

УДК 549.642.31 : 548.3 : 543.424.4

В.М. Хоменко

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

КРИСТАЛОХІМІЯ ТА СПЕКТРОСКОПІЯ ЕГІРИНІВ ОКТЯБРЬСЬКОГО МАСИВУ ТА ЛУЖНИХ МЕТАСОМАТИТІВ ПРИАЗОВ'Я

Кристалохімічні особливості найпоширенішого фемічного мінералу лужних порід — егірину були досліджені на зразках із нефелінових сієнітів Октябрського масиву та просторово наближених до нього лужних метасоматитів (Східне Приазов'я). У ході роботи застосовано комплекс локальних хіміко-аналітичних та спектроскопічних методів. Особливу увагу приділено виявленню та вивченню притаманних егіринам типів гетеровалентних ізоморфних заміщень, їх залежності від умов утворення (парагенетичних асоціацій мінералів) та зв'язку з інтенсивністю забарвлення. Склад егіринів із 11 зразків порід вивчено за допомогою мікрозонда. Монокристалічні поляризовані оптичні та ІЧ-спектри були отримані, відповідно, в діапазонах 33000—5600 та 7000—1000 см⁻¹. Загальною рисою вивчених лужних піроксенів Октябрського масиву та метасоматитів с. Дмитрівка є дефіцит катіонів у позиції *M2*, який частково компенсується надлишком Si. Для егіринів метасоматитів характерний підвищений вміст Ti (до 1,1—1,5 % TiO₂) і суттєві домішки Zr (до 0,7—0,8 % ZrO₂), а для альбіт-егіринових та астрофілітових метасоматитів — також домішка Mn (до 1,0 % MnO). Варіації складу вивчених егіринів відбуваються головним чином за рахунок гетеровалентних ізоморфних заміщень $2\text{Fe}^{3+}(M1) \leftrightarrow (\text{Ti}, \text{Zr})(M1) + \text{Me}^{2+}(M1)$ та $\text{Fe}^{3+}(M1) + \text{Na}(M2) \leftrightarrow \text{Me}^{2+}(M1) + \text{Ca}(M2)$. Розрахований за сумою цих заміщень вміст Fe²⁺ становить 0—0,04 атоми на елементарну комірку, що не перевищує 5—6 % від загальної кількості іонів Fe. Піроксени з маріуполітів та різних типів метасоматитів розрізняються між собою за співвідношенням Mg/Mn. Оптичні спектри поглинання свідчать про входження іонів Fe³⁺ і Fe²⁺ лише у позиції *M1* структури. Забарвлення "чистого" егірину в світлих жовто-зелених тонах обумовлено комбінацією смуг переносу заряду O²⁻ → Fe³⁺ у короткохвильовому діапазоні та Fe²⁺ → Fe³⁺ близько 13000 см⁻¹. За збільшення вмісту діопсид-геденбергітової складової всього на 2—5 % і, відповідно, зростання частки Fe²⁺ в два—три рази в спектрах наближеного до стехіометричного егірину спостерігається стрімке зростання обох цих смуг, що викликає появу насиченого зеленого забарвлення. З цим механізмом пов'язана кольорова зональність егіринів.

Ключові слова: егірин, кристалохімія, ізоморфізм, оптична спектроскопія, забарвлення.

Вступ. Клинопіроксени є одними з головних і найпоширеніших фемічних мінералів лужних порід. Найбільш притаманні цим породам егірин NaFe³⁺Si₂O₆ та Ca-Na піроксени, чий склад може бути відображений на трикутній діаграмі діопсид — геденбергіт — егірин. У лужних метасоматитах піроксен зазвичай має суттєво егіриновий склад.

Егірин є основним фемічним мінералом нефелінових сієнітів Октябрського масиву (Східне Приазов'я), представниками яких є гіперсольвусні (з мікроклін-пертитом або мезопертитом) фойяїти та субсольвусні (альбіт ± безпертитовий мікроклін) маріуполіти. Не-

зважаючи на велике розмаїття текстурно-структурних та мінеральних (цирконієвий, брітолітовий, содаліт-канкринітовий та ін.) типів, для маріуполітів характерний постійний парагенезис породоутворювальних мінералів: альбіт + егірин + нефелін ± мікроклін. Егірин (зрідка егірин-геденбергіт) утворює дрібні стовпчасті виділення з нерівними контурами, розташовані між зернами альбіту і нефеліну. Вміст егірину зазвичай становить 7—13 %, сягаючи 20 — в гнейсоподібних і 34 — в меланократових різновидах [18]. Таким чином, за мінеральним складом маріуполіти є егірин-альбітовими нефеліновими сієнітами. Кристалохімічні особливості егірину, зокрема співвідношення різновалентних іонів заліза Fe³⁺: Fe²⁺ в позиціях

$M1$, є показником окисно-відновних умов утворення цих порід. Егіринові фойяїти в Октябрському масиві трапляються рідко.

У ранніх публікаціях [1, 21] маріуполіти розглядалися як магматичні породи, а в роботах 1960-х рр. [17, 13, 5, 11] домінує теорія метасоматичного утворення маріуполітів. В останні роки в публікаціях українських дослідників [7, 18, 2 та ін.] переважають погляди, згідно з якими головні типи маріуполітів є інтрузивними магматичними утвореннями — представниками альбітового типу субсольвусних нефелінових сієнітів.

Егіринвмісні альбітити та мікроклін-альбітові метасоматити Дмитрівського кар'єру розвинуті по гранітах у приконтатній зоні Октябрського масиву. Основна зона відслонених у кар'єрі метасоматично змінених порід має північно-східне простягання і потужність до 3—4 м. По її краях наявні поступові переходи між вмісними гранітами хлібодарівського комплексу (на думку деяких дослідників — Дубинянського масиву) [18] і метасоматитами. В типових апогранітних лужних метасоматитах з амфіболом (альбіт, мікроклін, егірин, арфведсоніт) трапляються малопотужні зони альбітитів з астрофілітом та Zr-Nb-мінералізацією, а також суттєво егіринових метасоматитів. Серед фемічних мінералів у альбітитах Дмитрівського кар'єру найбільш поширені егірин і арфведсоніт, у деяких відмінах метасоматитів — мінерали групи астрофіліту або слюди з підвищеним вмістом Mn і Zn [8].

Деякі дослідники вважають альбітизацію провідним процесом утворення маріуполітів [5], інші розглядають альбітити як більш пізні метасоматичні утворення, генетично не пов'язані з маріуполітами [4]. На думку С.Г. Кривдіка, лужні метасоматити Дмитрівки не мають генетичного зв'язку з Октябрським масивом, а є фенітами, пов'язаними з карбонатитами [6].

Попри давню історію вивчення егіринів лужних порід Приазов'я, систематичне дослідження їх кристалохімії досі не проведено. В опублікованих працях різних років нами знайдено близько двох десятків умовно якісних (за сумою оксидів і результатами перерахунку на кристалохімічні формули) хімічних аналізів власне егіринів ($\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca}) > 90\%$), переважно з різних відмін маріуполітів Октябрського масиву, частково — з їх пегматитів та метасоматитів [12, 16, 21, 5, 10, 7, 18]. Загальним недоліком цих аналізів є відсутність даних

про вміст елементів-домішок, насамперед — Zr, Zn, V, та забрудненість проб лужним польовим шпатом, що проявляється у постійному, іноді значному, вмісті K_2O . Таким чином, недостатня кількість і переважно незадовільна якість класичних силікатних аналізів, неможливість точної ідентифікації їх результатів за місцем відбору та типами порід унеможлиблює кристалохімічні узагальнення, зокрема аналіз типів ізоморфних заміщень, механізмів входження в структуру егірину елементів-домішок та їхніх зв'язків з парагенетичними асоціаціями мінералів.

Зовсім недавно була опублікована перша серія результатів мікрозондових аналізів егіринів із дайкових фонолітів та егіринових мікрофойяїтів Октябрського масиву, результати яких свідчать, зокрема, про зростання вмісту Mn, присутність домішок Zr та Zn в егірині кінцевих диференціатів лужних порід масиву [8].

Варто зазначити, що в згаданих вище та в багатьох інших публікаціях набагато краще, ніж егірини, охарактеризовані Ca-Na піроксени — проміжні члени егірин-салітового ряду з порід масиву. Зокрема, за допомогою методу ядерної гамма-резонансної спектроскопії (ЯГРС) було вивчено будову твердих розчинів кальцій-натрієвих піроксенів та визначено, що гетеровалентні заміщення в них відбуваються переважно за схемою $\text{Ca}(M2) + (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(M1) \leftrightarrow \text{Na}(M2) + \text{Fe}^{3+}(M1)$ з локальною компенсацією заряду [16]. Важливо відмітити, що за результатами цих досліджень вивчені зразки чітко поділяються на дві групи: власне егірини з невеликою домішкою Fe^{2+} і егірин-саліти. Так, у зразках егірину в другій координаційній сфері іонів Fe^{2+} домінує комбінація 3Ca, значно перевищуючи свою статистичну частку. Зі зменшенням лужності в зразках егірин-салітів відносна кількість комбінацій Fe^{2+} -3Ca поступово наближається до статистичних значень [16].

