Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П.Семененка НАН України
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П.Семененка НАН України

Кваліфікаційна наукова
робота на правах рукопису

Луньов Євген Сергійович

УДК 552.33(477)

ДИСЕРТАЦІЯ

Петрологія лужних порід Покрово-Киріївського масиву

04.00.08 – петрологія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Є.С. Луньов

(підпис)

Науковий керівник Кривдік Степан Григорович, доктор геолого-мінералогічних наук, професор

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Луньов Є.С. Петрологія лужних порід Покрово-Киріївського масиву. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 04.00.08 «петрологія». – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена вивченню лужних порід Покрово-Киріївського масиву. Покрово-Киріївський масив розташований у південно-східній частині України, в адміністративних межах Старобешівського району Донецької області. У зв'язку з невеликою кількістю відслонень виверженых порід в зоні зчленування Донбасу із Приазовською частиною Українського щита, вивчення порід цієї зони проводилось здебільшого за матеріалами бурових свердловин, а також інших пошукових підземних виробок.

Найбільшою кількістю виверженых порід характеризується долина р.Кальміус, а також р. Мокра Волноваха та Суха Волноваха. Комплекс займає досить велику площу, витягнуту більш ніж на 80 км у вигляді смуги субширотного простягання шириною 5-6 км, обмежену на заході с. Ново-Троїцьке, а на сході с. Покрово-Киріїве (Покрово-Киріївська структура).

В структурному відношенні магматичний комплекс приурочений до меж двох різних регіонів – складчастого Донбасу і Приазовського блоку Українського кристалічного щита. Геологічні матеріали, які підтверджуються даними ізотопного віку, показують, що розглянутий комплекс сформувався в порівняно вузький проміжок часу – середній-пізній девон. Вважалося, що формування комплексу відбувалося в чотири фази з утворенням чотирьох субкомплексів, які представлені відповідними серіями порід (від древніх до молодих). В роботі головну увагу приділено лужним (нефеліновим) породам (маліньїтам та ювітам), опис інших порід ведеться (з деякими доповненнями та змінами автора) переважно за літературними даними.

Проблема походження лужних порід завжди викликала жваві дискусії дослідників на різних етапах розвитку петрологічної науки. Не винятком є і Покрово-Киріївський масив. Більшість дослідників вважають, що маліньїти та ювіти є магматичними породами. Висловлювалися припущення, що маліньїти утворилися в результаті фенітизації піроксенітів та габроїдів. Автор вважає, що наявні петрологічні, геохімічні та мінералогічні дані однозначно свідчать про магматичну природу маліньїтів та ювітів. В самому Покров-Киріївському масиві наявні ефузивні та дайкові еквіваленти (фонолітоїди, фоноліти, псевдолейцитові дайки цих порід), хоча вони дещо відрізняються від повнокристалічних ювітів і маліньїтів.

За структурою та мінеральним складом досліджувані маліньїти та ювіти аналогічні або повністю ідентичні одноіменним породам в інших лужних комплексах, магматичний генезис яких обґрунтовано відомими дослідниками (маліньїти – аналоги рисчоритів Хібін, ювіти – аналоги ювітів комплексу Фен).

Інтрузія власне лужних порід складена маліньїтами та ювітами. На слабовивітрілій поверхні маліньїти світло-сірі, з вкрапленістю темно-зеленого до чорного піроксену, іноді видно лусочки буруватого біотиту, досить рідко спостерігаються дрібні заокругленої чи кутастої форми, темні або складені переважно буроватою слюдою ксеноліти розміром до 1-3 см. Головні породоутворювальні мінерали досліджуваних маліньїтів (%): калішпат – 30-35; нефелін – 25-30; клінопіроксен – 20-30; сфен – 3-5, на окремих ділянках у дрібних скупченнях до 10; Са-ринколіт (гетценіт) – 3-5; флогопіт – 2-5 на окремих ділянках породи в мікрозернистих скупченнях – до 10; амфібол – 2-5; акцесорні мінерали – пірит, магнетит, флюорит, апатит, REE-фторкарбонати, стронціаніт, пірофаніт. Середній мінеральний склад ювіту наступний (%): калішпат – 51, нефелін (та продукти його заміщення – канкриніт, мусковіт – 36, егірин-діопсид + біотит – 3, кальцит – 3, сфен, апатит, рудний мінерал – 3. Ювіти залягають як вузька інтрузія північно-

західного простягання серед маліньїтів. На розрізі геологічної схеми ювіти займають більший об’єм порівняно з маліньїтами.

