka, Moscow, Leningrad.
7. Kogarko, L.N. (1977), *Problemy genezisa agpaitovyh magm*, Nauka, Moscow.
8. Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Sharygin, V.V. and Dubyna, O.V. (2012), *Zap. Ukrains'kogo mineral. tovar.*, Vol. 9, pp. 7-34.
9. Kryvdik, S.G., Morgun, V.G. and Dubyna, O.V. (2012), *Geohimija ta rudoutvorennia*, Vol. 31-32, pp. 4-11.
10. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrologija shhelochnyh porod Ukrainskogo shhita*, Naukova dumka, Kyiv.
11. Kryvdik, S.G., Tkachuk, V.I., Krivonos, V.P., Zagnitko, V.N. and Strekozov, S.N. (1990), *Geological Journal (Ukraine)*, Kyiv, No 6, pp. 35-45.
12. Lazarenko, E.K., Lavrinenko, L.F., Buchinskaya, N.I., Galii, S.A., Voznyak, D.K., Galaburda Yu.A., Zatsiha, B.V., Ivanova, A.V., Kvasnytsya, V.M., Kulchytska, G.O., Kuts, V.P., Melnikov, V.S., Pavlyshyn, V.I. and Turkevich, G.I. (1981), in Lazarenko, E.K. (ed.), *Mineralogiya Priazovja*, Naukova dumka, Kyiv.
13. Pekov, I.V., Belovitskaya, Yu.V., Kartashov, P.M., Chukanov, N.V., Yamnova N.A. and Egorov-Tismenko Yu.K. (1999), *Zap. Vseros. mineral. ob-va*, Ch. 128 No 3, pp. 112-120.
14. Semenov, E.I. (1969), *Mineralogija shhelochnogo massiva Ilimausak*, Nauka, Moscow.
15. Tsymbal, S.N., Kryvdik, S.G., Kiryanov, N.N. and Makivchuk, O.F. (1999), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 21 No 2-3, pp. 22-38.
16. Sharygin, V.V. (2009), *Sb. nauch. statej UkrNIMI NAN Ukraine*, Vol. 5 Ch. 2, Donetsk, pp. 132-139.
17. Sharygin, V.V., Kryvdik, S.G., Pospelova, L.N. and Dubyna, O.V. (2009), *Dokl. AS RAN*, Vol. 425 No 6, pp. 810-815.
18. Dumańska-Słowik, M., Budzyń, B., Heflik, W. and Sikorska, M. (2012), *Acta Geol. Polonica*, Vol. 62 No 2, pp. 247-265.
19. Dumańska-Słowik, M., Sikorska, M., and Heflik, W. (2011), *Acta Geol. Polonica*, Vol. 61 No 3, pp. 277-288.
20. Ferguson, A.K. (1978), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 67, pp. 11-15.
21. Hawthorne, F.C., Oberti, R., Harlow, G.A., Maresch, W.M., Marlin, R.F., Schumacher, J.C. and Welch, M.D. (2012), *Amer. Miner.*, Vol. 97, pp. 2031-2048.
22. Morozewicz, J. (1930), *Miner. und Petrogr. Mitt., Neue Folge.*, Bd 40 H. 5-6, pp. 335-436.
23. Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Mueller, G., Neiva, F.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z. and Wones, D.R. (1998), *Can. Mineral.*, Vol. 36, pp. 41-48.
24. Sharygin, V.V. and Kryvdik, S.G. (2010), *Behavior of Zn in late magmatic and metasomatic rocks of the Oktyabrsky alkaline massif, Azov region, Ukraine: mineralogical data*, Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewicz "Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry", 19-21 Sept., Kyiv, pp. 58-59.
25. Wager, L. and Brown, G. (1968), *Layered igneous rocks*, Oliver & Boyd, Edinburgh, London, p. 552.

Received 10.04.2014

С.Г. Кривдик¹, В.В. Шарыгин^{2,3},
Ю.А. Амашукелі⁴, А.В. Дубина¹¹ Інститут геохімії, мінералогії
і рудообрання ім. Н.П. Семененко
НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net² Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки "Институт геологии
и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН"
630090, г. Новосибирск, Россия, пр. Акад. Коптюга, 3³ Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, Россия, ул. Пирогова, 2
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru⁴ ГНПП "Геоинформ Украины"
03680, г. Київ, Україна, ул. Ежена Потье, 16**ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЗМА ФЕМИЧЕСКИХ
МИНЕРАЛОВ В ОКТЯБРЬСКОМ МАССИВЕ
ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД (ПРИАЗОВЬЕ, УКРАИНА)**