Метою роботи є поглиблене вивчення кристалохімічних особливостей егіринів Октябрського масиву та приконтатних лужних метасоматитів за допомогою локальних аналітичних та спектроскопічних методів. Особливу увагу приділено виявленню притаманних егіринам типів гетеровалентних ізоморфних заміщень, їх залежності від умов утворення (парагенетичних асоціацій мінералів) лужних порід. Для цього нами були проаналізовані зразки піроксенів із маріуполітів Октябрського масиву та з різнотипних асоціацій лужних метасоматитів

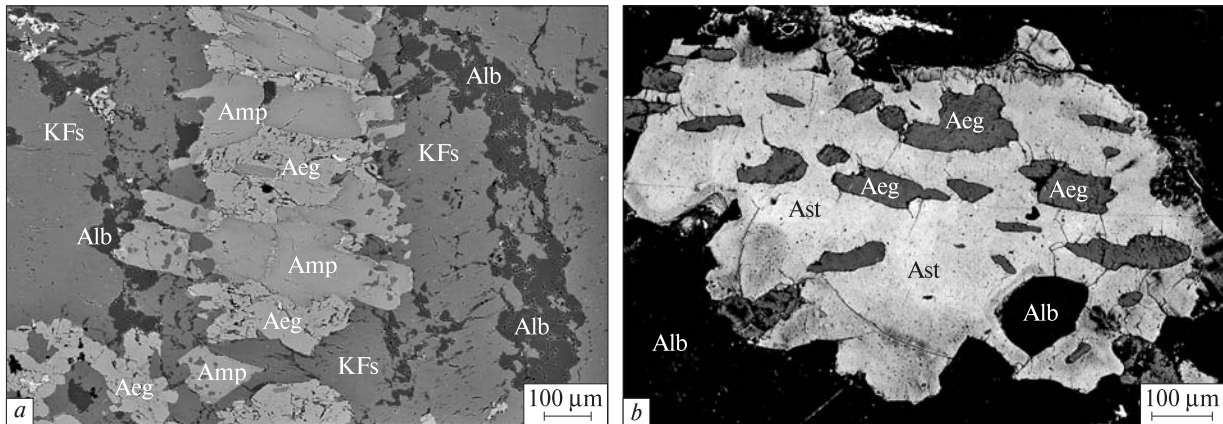


Рис. 1. Реакційні співвідношення між фемічними мінералами в лужних метасоматитах с. Дмитрівка: *a* — проростання (заміщення) зерен амфіболу егірином у польовошпатовій матриці (DM-18/G ar2); *b* — рештки кристалів егірину у великому зерні астрофіліту (X9-2-2). Aeg — егірин, Alb — альбіт, Amp — лужний амфібол, Ast — астрофіліт, KFs — КПШ

Fig. 1. Non-equilibrium associations of aegirine with amphibole and astrophyllite in alkaline metasomatic rocks (Dmytrivka vil.): *a* — aegirine grains intergrow and replace amphibole crystals; *b* — rests of aegirine crystals in a big astrophyllite grain (X9-2-2). Aeg — aegirine, Alb — albite, Amp — alkaline amphibole, Ast — astrophyllite, KFs — microcline

с. Дмитрівка. Зазначимо, що хімічний склад останніх досі залишався практично не вивченим.

Зразки та методи досліджень. Вивчено клінопіроксени з дрібно- та середньозернистих маріуполітів Октябрського масиву, відслонених у кар'єрі с. Донське, а також із типових для метасоматитів Дмитрівського кар'єру егіринових альбітитів, амфібол-егірин-альбіт-мікроклінових та астрофіліт-егірин-альбітових парагенезисів з реакційними відносинами між фемічними мінералами (рис. 1). У маріуполітах вивчено дві відміни егірину: зелений з вираженим плеохроїзмом і блідо-салатний до безбарвного, неплеохроїчного у шліфах. Безбарвна відміна іноді утворює зовнішні зони навколо зелених центральних частин кристалів егірину в середньозернистих маріуполітах. Оптичні властивості ($cNg = 1-4^\circ$, $Ng = 1,802-1,804$) досліджених клінопіроксенів свідчать про їх високу залізистість (не менше 93 %) і незначну домішку Ca [14].

Всього було досліджено більше 20 кристалів із 11 зразків порід, для яких отримано 86 точкових аналізів. Для 12 проаналізованих за допомогою мікрозонда зерен егіринів отримані оптичні спектри в тих самих ділянках, де визначено склад. У трьох із них були записані також поляризовані ІЧ-спектри.

Мікрозондовий аналіз. Більшість мікрозондових аналізів егіринів було виконано на приладі фірми JEOL (JXA-8500F) у лабораторії ZELMI, Технічний Університет (ТУ), Берлін

(аналітик Й. Ніссен), частину зразків проаналізовано на аналогічному приладі (JXA-8500F HYPERPROBE) у лабораторії GFZ (Потсдам, аналітик Д. Реде). Інтенсивність ліній характеристичного рентгенівського спектра виміряно за напруги 20 кВ, струму через зразок 10^{-8} А та за різного відповідно до розмірів зерен діаметра електронного зонда (сфокусований промінь або зонд діаметром 1–3 мк). Тривалість накопичення сигналу становила 20 с для піків Fe, Mg, Mn, Al, Si, Na, K та Ca, 30 — для F та Zn, 50 — для Zr, Ta та Nb. Як еталони використано синтетичні фосфати РЗЕ та оксиди металів. Внесення поправок у ході розрахунку значень концентрації елементів виконано за методом Armstrong-CITZAF [19]. Перерахунок результатів хімічних аналізів на коефіцієнти кристалохімічних формул виконано методом валентностей на шість атомів кисню.

Оптична спектроскопія. Спектри прозорих монокристалів клінопіроксенів у петрографічних шліфах вимірювали за однопроменевою схемою на оригінальній мікроспектрофотометричній установці, створеній на базі оптичного монохроматора SpecREaPro-275 з трьома змінними дифракційними ґратками (1200, 600 і 300 штрихів на міліметр), поляризаційного мікроскопа МІН-8 з фотометричною приставкою і персонального комп'ютера.

Два фотоелектронних помножувача і PbS-фотоопір дозволили отримати спектри в діапазоні від 300 до 1800 нм ($\sim 33300- \sim 7000$ см $^{-1}$).

Джерелами випромінювання слугували дві змінні лампи потужністю 70 Вт — газорозрядна ксенонова (330—450 нм) і кварц-галогенна лампа розжарювання (450—2500 нм). Спектри сканували з кроком 1, 2 і 5 нм в діапазонах 280—450, 450—1000 і 1000—1800 нм відповідно.

Отримані спектрофотометричні дані обробляли за допомогою програми *Origin 5.0*. Розкладення отриманих спектрів поглинання на окремі компоненти (смуги) виконано за допомогою програми *Peakfit 4.11*. Форму змішаних

гаус-лоренцевих кривих для кожної компоненти підбірано програмою довільно. Короткохвильовий фон поглинання, зумовлений інтенсивними УФ-смугами переходів із переносом заряду типу ліганд—метал, був апроксимований комбінацією гаус-лоренцевих смуг.

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія. Поляризовані ІЧ-спектри монокристалів егіринів у діапазоні 7000—1000 см⁻¹ отримані на Фур'є спектрометрі *Bruker IFS-66* з Фур'є ІЧ-мікроскопом (ТУ, Берлін). Роздільна здатність під

Таблиця 1. Усереднений склад егіринів із маріуполітів Октябрського масиву і лужних метасоматитів с. Дмитрівка
Table 1. Chemical composition (mean values) of aegerine samples from mariupolites (Oktyabrskii massif) and from alkaline metasomatic rocks (Dmytrivka vil.)