Як показали мікрозондові дослідження, в цих породах є як більш магнезіальні – егірин-саліти – в ядрах зональних кристалів, так і більш лужні піроксени та акміти (мікроліти, облямівки зональних піроксенів). В маліньїтах більшість дрібних зелених піроксенів знаходиться в основній нефелін-калішпатовій масі. Рідше трапляються крупніші (до 0,8 см) зональні кристали. Дрібні включення піроксенів спостерігаються в слюдах, гетценіті, магнетиті, інколи в Sr-апатиті.

Спостерігаються чотири головні форми виділення амфіболів. Найчастіше – це порівняно крупні (до 0,5-1,0, іноді до 2-4 мм) зерна з дрібними численними пойкілітовими включеннями нефеліну, клінопіроксену та магнетиту. Другою формою виділення амфіболу є більш дрібні зерна, що заміщують центральну (ядерну) частину клінопіроксену, також трапляється заміщення клінопіроксенів більш лужного складу – оболонки фенокристів та мікролітів основної маси. Фіксувалися мікроскопічні включення амфіболу в Sr-фторапатиті. В останньому, очевидно, амфібол являє собою дрібне твердофазне включення. Як окрему форму можна розглядати виділення майже безбарвного амфіболу в суттєво флогопітовому ксеноліті.

Нефелін є головним фельдшпатоїдом досліджуваних маліньїтів та ювітів, вміст якого становить близько третини об’єму порід. Однак цей фельдшпатоїд в маліньїтах порівняно з іншими породоутворювальними мінералами (піроксени, слюди, амфіболи й навіть содаліт) має найменші розміри (найчастіше не більше 0,1 мм). Як правило, він утворює ідіоморфні з дещо заокругленими («оплавленими») контурами пойкілітові вкраплення в інших мінералах: калішпаті, слюдах, амфіболах, гетценіті, магнетиті. Рідше пойкілітові вкраплення нефеліну фіксуються у фенокристах піроксенів, по краях зональних зерен або дуже рідко – в мікролітах.

Магнетит частіше представлений поодинокими мікроскопічними, в більшості кородованими зернами, які нерідко заміщуються піритом. Він

також фіксується в центральній частині крупних кристалів клінопіроксену у вигляді пойкілітових включень. Трохи більше магнетиту в ксеноліті, де він ксеноморфно розташовується серед лусочок флогопіту. Згідно з результатами мікрозондових досліджень, вміст TiO_2 у титаномагнетиті становить 9-14%, він також збагачений на хром (до 4% Cr_2O_3). На думку автора, це разом з високим вмістом магнію в слюдах та амфіболах може свідчити про первинну ультрабазитову природу цього перетвореного (під впливом лужного розплаву) ксеноліту.

Слюди маліньїтів розташовуються в загальній масі породи, створюючи крупні порфіроподібні поодинокі виділення ромбоподібної, прямокутної чи неправильної форми з численними пойкілітовими включеннями: дрібними та мікроскопічними – нефеліну, середніх розмірів – зеленого клінопіроксену, рідше – титаніту, магнетиту та Sr-фторапатиту. Такі слюди мають інтенсивне забарвлення в червонувато-бурих відтінках, що є значно густішим, ніж у слюді ксеноліту, пряму схему абсорбції, іноді спостерігається практично однаковий плеохроїзм по Ng і Np.

Польові шпати маліньїтів представлені винятково калієвими різновидами, які у попередніх публікаціях називалися ортоклазом або санідином. Очевидно, польові шпати потребують додаткових рентгеноструктурних досліджень. Калішпати в маліньїтах присутні у вигляді крупних ксеноморфних оптично гомогенних зерен із численними пойкілітовими вкрапленнями нефеліну та інших мінералів. За даними мікрозондових аналізів вони представлені майже чистим калієвим різновидом з невеликим вмістом BaO (в одному аналізі 5,6 %) і Na_2O.