Октябрьский массив в Приазовье характеризуется высокой железистостью фемических минералов во всех типах щелочных пород, а также направленным изменением их химизма. От щелочных сиенитов и сиенит-пуласкитов через тарамитовые фойяиты к мариуполитам, эгириновым микрофойяитам и агпайтовым фонолитам возрастает щелочность пироксенов и амфиболов, в биотите увеличивается содержание марганца, иногда цинка, вплоть до кристаллизации Zn-Mn-силикатов (хендриксит, Zn-куплетскит, Mn-эвдиалит). В эгириновых микрофойяитах обнаружены высокомарганцовистый (до 14 % MnO) и обогащенный цинком (до 3,5 % ZnO) биотит и марганцевый (до 8,2 % MnO) ферро-ферритарамит, а в агпайтовых фонолитах, кроме ранее известных филлосиликатов (Zn-куплетскит и хендриксит), — почти чисто марганцевый перротит (29,7 и 1,8 % ZnO). Повышенное содержание MnO (до 4 %) зафиксировано в магнетите и даже в пирохлоре (до 2,2 %) из эгириновых микрофойяитов. В этих породах также обнаружен пиррофанит (MnTiO₃). В микрофойяитах с эгирином ассоциируют Na-Са-амфибол, Mn-ферро-ферритарамит с довольно высоким содержанием Al₂O₃ (11—12 %). Высокое содержание алюминия (16—20 % Al₂O₃) характерно и для Mn-биотитов этих пород. При этом в других щелочных магматических породах (фойяитах, мариуполитах, агпайтовых фонолитах) Октябрьского массива щелочные амфиболы не кристаллизуются вообще. Кристаллизация ферро-ферритарамита и биотита с повышенным содержанием алюминия в эгириновых (агпайтовых) микрофойяитах "компенсируется" высоким содержанием Mn в этих минералах (что характерно для конечных дифференциатов многих щелочных комплексов). В то же время вхождение Zn в силикаты (а не в сульфиды) объясняется низкой фугитивностью серы (H₂S) и высокой — кислорода (кристаллизация

эгірина). При этом сера (как SO_4^{2-}), может входить в состав содалита и/или канкринита.

Ключевые слова: Октябрьский массив, щелочные породы, Mn-биотит, Mn-тарамит, перротит.

*S.G. Kryvdik*¹, *V.V. Sharygin*^{2,3},
*Yu.A. Amashukeli*⁴, *O.V. Dubyna*¹

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

² Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of RAS
3, Acad. Koptuyuga Ave., Novosibirsk, Russia, 630090

³ Novosibirsk State University
2, Pirogova Str., Novosibirsk-90, Russia, 630090
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

⁴ SSPE "Geoinform of Ukraine"
16, Eugene Pottier Str., Kyiv, Ukraine, 03680

CHEMICAL EVOLUTION OF MAFIC MINERALS
IN ALKALINE ROCKS OF OKTYABRSKY MASSIF
(AZOV AREA, UKRAINE)

The Oktyabrsky massif in the Azov area is characterized by high abundance of femic minerals in all types of alkaline rocks, which are enriched in iron and have directed trend of their chemistry changing. From alkaline syenites and syenite-pulaskites through taramate foyaites to mariupolites, aegirine microfoyaite and agpaitic phonolites the alkalinity

of pyroxenes and amphiboles is increased; content of manganese and sometimes zinc is also increased in biotite (up to appearance of Zn-Mn silicates such as hendricksite, Zn-rich kupletskite, Mn-rich eudialyte). Biotite enriched in Mn (up to 14 % MnO) and zinc (up to 3.5 % ZnO), and Mn-rich (up to 8.2 % MnO) ferro-ferritaramite are firstly described in aegirine microfoyaite. In agpaitic phonolites, besides previously known Zn-kupletskite and hendricksite, nearly pure manganese perraultite (29.7 % MnO and 1.8 % ZnO) was found. The significant contents of MnO (up to 4 %) in magnetite and even in the pyrochlore-group minerals (to 2.2 %) are revealed in aegirine microfoyaite. Pyrophanite (MnTiO_3) is also discovered in these rocks. In microfoyaite aegirine is associated with Na-Ca-amphibole, Mn-ferro-ferritaramite with higher Al_2O_3 concentration (11–12 %). High alumina content (16–20 % Al_2O_3) is also common for Mn-biotite from these rocks. In other alkaline magmatic rocks (foyaite, mariupolite, agpaitic phonolite) of the Oktyabrsky massif alkaline amphiboles are not crystallized. Crystallization of high-alumina ferro-ferritaramite and biotite in aegirine (agpaitic) microfoyaite is "compensated" by high Mn incorporation into these minerals, that is common for the latest rocks in the most differentiated alkaline complexes. At the same time the incorporation of Zn into silicates (instead of sulphides) is explained by the low fugacity of sulfur (or H_2S) and high oxygen fugacity (aegirine crystallization). In addition sulphur (as SO_4^{2-}) may be able to enter in composition of sodalite or/and cancrinite.

Keywords: Oktyabrsky massif, alkaline rocks, Mn-biotite, Mn-taramite, perraultite.