| Oxides, wt. % | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------|
| Sample | Na ₂ O | CaO | ZnO | MnO | MgO | Fe ₂ O ₃ | V ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | ZrO ₂ | TiO ₂ | Ta ₂ O ₅ | SiO ₂ | Total |
| <i>Oktyabrskii massif</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>X-M-10</i> colorless (9) | 12.90 | 0.07 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 31.31 | 0.09 | N. d. | 1.69 | 0.03 | 0.06 | 0.20 | 52.20 | 98.65 |
| <i>X-M-10</i> green (8) | 12.48 | 0.81 | 0.03 | 0.13 | 0.23 | 31.41 | 0.05 | " | 1.23 | 0.07 | 0.23 | 0.19 | 52.11 | 99.05 |
| <i>MAZ</i> (6) | 12.74 | 0.70 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 31.04 | N. d. | " | 1.50 | 0.03 | 0.10 | 0.08 | 52.37 | 98.93 |
| <i>Dmytrivka vil.</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>X9-2/13</i> (2) | 13.07 | 0.14 | 0.09 | 0.16 | 0.04 | 32.05 | 0.02 | N. d. | 1.21 | 0.02 | 0.16 | 0.34 | 52.79 | 100.12 |
| <i>X9-2-2</i> (6) | 12.74 | 0.40 | 0.08 | 0.49 | 0.14 | 29.64 | N. d. | " | 1.89 | 0.41 | 0.51 | 0.02 | 52.44 | 98.85 |
| <i>DG</i> (5) | 12.82 | 0.36 | N. d. | 0.15 | 0.20 | 30.91 | " | " | 1.74 | N. d. | 0.67 | N. d. | 52.16 | 99.01 |
| <i>DM-18/Z</i> (9) | 12.57 | 0.98 | 0.03 | 0.07 | 0.57 | 30.40 | " | " | 0.91 | 0.13 | 0.69 | 0.07 | 52.28 | 98.82 |
| <i>DM-18/G ar1</i> (6) | 13.02 | 0.72 | N. d. | 0.08 | 0.42 | 31.59 | " | 0.04 | 0.62 | 0.16 | 0.70 | 0.02 | 53.74 | 101.10 |
| <i>DM-18/G ar2</i> (6) | 12.96 | 0.80 | " | 0.08 | 0.60 | 30.79 | " | 0.02 | 0.94 | 0.09 | 0.81 | 0.02 | 54.03 | 101.13 |
| <i>DM-18a-1</i> (18) | 13.16 | 0.49 | " | 0.46 | 0.22 | 30.81 | " | 0.01 | 1.16 | 0.34 | 0.71 | 0.01 | 54.03 | 101.42 |
| <i>DM-18a-2</i> (11) | 13.52 | 0.53 | " | 0.53 | 0.23 | 30.91 | " | 0.01 | 1.01 | 0.23 | 0.78 | 0.00 | 53.59 | 101.33 |
| Crystallochemical coefficients on 6 atoms O | | | | | | | | | | | | | | |
| Sample | Na | Ca | Zn | Mn | Mg | Fe ³⁺ | V | Cr | Al | Zr | Ti | Ta | Si | Total |
| <i>Oktyabrskii massif</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>X-M-10</i> colorless (9) | 0.966 | 0.003 | 0.004 | 0.000 | 0.002 | 0.908 | 0.003 | N. d. | 0.075 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 2.011 | 3.976 |
| <i>X-M-10</i> green (8) | 0.938 | 0.029 | 0.001 | 0.004 | 0.012 | 0.912 | 0.002 | " | 0.056 | 0.001 | 0.006 | 0.002 | 2.006 | 3.968 |
| <i>MAZ</i> (6) | 0.949 | 0.029 | 0.001 | 0.003 | 0.011 | 0.897 | N. d. | " | 0.068 | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 2.012 | 3.975 |
| <i>Dmytrivka vil.</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>X9-2/13</i> (2) | 0.966 | 0.006 | 0.000 | 0.005 | 0.002 | 0.919 | 0.001 | N. d. | 0.054 | 0.000 | 0.004 | 0.004 | 2.011 | 3.971 |
| <i>X9-2-2</i> (6) | 0.948 | 0.016 | 0.002 | 0.016 | 0.008 | 0.856 | N. d. | " | 0.085 | 0.008 | 0.015 | 0.000 | 2.013 | 3.967 |
| <i>DG</i> (5) | 0.959 | 0.015 | N. d. | 0.005 | 0.012 | 0.898 | " | " | 0.079 | 0.000 | 0.020 | 0.000 | 2.013 | 4.000 |
| <i>DM-18/Z</i> (9) | 0.939 | 0.041 | 0.001 | 0.002 | 0.032 | 0.881 | " | " | 0.041 | 0.002 | 0.020 | 0.001 | 2.012 | 3.972 |
| <i>DM-18/G ar1</i> (6) | 0.943 | 0.029 | N. d. | 0.002 | 0.023 | 0.889 | " | 0.001 | 0.027 | 0.003 | 0.020 | 0.000 | 2.008 | 3.946 |
| <i>DM-18/G ar2</i> (6) | 0.933 | 0.032 | " | 0.002 | 0.033 | 0.862 | " | 0.001 | 0.041 | 0.002 | 0.023 | 0.000 | 2.006 | 3.935 |
| <i>DM-18a-1</i> (18) | 0.946 | 0.020 | " | 0.015 | 0.013 | 0.862 | " | 0.000 | 0.049 | 0.006 | 0.020 | 0.000 | 2.005 | 3.936 |
| <i>DM-18a-2</i> (11) | 0.976 | 0.021 | " | 0.017 | 0.013 | 0.868 | " | 0.000 | 0.044 | 0.004 | 0.022 | 0.000 | 1.997 | 3.962 |

Примітка. У дужках вказана кількість точкових аналізів для кожного зразка; все Fe перераховано на Fe³⁺; K₂O та Nb₂O₅ — в усіх аналізах не виявлено; F — 0,018 у *X9-2-2*; 0,025 у *DM-18/Z*; 0,004 у *DM-18/G ar1* та *DM-18/G ar2*; 0,002 у *DM-18a-1* та *DM-18a-2*; N. d. — не визначався.

Note. In brackets are numbers of point analysis for each sample; all Fe recalculated on Fe³⁺; K₂O and Nb₂O₅ were under detection limits in all samples; F — 0.018 in *X9-2-2*; 0.025 in *DM-18/Z*; 0.004 in *DM-18/G ar1* and *DM-18/G ar2*; 0.002 in *DM-18a-1* and *DM-18a-2*. N. d. — not determined.

час запису спектрів становила 2 см^{-1} , діаметр світлового зонда — 50 мкм . Використано розділювач з KBr та МСТ/А-детектор з охолодженням рідким азотом.

Результати та обговорення. Кристалохімія та особливості ізоморфних заміщень. Результати мікророзондових аналізів егірину (усереднені значення) наведено у табл. 1. З неї видно, що всі досліджені зразки представлені власне егіринами, але водночас для них характерний досить широкий набір домішок на рівні від $0,00n$ до $0,0n \text{ арфу}$, а також систематичні відхилення від стехіометричних співвідношень головних компонентів, що свідчить про певну дефектність структури. Серед високозарядних катіонів провідну роль відіграє Ті. Разом з ним в егіринах деяких відмін лужних метасоматитів і маріуполітів (меншою мірою) постійно присутні значущі домішки Zr. Враховуючи велику концентрацію егірину у згаданих вище типах порід (до 30 %), можна припустити, що за відсутності багатой цирконової або астрофілітової мінералізації саме егірин виступає в них у ролі основного резервуара цирконію. Концентрація Nb, Ta, як і ізовалентних з Fe^{3+} іонів V та Cr, в більшості досліджених кристалів знаходиться на межі чутливості мікророзондового аналізу. У вивчених зразках постійно наявні також двовалентні катіони — Ca, Mg, Mn та Zn (табл. 1).

Привертає увагу постійний *дефіцит катіонів у позиції M2* ($\text{Ca} + \text{Na} = 0,933\text{--}0,976 \text{ арфу}$), наслідком якого є загальний дефіцит суми катіонів у формулах піроксенів (табл. 1). Частково він може бути обумовлений втратою Na під дією рентгенівського пучка, але загалом вакансії у позиціях M2 можна вважати типовою особливістю досліджених егіринів. Цей дефіцит не корелює з жодним окремим елементом чи сумою декількох елементів, що свідчить про існування різних схем його зарядової компенсації. Найбільша кількість вакансій у M2 зафіксована в егіринах із маріуполітів Октябрьського масиву, альбітитів і астрофіліт-цирконієвих метасоматитів; найменша — в піроксенах з амфібол-егіринових метасоматитів.

Важливими особливостями складу вивчених егіринів є *постійна домішка* (до $0,026 \text{ арфу}$) *високозарядних катіонів* Ti, Zr та надлишкова кількість Si (табл. 1). Ці характерні риси безпосередньо пов'язані з гетеровалентними заміщеннями, які врівноважують дефіцит катіонів у позиції M2. Таким чином, компенсаторами

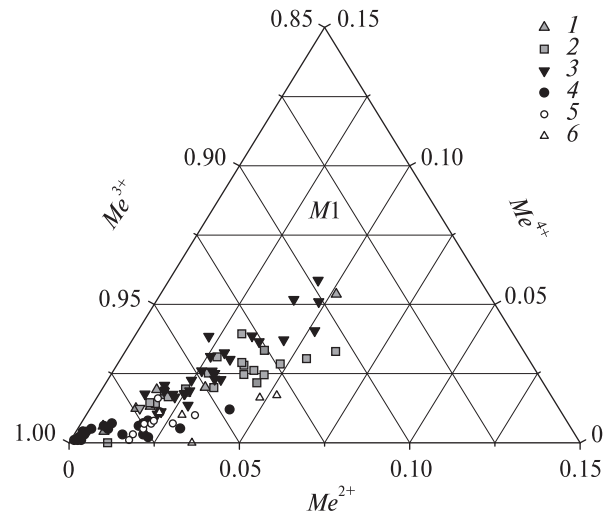


Рис. 2. Діаграма заселеності позиції M1 у вивчених егіринах. $\text{Me}^{2+} = \text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Zn}$; $\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{V} + \text{Cr}$; $\text{Me}^{4+} = \text{Ti} + \text{Zr}$. 1–3 — метасоматити: 1 — з астрофілітом, 2 — з амфіболом, 3 — егірин-альбітові; 4 — маріуполіти; 5 — фоноліти [8], 6 — мікрофойїти [8]