Вважається, що між маліньїтами та ювітами існують поступові переходи, проте за результатами наших досліджень ці породи дискретні. В первинних породах вперше (за допомогою мікрозондового аналізу) визначено хімічний склад породоутворювальних (піроксени, амфіболи, фельдшпатоїди, слюди, польові шпати, магнетити) та акцесорних мінералів, виявлено низку їх особливостей. Незмінені маліньїти та ювіти належать до

порід агпаїтової серії, коефіцієнт агпаїтності в яких досягає 1,3. За пойкілітовою структурою (включення нефеліну в інших мінералах), досліджувані лужні породи подібні до рисчоритів Хібінського масиву. Як лужні породи агпаїтового ряду маліньїти та ювіти Покрово-Киріївського масиву збагачені такими несумісними елементами як Zr, REE, Y, Nb, акцесорні мінерали яких представлені бастнезитом, бритолітом, титаноніобатами, катаплеїтом тощо. Для них також є характерним високий вміст стронцію, що фіксується у таких мінералах як стронціаніт, бурбанкіт, Sr-апатит.

Результати петрологічних досліджень свідчать про те, що лужні породи Покрово-Киріївського масиву сформувалися в процесі еволюції вихідних недонасичених кремнеземом (нефеліннормативних) розплавів в гіпабісальних умовах. Про це свідчать їхні структури, висока окисленість заліза та наявність гіпабісальних і субвулканічних аналогів.

Ключові слова: Покрово-Киріївський масив, петрологія, коефіцієнт агпаїтності, маліньїт, ювіт.

ABSTRACT

Lunov E.S. Petrology of alkaline rocks from the Pokrovo-Kiriyivo massif (Ukraine). - Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the candidate’s degree of geological sciences (Ph.D.) by speciality 04.00.08 «Petrology». – M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The dissertation is devoted to the study of alkaline rocks from the Pokrovo-Kiriyivsky massif. Pokrovo-Kiriyivskyi massif is located in the south-eastern part of Ukraine, within the administrative boundaries of the Starobeshiv district of the Donetsk region. Due to the small number of outbursts of igneous rocks, the study of the rocks of this zone was carried out mostly by materials of drill boreholes, as well as other search underground workings.

The largest number of igneous rocks is characterized by the valley of the Kalmius River, as well as the river Mokra Volnovakha and Sukha Volnovakha. The complex occupies a fairly large area, elongated more than 80 km in the form of a sub-latitudinal stripe in the width of 5-6 km, limited in the west with. Novo-Troitske, and in the east with. Pokrovo-Kiriyivo (Pokrovo-Kiriyivo massif).

Structurally, the magmatic complex is timed to the boundaries of two different regions - the folded Donbass and the Azov block of the Ukrainian crystalline shield. Geological materials, which are confirmed by the data of the isotopic age, show that the complex was formed in a relatively narrow period of time - the middle-late devonian. It was believed that the formation of the complex took place in four phases, with the formation of four subcomplexes, which are represented by appropriate series of rocks (from the ancient to the young). In the work, the main attention is paid to alkaline (nepheline) rocks (malignites and juvites), the description of other rocks is (with some additions and changes of the author) mainly according to literary data.

The problem of the origin of alkaline rocks has always caused lively discussions of researchers at various stages of the development of petrological science. Not without exception there is the Pokrovo-Kiriyivo massif. Most researchers believe that malignites and juvites are magmatic rocks. It was suggested that malignites were formed as a result of phenitizg pyroxenites and gabroids. The author believes that the available petrological, geochemical and mineralogical data clearly indicate the magmatic nature of the malignites and the juvites. In the Pokrovo-Kiriyivo massif, there are diffuse and dike equivalents (phonolithoids, phonoliths, pseudo-leucite dikes of these rocks), although they differ somewhat from full-crystalline juvites and malignites.

According to the structure and mineral composition, the studied malignites and juvites are similar or completely identical to those of the same name in other alkaline complexes, the magmatic genesis of which is substantiated by well-known researchers (Malignites are analogues of Hibin's richterites, the juvites are analogues of the Fenn's juvites).

The intrusion of the alkali itself is composed of malignites and juvites. On a weakly-wavy surface of the malignite, light gray, with the impregnation of dark green to black pyroxene, is sometimes seen scales of browned biotite, rarely observed in small round or angular shapes, dark or composed predominantly with brown mica xenoliths up to 1-3 cm. The main rock-forming minerals studied malignites (%): K-feldspar - 30-35; nepheline - 25-30; clinopyroxene - 20-30; sphene - 3-5, on separate plots in small clusters up to 10; Sa-rincolite (hotzenite) - 3-5; phlogopite - 2-5 on separate sections of the breed in micro-grained clusters - up to 10; amphibole - 2-5; accessory minerals - pyrite, magnetite, fluorite, apatite, REE-fluorocarbonate, strontian cyanide, pyrophanite. The average mineral content of the period is the following (%): K-feldspar - 51, nepheline (and products of its replacement - cancrinite, muscovite - 36, aegyrin diopside + biotite - 3, calcite - 3, sphen, apatite, ore minerals - 3. the narrow intrusion of the northwest line among the malignites. In the section of the geological scheme, the juvies occupy a larger volume than the malignites.

Microprobe studies have shown that in these breeds there are more magnesian, aegirin-salitites, in the nuclei of zonal crystals, and more alkaline pyroxenes and actins (microlites, fringes of zonal pyroxenes). In malignites, most of the small green pyroxenes are found in the main nepheline-K-feldspar mass. Less common (up to 0.8 cm) zonal crystals occur less frequently. Small inclusions of pyroxenes are observed in mica, hotzenite, magnetite, sometimes in Sr-apatite.

There are four main forms of allocation of amphiboles. Most often - these are relatively large (up to 0.5-1.0, sometimes up to 2-4 mm) grains with small numerous poikilithic inclusions of nepheline, clinopyroxene and magnetite. The second form of amphibole secretion is the smaller grains that replace the central (nuclear) part of clinopyroxene, and also the substitution of clinopyroxenes of the more alkaline composition - the shell of phenocrysts and microliths of the bulk. Microscopic inclusion of amphibole in Sr-fluorapatite was fixed. In the latter, obviously, amphibole is a small solid phase inclusion. As a separate form, one can consider the selection of almost colorless amphibole in substantially phlogopitic

xenoliths. Nepheline is the main feldspar of the studied malignites and juvite, whose content is about one-third of the volume of rocks. However, this feldspars in malignites, in comparison with other rock-forming minerals (pyroxenes, mica, amphiboles and even sodalite), has the smallest dimensions (often no more than 0.1 mm). As a rule, it forms idiomorphic foci with somewhat rounded ("fused") contours of poikillite in other minerals: K-feldspars, mica, amphiboles, hotzenites, magnetite. Rarely, poikillite infiltration of nepheline is fixed in phenocrysts of pyroxenes, along the edges of zonal grains or very rarely - in microlites.

Magnetite is more often represented by single microscopic, in most corroded grains, which are often replaced by pyrite. It is also fixed in the central part of large crystals of clinopyroxene in the form of poikilite inclusions. A little more magnetite in xenolithic, where it is xenomorphically located among the phlogopite scales. According to the results of microprobe studies, TiO_2 content in titanomagnetite is 9-14%, it is also enriched in chromium (up to 4% Cr_2O_3). According to the author, this, together with the high content of magnesium in mica and amphiboles, may indicate the primary ultrabasic nature of this transformed (under the influence of alkaline melt) xenolithium.

Malignite mica is located in the total mass of the rock, creating large porphyry-shaped isolated ridges, rectangular or irregular shapes with numerous poikilite inclusions: small and microscopic - nepheline, medium sized - green clinopyroxene, rarely - titanite, magnetite and Sr-fluorapatite. Such mica has an intense coloration in reddish-brown shades, which is much thicker than in mica xenolithium, a direct absorption scheme, and sometimes there is practically the same pleochroix on Ng and Np.