Fig. 2. Population of M1 position in studied aegirine crystals. $\text{Me}^{2+} = \text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Zn}$; $\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{V} + \text{Cr}$; $\text{Me}^{4+} = \text{Ti} + \text{Zr}$. 1–3 — metasomatic rocks: 1 — with astrophyllite, 2 — with amphibole, 3 — aegirine-albitite; 4 — mariupolites; 5 — phonolites [8], 6 — microfoyaite [8]

незбалансованого негативного заряду, пов'язаного з вакансіями в M2, можуть бути три групи катіонів: 1) високозарядні малорухливі Ti та Zr; 2) надлишковий Ca (за умови $\text{Ca}(M2) > \sum \text{Me}^{2+}(M1)$); 3) надлишкова кількість Si. Незначні домішки F (табл. 1) та OH-груп, ідентифікованих за слабкими піками в області 3500 см^{-1} в ІЧ-спектрах, можна також вважати другорядними чинниками балансу зарядів, при цьому роль F, вірогідно, зростає в егіринах із метасоматитів.

На рис. 2 видно, що у заселенні позицій M1 катіонами різної валентності існує чіткий основний тренд, відповідно до якого $\sum \text{Me}^{2+}(M1) \approx \sum \text{Me}^{4+}(M1)$, де $\text{Me}^{2+} = (\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Zn})$, а $\text{Me}^{4+} = (\text{Ti} + \text{Zr})$. У більшості зразків егірину з метасоматитів вміст високозарядних катіонів корелює з сумою двовалентних катіонів у пропорції 1 : 1 у відповідності до гетеровалентного заміщення в октадрах M1 за схемою $2\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti} + \text{Me}^{2+}$ (1) (рис. 3, a). Від цього тренду відхиляються у бік більшої частки двовалентних катіонів зразки егірину з маріуполітів та з амфібол-егіринових метасоматитів, що пов'язано зі зменшенням в них сумарного вмісту Ti і Zr та з реалізацією егірин-салітової схеми

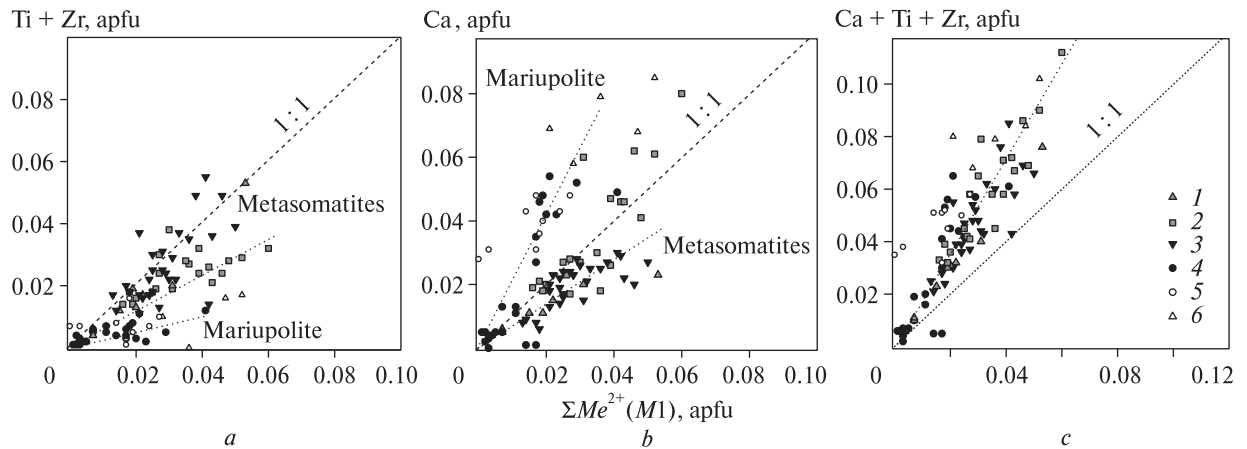


Рис. 3. Кореляції між сумою двовалентних катіонів у позиціях $M1$ та кількістю високозарядних катіонів ($Ti + Zr$) (a), Ca (b) та сумою ($Ti + Zr + Ca$) (c) в егіринах. Пунктирні лінії 1 : 1 відповідають ідеальним залежностям у процесі ізоморфізму за схемами $2Fe^{3+} \leftrightarrow Ti + Me^{2+}$ (a), $Fe^{3+} + Na \leftrightarrow Me^{2+} + Ca$ (b) та комплексній схемі ізоморфізму $3Fe^{3+}_{M1} + Na^+_{M2} \leftrightarrow Ti^{4+}_{M1} + 2Me^{2+}_{M1} + Ca^{2+}_{M2}$ (c). Умовні позначення такі ж, як на рис. 2

Fig. 3. Correlations between sum of Me^{2+} cations in $M1$ site and number of high charge cations ($Ti + Zr$) (a), Ca (b) and sum ($Ti + Zr + Ca$) (c) in aegirines studied. Dashed lines 1 : 1 correspond to the ideal relationships caused by substitutions $2Fe^{3+} \leftrightarrow Ti + Me^{2+}$ (a), $Fe^{3+} + Na \leftrightarrow Me^{2+} + Ca$ (b) and to complex substitution $3Fe^{3+}_{M1} + Na^+_{M2} \leftrightarrow Ti^{4+}_{M1} + 2Me^{2+}_{M1} + Ca^{2+}_{M2}$ (c). Symbols are the same as in Fig. 2

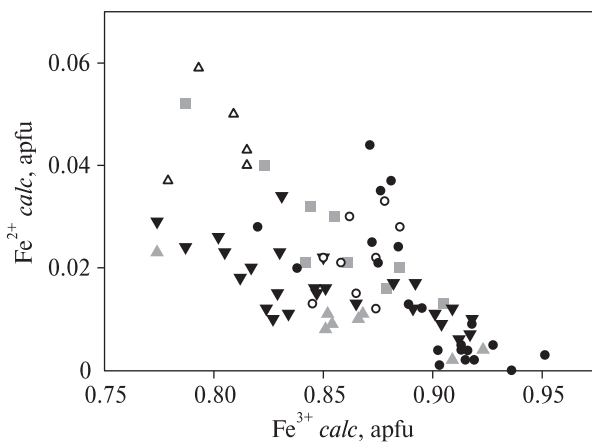


Рис. 4. Кореляція між різновалентними іонами заліза в егіринах. Вміст Fe^{2+} розрахований за рівнянням (5), Fe^{3+} — як $\Sigma Fe - Fe^{2+}$. Умовні позначення такі ж, як на рис. 2

Fig. 4. Correlation between Fe^{3+} and Fe^{2+} ions in aegirines. Fe^{2+} values were calculated using equation (5), Fe^{3+} — as $\Sigma Fe - Fe^{2+}$. Symbols are the same as in Fig. 2

ізоморфізму: $Na(M2) + Fe^{3+}(M1) \leftrightarrow Ca(M2) + Me^{2+}(M1)$ (2), яка в егірині мариуполітів домінує (рис. 3, b). Особливо низький вміст високозарядних катіонів спостерігається у егіринах із мариуполітів, що можна вважати їх характерною ознакою, пов'язаною, імовірно, зі збагаченням цих порід власними фазами високозарядних металів — цирконом і тантало-ніобатами.

Сумарний ефект двох описаних вище схем ізоморфізму відображено на рис. 3, c . Отрима-

ний єдиний для всіх вивчених зразків тренд залежності $\Sigma Me^{2+}(M1)$ від суми чотиривалентних катіонів та Ca свідчить, що двовалентні іони Mg , Mn та Zn можуть входити в структуру егірину одночасно як за класичною егірин-салітовою схемою (2), так і за схемою (1) в парі з високозарядними катіонами. Постійне переважання суми ($Ti + Zr + Ca$) над значеннями $\Sigma Me^{2+}(M1)$, яке зростає пропорційно до зростання значення ($Ti + Zr + Ca$) (рис. 3, c), логічно пояснити присутністю невеликої домішки Fe^{2+} та згаданим вище дефіцитом катіонів у позиціях $M2$, тобто ізоморфними заміщеннями за схемами $2Na(M2) \leftrightarrow Ca(M2) + \square(M2)$ (3) і/або $Fe^{3+}(M1) + Na(M2) \leftrightarrow Me^{4+}(M1) + \square(M2)$ (4), причому, з огляду на отримані кореляції (рис. 2, 3), схема (3) більш притаманна егіринам із мариуполітів та мікрофойяїтів, а (4) може мати місце в частині зразків із альбітитів і егірин-амфіболових метасоматитів.

Вміст Fe^{2+} у вивчених зразках дуже низький: за результатами перерахунку за методом балансу зарядів лише в одному зразку (DG) встановлено Fe^{2+} (10 % від сумарного заліза), в усіх інших зразках постійна присутність незначної домішки Fe^{2+} у позиції $M1$ фіксується лише за допомогою оптичної спектроскопії. Якщо припустити, що весь дефіцит Me^{2+} (рис. 4) пояснюється присутністю домішки Fe^{2+} , тобто не брати до уваги заміщення за схемами (3) і (4), то можна приблизно розрахувати кількість

двовалентного заліза у зразках за допомогою рівняння: $Fe^{2+} = Ca + (Ti + Zr + 2Ta) - (Mg + Mn + Zn)$ (5). Дефіцит катіонів у позиції $M2$ у такому випадку має бути пов'язаний з надлишковим Si .

Співвідношення різновалентних іонів заліза, отримане з використанням рівняння (5), відображено на рис. 4. Як видно з нього, в абсолютній більшості аналізів кількість Fe^{2+} не перевищує 0,04 арфу, тобто менше 5 % від загальної кількості іонів Fe . Найбільша частка Fe^{2+} відмічається в егіринах із мікрофойяїтів, найменша ($\leq 2,5$ % від ΣFe) — у піроксенах астрофілітових та альбіт-егіринових метасоматитів і у безбарвних зовнішніх зонах егіринів маріуполітів (рис. 5). Низький вміст Fe^{2+} цілком відповідає оптичним параметрам і результатам спектроскопічних досліджень егіринів. Більша частка Fe^{2+} призвела би до дефіциту позитивного заряду в формулах, а переміщення частини Fe у вакантні позиції $M2$ — до дефіциту катіонів у позиціях $M1$ цих піроксенів. Останнє маловірогідно, зважаючи на більшу силу кристалічного поля в позиції $M1$ та її "жорсткість" у порівнянні з відносно "гнучкими" поліедрми $M2$ [24, 22]. Попередні результати досліджень егіринів за допомогою оптико-спектроскопічних методів також свідчать про повну відсутність у них іонів Fe^{2+} в позиціях $M2$ [3, 16].

За співвідношенням Mg/Mn досліджені зразки чітко поділяються на егірини з маріуполітів та з метасоматитів різних типів: егірин-альбітових (альбітитів), амфібол- та астрофіліт-піроксенових. Кожна з цих вибірок на діаграмі $Mg - Mn$ утворює окрему лінійну залежність (рис. 5). Це свідчить про кристалізацію егіринів кожного типу порід у різних, досить вузьких діапазонах PTX -параметрів, що зумовлює сталі величини міжфазового розподілу Mg та Mn . Підвищений вміст Mn характерний для піроксенів альбітитів та егірин-астрофілітових метасоматитів, а також, за даними [8], для піроксенів фенолітів і особливо — мікрофойяїтів. В останніх Mg практично відсутній. Найнижчим вмістом Mn і найбільшим значенням Mg/Mn вирізняються егірини з амфібол-піроксенових метасоматитів (рис. 5).

Зростання частки Mn у мінералах лужних порід пов'язано з ростом активності кисню і переходом основної маси заліза в Fe^{3+} , що загалом співпадає з основним трендом кристалізації диференціатів лужних магм [18, 20].

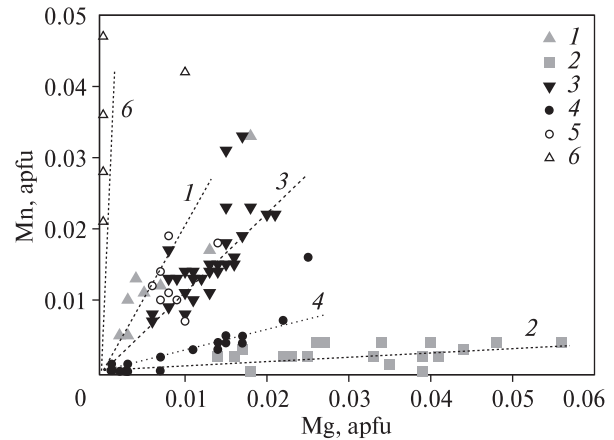


Рис. 5. Кореляції між Mg та Mn в егіринах із різних типів лужних порід Октябрського масиву та с. Дмитрівка. Умовні позначення такі ж, як на рис. 2. Номери ліній кореляційних залежностей відповідають номерам умовних позначок

Fig. 5. Correlations between Mg and Mn contents in aegirines from different types of alkaline rocks from Oktyabrskii massif and Dmytrivka vil. Symbols are the same as in Fig. 2. Numbers of correlation lines correspond to numbers of symbols

Якщо вважати, що лужні метасоматити пов'язані з легкими компонентами, відокремленими на певних стадіях диференціації магми, то загальна послідовність утворення егірин-вмісних порід Октябрського масиву та просторово пов'язаних з ними метасоматитів виглядає так: амфібол-егіринові метасоматити ($Mg/Mn \approx 20$) → маріуполіти ($Mg/Mn \approx 3,5$) → феноліти та альбітити ($Mg/Mn \approx 1$) → егірин-астрофілітові метасоматити ($Mg/Mn \approx 0,5$) → мікрофойяїти ($Mg/Mn < 0,05$) (рис. 5).

Зафіксований майже в усіх зразках надлишок Si відносно кількості тетраедричних позицій у формулі егірину ($Si > 2$ арфу) пояснити складно. Проте ретельні аналізи на сучасному обладнанні, виконані в різний час у двох різних лабораторіях Німеччини, так само, як і зроблені в Росії щойно опубліковані дані [8], демонструють відтворюваність результатів, що не дозволяє сумніватись у їх надійності. До того ж лише з урахуванням "надлишкової" кількості Si можливий баланс зарядів у кристалохімічних формулах (табл. 1). Разом з тим можливість заміщення за схемою $Fe^{3+}(M1) + Na(M2) \leftrightarrow Si(M1) + \square(M2)$ видається сумнівною через невідповідність розмірів октаедра $M1$ і малого катіона кремнію. Можна припустити, що реакцією кристалічної ґратки на надлишкову кількість Si буде поява структурних дефектів у

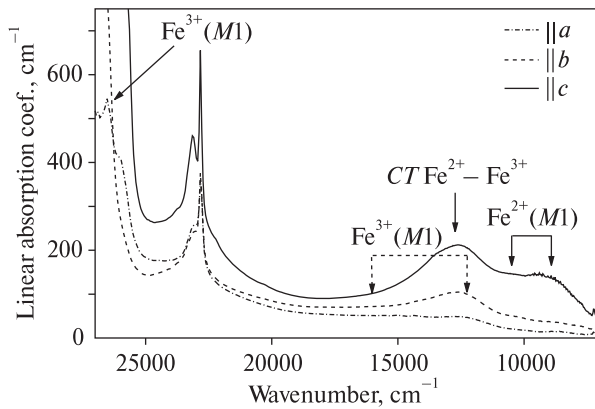


Рис. 6. Поляризовані оптичні спектри поглинання центральної світло-зеленої зони кристала егірину з маріуполіту Октябрського масиву (с. Донське, зр. X-M-10). Стрілочками вказані смуги поглинання різних ОАЦ

Fig. 6. Polarized optical absorption spectra of central light-green zone of aegirine crystal from mariupolite (sample X-M-10, Oktyabrskii massif, Donske vil.). Arrows indicate absorption bands caused by different OAC

вигляді окремих груп спарених тетраєдрів, які можна розглядати як фрагменти амфіболоподібної структури.

Спектри оптичного поглинання. Природа забарвлення та зональності егіринів. Аналіз оптичних спектрів поглинання вивчених зразків показує, що їхня конфігурація в поляризаціях $E\parallel c$, $E\parallel \sigma$ повністю визначена комбінацією смуг поглинання ізольованих іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} , а та-

кож смуги переносу заряду (ПЗ) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, в той час як у спектрах за $E\parallel a$ смуга ПЗ відсутня. Експериментально отримані значення спектральної позиції (енергії) смуг dd -переходів у іонах Fe^{3+} та Fe^{2+} , а також їх інтерпретацію на основі схем електронних енергетичних рівнів конфігурацій d^5 і d^6 (відповідно [23, 9, 15]) наведено в табл. 2. Ці дані для кожного зразка відповідають середнім значенням, розрахованим з поляризованих у трьох напрямках (уздовж ортогональних проєкцій кристалографічних осей, див. [15]) спектрів. Ультрафіолетовий (УФ) край спектрів егіринів у всіх поляризаціях перекритий крилом інтенсивної смуги поглинання в УФ-діапазоні, пов'язаної з ПЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+} (M1)$ [15] (рис. 6). Інтенсивні смуги ПЗ в УФ- ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$) та ближній ІЧ- ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) областях формують у поляризаціях $E\parallel c$, $E\parallel \sigma$ широкий максимум пропускання у зеленій області спектра (17000–19000 cm^{-1}), який і зумовлює типове забарвлення егірину у зелених тонах. Глибина цього максимуму і, відповідно, інтенсивність забарвлення залежать головним чином від інтенсивності смуги ПЗ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ з максимумом близько 12500 cm^{-1} .

Наведені у табл. 2 параметри кристалічного поля різновалентних іонів заліза демонструють однаковий тренд до зменшення сили кристалічного поля Dq зі збільшенням Са-компоненти та домішки високозарядних катіонів, тобто у разі відхилення складу егірину від стехіо-

Таблиця 2. Спектральна позиція смуг поглинання іонів Fe^{3+} , Fe^{2+} в спектрах егіринів, їх віднесення та розраховані параметри кристалічного поля Dq , B і C іонів заліза в позиції $M1$ (всі значення в cm^{-1})

Table 2. Spectral position of the bands caused by Fe^{3+} , Fe^{2+} ions in aegirine spectra, their assignments and calculated crystal field parameters Dq , B and C of iron ions in $M1$ position (all values are in cm^{-1})

| Sample | CT | Ion / Electronic level | | | | | | | Crystal field parameters | | | | |
|------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------|-------|--------------------------|-----------|-----|-----------|------|
| | $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ | Fe^{2+} | | Fe^{3+} | | | | | Fe^{2+} | Fe^{3+} | | | |
| | | ${}^5E_g({}^5D)$ | ${}^4T_{1g}({}^4G)$ | ${}^4T_{2g}({}^4G)$ | ${}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$ | ${}^4T_{2g}({}^4D)$ | ${}^4E_g({}^4D)$ | Dq | | B^* | C | Dq^{**} | |
| X-M-10 colorless | 14160 | 8755 | 10310 | 12305 | 17810 | 22813 | 23024 | 25810 | 26517 | 953 | 529 | 3505 | 1352 |
| X-M-10 green | 14050 | 8760 | 10295 | 12360 | 17990 | 22812 | 23030 | — | — | 953 | — | — | — |
| X9-2-2 | 14000 | 8570 | 10360 | 12310 | — | 22812 | 23101 | 24330 | 26627 | 947 | 545 | 3470 | 1344 |
| DM-18/G | 13450 | 8460 | 10260 | 12785 | — | 22806 | 23166 | 24180 | 26673 | 936 | 552 | 3455 | 1291 |

Примітка. * Для визначення параметра B використовувались значення енергії довгохвильових компонент переходу ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$; ** для розрахунку Dq використовувались рівняння для енергії рівня ${}^4T_{1g}({}^4G)$.

Note. * Values of B parameter were calculated using energies of long-wavelength maxima of ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$ transition; ** Dq values were calculated using energy equation for ${}^4T_{1g}({}^4G)$ level.

метричного (див. табл. 1). Ця тенденція свідчить про зростання середньої довжини зв'язку $Me-O$ в позиціях $M1$ внаслідок гетеровалентних заміщень. Паралельно зростає величина параметра B іонів Fe^{3+} , що відповідає більш іонному характеру хімічного зв'язку [9, 23].

В ІЧ-спектрах егіринів наявні слабкі вузькі смуги ОН-груп в районі 3500 і близько 7000 cm^{-1} (фундаментальне валентне коливання і його перший обертон відповідно, рис. 6). Імовірно, поява їх у структурі безводного піроксену зумовлена виникненням вакансій у позиціях $M2$.

Найбільші зміни відносної інтенсивності смуг поглинання різних ОАЦ спостерігаються вже за незначного відхилення складу піроксену від "чистого" егірину. Разом зі збільшенням діоксид-геденбергітової складової лише на $2-5\%$ у спектрах егірину спостерігається стрімке зростання смуги переносу заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, що супроводжується інтенсифікацією смуги ПЗ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ близько 800 nm і появою посиленних обмінною взаємодією смуг іонів Fe^{2+} ($M1$) у ближній ІЧ-області (табл. 2). Ці смуги, інтенсивність яких на два-три порядки вища за інтенсивність слабких піків заборонених переходів в d^5 -іонах Fe^{3+} , накладаються на спектр ізольованих іонів Fe^{3+} , що призводить до часткового, а згодом і повного "маскування" спектра Fe^{3+} [15]. Лише найбільш виражена розщеплена вузька смуга близько 435 nm (перехід ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$) зберігається у вигляді гострого подвійного піка. Як показано у роботі [16], надалі у ряду егірин — геденбергіт параметри спектрів змінюються плавно, відповідно до поступового зменшення вмісту Fe^{3+} і зростання співвідношення $Fe^{2+}/\Sigma Fe$. Найбільша інтенсивність смуги $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ і, особливо, смуги ПЗ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ притаманна спектрам егірин-салітів і, особливо, егірин-авгітів, що відповідає типовим рисам їх хімічного складу.

З метою уточнення впливу кристалохімічних чинників на забарвлення егіринів, три ідіоморфних зональних кристали із маріуполітів Октябрського масиву були детально проаналізовані на мікрозонді, а потім вивчені за допомогою оптико-спектроскопічного методу. В них спостерігалась зміна кольору від зеленого (світло-зеленого) в центральних частинах зерен до світло-жовто-зеленого, майже безколірного в крайових частинах.

Результати електронно-зондового аналізу (середні значення по двох кристалах, зр. $X-M-10$) наведено в табл. 1. Вони свідчать про більший

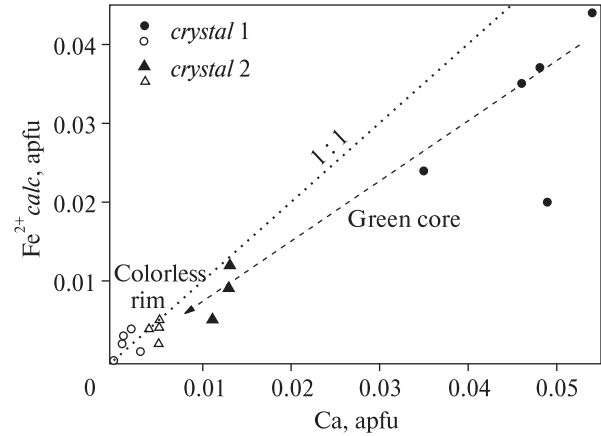


Рис. 7. Варіації вмісту Ca та Fe^{2+} в різних ділянках зональних кристалів егіринів із маріуполітів Октябрського масиву (зр. $X-M-10$). Стрілкою показано напрямок росту кристалів. Відкриті значки відповідають аналізам у периферійних слабо забарвлених частинах кристалів

Fig. 7. Variations of Ca and Fe^{2+} amounts in different parts of zoned aegirine crystals from mariupolite, sample $X-M-10$. Arrow shows direction of crystals' growth. Open icons correspond to outer colourless areas of the crystals

вміст кальцієвого компонента в центральних густіше забарвлених частинах кристалів у порівнянні зі світлішими крайовими частинами. Найбільш контрастно змінюються концентрації Ca , Mg , Mn , а з елементів-хромофорів — Ti . Сумарний вміст заліза практично не зазнає змін. Разом з тим перерахунок сумарного заліза на Fe^{2+} та Fe^{3+} за формулою (5)

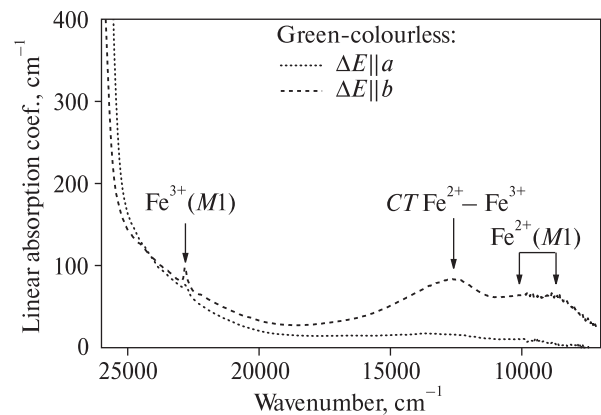


Рис. 8. Різниця інтенсивності поглинання між зеленою центральною та безколірною периферійною частинами зонального кристала егірину ($X-M-10$) в діапазоні $26000-7000\text{ cm}^{-1}$ в поляризаціях $E||\sigma$ та $E||a'$

Fig. 8. Polarized spectra of absorption difference between central green and outer colorless parts of zoned aegirine crystal ($X-M-10$) in diapason $26000-7000\text{ cm}^{-1}$; $E||\sigma$ and $E||a'$

показує значне (у два–п'ять разів) зменшення кількості Fe^{2+} у світлій крайовій зоні (рис. 7). Враховуючи, що інтенсивність смуги ПЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ пропорційна величині $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$, така зміна близьких до нуля значень концентрації Fe^{2+} за мінімальних коливань Fe^{3+} має призводити до різних "стрибків" інтенсивності широкої смуги ПЗ в районі 12500 см^{-1} у спектрах егіринів вже за незначного коливання вмісту геденбергітової складової.

Саме такі зміни у спектрах поглинання простежуються у разі порівняння зелених центральних і освітлених крайових частин кристалів егірину з маріуполітів. На оптичних спектрах поглинання, знятих у центральних відносно густо забарвлених ядрах кристалів у поляризаціях $E\parallel c$ та $E\parallel \sigma$, домінують край УФ-поглинання $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ та інтенсивна смуга ПЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ з накладеними на її довгохвильовий край підсиленими обмінною взаємодією смугами дублета переходу ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в іонах Fe^{2+} (M1) (рис. 6). Водночас у спектрах крайових освітлених зон інтенсивність смуги ПЗ дуже мала, а смуги дублета Fe^{2+} взагалі відсутні або проявляються лише в результаті розкладу спектра на окремі компоненти. Ці зміни добре помітні на графіках різниці поглинання зеленої та безколірної зон у різних поляризаціях (рис. 8). Гострі піки забороненого переходу ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, 4E в Fe^{3+} в районі 22000 см^{-1} у всіх поляризаціях мають приблизно однакову інтенсивність, яка практично не змінюється в різнозабарвлених зонах. Так само майже ідентичні, за винятком більш інтенсивного УФ-поглинання в зеленій зоні, оптичні спектри обох зон у поляризації $E\parallel a'$, де відсутня смуга ПЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (рис. 8).

Отже, спектри різнозабарвлених зон кристала егірину розрізняються головним чином інтенсивністю смуг поглинання парних оптично-активних центрів ПЗ з участю іонів заліза: $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ у короткохвильовому діапазоні та $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в червоній області. Інтенсифікація короткохвильового поглинання в центральних зелених зонах може бути пов'язана також зі зростанням у них вмісту Ті завдяки ролі смуг ПЗ $\text{O}^- \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ та $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Отримані спектроскопічні дані узгоджуються з емпіричними спостереженнями, згідно з якими найінтенсивніше забарвлення (до темно-зеленого) мають піроксени проміжного складу зі значним вмістом як геденбергітового, так і егіринового міналів (егірин-геден-

бергіти). На противагу їм "чисті" егірини в шліфах бувають майже безбарвними або світло-салатно-зеленими.

Висновки. 1. Егірини з різних мінеральних асоціацій лужних порід Приазов'я характеризуються специфічними особливостями хімічного складу, що можуть бути типоморфними ознаками. Загальною рисою вивчених піроксенів Октябрського масиву та метасоматитів с. Дмитрівка є дефіцит катіонів у позиції M2.

2. Характерною рисою егіринів метасоматитів с. Дмитрівка є підвищений вміст Ті, а для альбіт-егіринових та астрофілітових метасоматитів ще й домішка Mn. За вмістом титану егірини метасоматитів чітко відрізняються від піроксенів маріуполітів, а за співвідношенням Mg/Mn розрізняються егірини як з різних типів метасоматитів, так і з маріуполітів.

3. В егіринах метасоматитів с. Дмитрівка і, меншою мірою, в піроксенах маріуполітів постійно присутні значущі домішки Zr. Враховуючи велику об'ємну масу егірину у згаданих вище типах порід можна припустити, що в міаскітах за відсутності цирконової або астрофілітової мінералізації саме егірин є основним носієм цирконію.

4. Як оптичні, так і отримані раніше ЯГР-спектри свідчать про входження іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} лише у позиції M1 егіринів. Наявність в ЯГР-спектрах раніше досліджених зразків трьох різних дублетів Fe^{2+} залежно від співвідношення Ca і Na в найближчих позиціях M2 і нестатистичний розподіл комбінацій Fe^{2+} —3M2 вказують на явища впорядкування та домінують роль механізму локальної компенсації заряду за гетеровалентного ізоморфізму [16].

5. Підтверджено раніше зроблений нами висновок [15], що характерне забарвлення егірину в світло-жовто-зелених тонах зумовлено комбінацією смуг переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ у короткохвильовому діапазоні видимої області спектра та смуги ПЗ в парах $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ близько 800 нм. Зі збільшенням діоксид-геденбергітової складової лише на 2—5 % у спектрах егірину стрімко зростають обидві ці смуги, що спричиняє появу більш насиченого коричнево-зеленого забарвлення. Цей механізм відповідає і за кольорову зональність деяких егіринів.

Ця стаття стала можливою завдяки кваліфікованій допомозі Д. Реде (Потсдам) та Й. Ніссена (Берлін) у мікрозондових досліджен-

нях, а також за сприяння Г. Франца у роботі автора в лабораторії ІЧ-спектроскопії Технічного Університету (Берлін). Автор також вдячний О.М. Платонову та С.Г. Кривдіку (співробітниками

Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ) за корисну дискусію і доброзичливі зауваження, які допомогли полішити статтю.

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., Кривдік С.Г. Деякі петрологічні та геохімічні критерії еволюції Олександрівського масиву лужних порід (Україна) // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 4. — С. 53—65.
3. Бахтин А.И. Пороодообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1985. — 192 с.
4. Донской А.Н. Нефелиновый комплекс Олександрівського щелочного массива. — Киев : Наук. думка, 1982. — 151 с.
5. Елисеєв Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. — М. - Л. : Наука, 1965. — 204 с.
6. Кривдік С.Г., Моргунов В.Г. Про формаційну приналежність лужних метасоматитів Східного Приазов'я // Геохімія та рудоутворення. — 2010. — Вип. 28. — С. 16—25.
7. Кривдік С.Г., Ткачук В.И. Петрологія щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
8. Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. Еволюція хімізму фемічних мінералів в Олександрівському масиві лужних порід (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн. — 2014. — 36, № 4. — С. 5—19.
9. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. — М. : Недра, 1975. — 327 с.
10. Минералогия Приазовья / Отв. ред. Е.К. Лазаренко. — Киев : Наук. думка, 1981. — 432 с.
11. Осокин Е.Д. Метасоматиты Олександрівського щелочного массива // Редкометалльные метасоматиты щелочных массивов. — М. : Наука, 1967. — С. 95—133.
12. Пороодообразующие пироксены Украинского щита / Отв. ред. И.С. Усенко. — Киев : Наук. думка, 1979. — 226 с.
13. Руденко С.А. Генезис и структурные особенности мариуполитов // Зап. Ленингр. гор. ин-та. — 1962. — 43, вып. 2. — С. 3—25.
14. Трегер В.Е. Оптическое определение породообразующих минералов. — М. : Недра, 1980. — 208 с.
15. Хоменко В.М., Платонов А.Н. Пороодообразующие пироксены: оптические спектры, окраска и плеохроизм. — Киев : Наук. думка, 1987. — 216 с.
16. Хоменко В.М., Польшин Э.В., Платонов А.Н., Бучинская Н.И. Оптическая и мессбауэровская спектроскопия железа в пироксенах эгирин-салитового ряда // Минерал. журн. — 1983. — 5, № 2. — С. 47—60.
17. Царовский И.Д. О зональности в мариуполитизированных щелочных породах // Докл. АН СССР. — 1960. — 130, № 6. — С. 1341—1344.
18. Шеремет Е.М., Кривдік С.Г., Пигулевский П.И., Кулик С.Н., Бурахович Т.К., Загнитко В.Н., Бородыня Б.Н., Стрекозов С.Н., Николаев Ю.И., Николаев И.Ю., Сетая Л.Д., Алехин В.И. Субщелочной докембрийский магматизм и тектоно-геофизические особенности Восточного Приазовья Украинского щита / Под ред. А.В. Андциферова. — Донецк : Ноулидж, 2010. — 289 с.
19. Armstrong J.T. Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments // Electron probe quantification / Eds K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury. — New York : Plenum Press, 1991. — P. 261—315.
20. Markl G., Marks M.A.W., Frost B.R. On the controls of oxygen fugacity in the generation and crystallization of peralkaline melts // J. Petrol. — 2010. — 51. — P. 1831—1847.
21. Morozewicz J. Der Mariupolit und seine Blutsverwandten // Miner. und Petrogr. Mitt. — 1930. — Bd 40, H. 5—6. — P. 335—436.
22. Nestola F., Tribaudino M., Boffa Bolaran T., Liebske C., Bruno M. The crystal structures of pyroxenes along the jadeite-hedenbergite and jadeite-aegirine joins // Amer. Miner. — 2007. — 92. — P. 1492—1501.
23. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions // J. Phys. Soc. Jap. — 1954. — 9, No 5. — P. 753—780.
24. Thompson R.M., Downs R.T. Model pyroxenes II: Structural variation as a function of tetrahedral rotation // Amer. Miner. — 2004. — 89. — P. 614—628.

Надійшла 27.04.2015

REFERENCES

1. Aynberg, L.F. (1933), *Tr. Vsesojuz. geol.-razved. ob-nja*, Russia, Vyp. 196, pp. 48-64.
2. Amashukeli, Yu.A., Dubyna, O.V. and Kryvdiuk, S.G. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 33 No 4, pp. 53-65.

3. Bahtin, A.I. (1985), *Rock-forming minerals, optical spectra, crystal chemistry, colouring, typomorphism*, Izd-vo Kazan. Univ., Kazan', 192 p.
4. Donskoj, A.N. (1982), *Nephelin complex of Oktyabrskii alkaline massif*, Nauk. dumka, Kyiv, 151 p.
5. Eliseev, N.A., Kushev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965), *East Pryazov proterozoic intrusive complex*, Nauka, Moscow-Leningrad, 204 p.
6. Kryvdik, S.G. and Morgun, V.G. (2010), *Geochemistry and ore formation*, Kyiv, Ukraine, Vyp. 28, pp. 16-25.
7. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrology of alkaline rocks of Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, 408 p.
8. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Amashukeli, Yu.A. and Dubyna, O.V. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 36 No 4, pp. 5-19.
9. Marfunin, A.S. (1975), *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*, Nedra, Moscow, 327 p.
10. Lazarenko, E.K. (ed.) (1981), *Mineralogy of Pryazov area*, Nauk. dumka, Kiev, 432 p.
11. Osokin, E.D. (1967), *Rare metal metasomatites of alkali massifs*, Nauka, Moscow, pp. 95-133.
12. Usenko I.S. (ed.) (1979), *Rock-forming pyroxenes of Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, 226 p.
13. Rudenko, S.A. (1962), *Zap. Leningrad. gorn. inst.*, Vol. 43 Vyp. 2, pp. 3-25.
14. Treger, W.E. (1980), *Optical determination of rock-forming minerals*, Nedra, Moscow, 208 p.
15. Khomenko, V.M. and Platonov, A.N. (1987), *Rock-forming pyroxenes, optical spectra, colour and pleochroism*, Nauk. dumka, Kyiv, 216 p.
16. Khomenko, V.M., Polshin, E.V., Platonov, A.N. and Buchynska, N.I. (1983), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 5 No 2, pp. 47-60.
17. Tsarovskii, I.D. (1960), *Dokl. AS USSR*, Vol. 130 No 6, pp. 1341-1344.
18. Sheremet, E.M., Kryvdik, S.G., Pihulevskyy, P.I., Kylik, S.N., Burakhovich, T.K., Zagnitko, V.M., Borodynya, B.N., Strekozov, S.N., Nikolaev, Yu.I., Nikolaev, I.Yu., Setaya, L.D. and Alekhin, V.I. (2010), in Antsiferov, A.V. (ed.), *Soubshelochnoj dokembrijskij magmatizm i tektono-geofizicheskie osobennosti Vostochnogo Priazov'ja Ukrainського schita*, Knowledge, Donetsk, 289 p.
19. Armstrong, J.T. (1991), in Heinrich, K.F.J. and Newbury, D.E. (eds), *Electron probe quantification*, Plenum Press, New York, pp. 261-315.
20. Markl, G., Marks, M.A.W. and Frost, B.R. (2010), *J. Petrol.*, Vol. 51, pp. 1831-1847.
21. Morozewicz, J. (1930), *Miner. und Petrogr. Mitt.*, Bd. 40 H. 5-6, pp. 335-436.
22. Nestola, F., Tribaudino, M., Boffa Bolaran, T., Liebske, C. and Bruno, M. (2007), *Amer. Miner.*, Vol. 92, pp. 1492-1501.
23. Tanabe, Y. and Sugano, S.J. (1954), *J. Phys. Soc. Jap.*, Vol. 9 No 5, pp. 753-780.
24. Thompson, R.M. and Downs, R.T. (2004), *Amer. Miner.*, Vol. 89, pp. 614-628.

Received 27.04.2015

В.М. Хоменко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ЭГИРИНОВ ОКТЯБРЬСКОГО МАССИВА И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ПРИАЗОВЬЯ

Кристаллохимические особенности наиболее распространенного фемического минерала щелочных пород — эгирина были исследованы на образцах из нефелиновых сиенитов Октябрьского массива и пространственно близких к ним щелочных метасоматитов (Восточное Приазовье, Украина). Работа выполнена с применением комплекса локальных химико-аналитических и спектроскопических методов. Особое внимание уделено гетеровалентным изоморфным замещениям, их зависимости от условий образования (парагенетических ассоциаций минералов) и связи с интенсивностью окраски. Состав эгиринов из 11 образцов пород изучен с помощью микрозонда. Монокристалльные поляризованные оптические и ИК-спектры были получены, соответственно, в диапазонах 33000—5600 и 7000—1000 см⁻¹. Общей чертой изученных щелочных пироксенов Октябрьского массива и метасоматитов с. Дмитровка оказался дефицит катионов в позиции M2, который частично компенсируется избытком Si. Для эгиринов метасоматитов характерно повышенное содержание Ti (до 1,1—1,5 % TiO₂) и существенные примеси Zr (до 0,7—0,8 % ZrO₂), а для альбит-эгириновых и астрофилитовых метасоматитов — также примесь Mn (до 1,0 % MnO). Вариации состава изученных эгиринов происходят главным образом за счет гетеровалентных изоморфных замещений 2Fe³⁺(M1) ↔ (Ti, Zr)(M1) + Me²⁺(M1) + Fe³⁺(M1) + Na(M2) ↔ Me²⁺(M1) + Ca(M2). Рассчитанное по сумме этих замещений содержание Fe²⁺ составляет 0—0,04 атома на элементарную ячейку, что не превышает 5—6 % от общего количества ионов Fe. Пироксены из мариуполитов и разных типов метасоматитов различаются между собой по соотношению Mg/Mn. Оптические спектры поглощения свидетельствуют о вхождении ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ только в позиции M1 структуры. Окраска "чистых" эгиринов в светлых желто-зеленых тонах обусловлена комбинацией полос переноса заряда O²⁻ → Fe³⁺ в коротковолновом диапазоне и Fe²⁺ → Fe³⁺ около 13000 см⁻¹. При увеличении содержания диопсид-геденбергитовой составляющей

всього на 2–5 % и, соответственно, росте доли Fe^{2+} в два–три раза в спектрах близкого к стехиометрическому эгирина наблюдается стремительное усиление обеих этих полос, что вызывает появление насыщенной зеленой окраски. С этим механизмом связана цветовая зональность эгиринов.

Ключевые слова: эгирин, кристаллохимия, изоморфизм, оптическая спектроскопия, окраска.

V.M. Khomenko

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

CRYSTAL CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY OF AEGIRINES FROM OKTYABRSKII MASSIF AND ALKALINE METASOMATIC ROCKS OF AZOV REGION

Crystal-chemical peculiarities of the most common Fe-bearing mineral of alkaline rocks, aegirine, were studied on samples from Oktyabrskii massif nepheline sienites and spatially close to them alkaline metasomatic rocks (East Azov region, Ukraine). The analytical data were collected using a set of chemical and spectroscopic methods. Particular attention was paid to complex heterovalent substitutions, their connections with the conditions of rock formation fixed in paragenetic mineral assemblages, and colour of the mineral. Aegirine composition was studied using a microprobe method in 11 rock samples. Single crystal polarized optical absorption- and IR spectra were measured in the ranges 33000–5600 and 7000–1000 cm^{-1} , respectively. The deficiency of cations in the *M2* position, partially compensated by an excess of Si, is a common feature of the studied Na- Fe^{3+} pyroxenes from Oktyabrskii massif and metasomatic rocks. Aegirines from metasomatites are characterized by an increased content of Ti (up to 1.1–1.5 % TiO_2) and significant impurity of Zr (up to 0.7–0.8 % ZrO_2). Impurity of Mn (up to 1.0 % MnO) is typical for pyroxenes from the albite-aegirine and astrophyllite metasomatites. Variations in the composition of the aegirines studied occur mainly due to the heterovalent isomorphic substitutions $2\text{Fe}^{3+} (M1) \leftrightarrow (\text{Ti}, \text{Zr}) (M1) + \text{Me}^{2+} (M1)$ and $\text{Fe}^{3+} (M1) + \text{Na} (M2) \leftrightarrow \text{Me}^{2+} (M1) + \text{Ca} (M2)$. Fe^{2+} content was calculated on the basis of the sum of these substitutions. It results in 0–0.04 Fe^{2+} atoms per unit cell, that does not exceed 5–6 % of the total number of Fe ions in the aegirine samples. Pyroxenes from different metasomatic rocks and mariupolites differ also in the ratio Mg/Mn. Optical absorption spectra indicate occurrence of both Fe^{3+} and Fe^{2+} ions only in the *M1* structural position. Weak greenish-yellow colour of "pure" aegirines is caused by a combination of charge transfer (CT) bands $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ in UV area and $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ centered at 13000 cm^{-1} . An increase in the diopside-hedenbergite component in Na- Fe^{3+} pyroxene, close to the stoichiometric aegirine, accompanied by a sharp increase in the relative content of Fe^{2+} . These changes lead to rapid intensification of both CT bands in the aegirine spectra that causes typical intense green colour of the mineral. The same mechanism is responsible for the colour zonation in the studied aegirine crystals.

Keywords: aegirine, crystal chemistry, isomorphic substitutions, optical spectroscopy, colouration.