Field sparrows of malignites are represented exclusively by potassium species, which in previous publications were called orthoclase or sanidine. Obviously, feldspars need additional X-ray studies. K-feldspars in malignites are present in the form of large xenomorphic optically homogeneous grains with numerous poikilitic impurities of nepheline and other minerals. According to

microprobe analyzes, they are almost pure potassium species with low BaO content (in one analysis of 5.6%) and Na_2O.

It is believed that there are gradual transitions between the malignites and juvites, but according to the results of our research, these breeds are discrete. In the primary rocks for the first time (using a microprobe analysis) the chemical composition of the rock forming (pyroxenes, amphiboles, K-feldspars, mica, feldspars, magnetite) and accessory minerals has been determined, and a number of their features have been identified. The unchanged malignites and juvites belong to the agpaitic series, the agpathic coefficient of which reaches 1.3. According to the poikilite structure (the inclusion of nepheline in other minerals), the alkaline species studied are similar to the Khybinsky massif's richer species. Like alkaline rocks of the agpaitic series of malignites and the southeastern Pokrovo-Kiriyivo massif are enriched with such incompatible elements as Zr, REE, Y, Nb, whose accessory minerals are represented by bastnesite, britolith, titanoniobates, cataplite, and the like. They are also characterized by a high content of strontium, which is fixed in such minerals as strontianite, burbankit, Sr-apatite.

The results of petrological research indicate that the alkali rocks from Pokrovo-Kiriyivo massif formed in the process of evolution of initial unsaturated silica melts in hypabyssal conditions. This is evidenced by their structures, high oxidation of iron and the presence of hypabysal and subvolcanic analogues.

Keywords: Pokrovo-Kiriyivo massif, petrology, agpaitic coefficient, malignites, juvites.

Фанерозойский магматизм восточного Приазовья Украинского щита и связанные с ним полезные ископаемые (петрология, геохимия и рудоносность) / *Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, С.Н. Стрекозов, Н.В. Вовкотруб, Л.Д. Сетая, И.Ю. Николаев, Н.Г. Агаркова, А.В. Дубина, В.А. Гаценко, Е.С. Лунев* – К.: ЦП «Компринт», 2015. – 318 с.

Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І.. Мінералого-петрологічні особливості маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн.– 2016, т. 38, №2. – С. 52-71.

Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Про контактовий вплив сублужних габроїдів (мафітів) Покрово-Киріївського масиву на вміщувальні граніти // Геол. журн. – 2016, т. № 3.-. С. 21-30.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Високомангановий і високотитанистий магнетит із маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Геохімія та рудоутворення. – 2016, т. № 1. – С. 29-45

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Фельдшпатоїди маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Приазов’я, Україна) // Збірник наукових праць УкрДГРІ – 2016, т. № 2 – С. 82-98.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Слюди Покрово-Киріївського масиву (Приазов’я, Україна) // Геохімія та рудоутворення. – 2016, т. № 2. – С. 5-14.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Піроксени Покрово-Киріївського масиву (Приазов’я, Україна) // Мінерал. журн.– 2016, т. 38, №3 – С. 24-38.

С. Кривдік, В. Гаценко, Є. Луньов. Амфіболи з маліньїтів Покрово-Кириївського масиву (Приазов’я, Україна) // Мінерал. зб. - 2016. - № 66, вип. 1. - С. 109-118.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Кушнір С.В. Нефелінові сієніти Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн.– 2017, т. 39, №2 – С. 29-45.

С.Г. Кривдік, В.В. Шаригін, В.О. Гаценко, Є.С. Луньов. Особливості хімічного складу амфіболів з маліньїтів Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) // Матеріали X наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка 9-11 вересня 2016 р. (м. Львів). – 2016. – С. 59-61.

С.Г. Кривдік, В.В. Шаригін, В.О. Гаценко, Є.С. Луньов. Особливості хімічного складу та форми виділення нефеліну в маліньїтах Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) // Матеріали X наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка 9-11 вересня 2016 р. (м. Львів). – 2016. – С. 51-53.

С.Г. Кривдік, В.В. Шаригін, В.О. Гаценко, Є.С. Луньов. Нові дані про піроксени з лужних порід Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) // Матеріали X наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка 9-11 вересня 2016 р. (м. Львів). – 2016. – С. 47-49.

Є.С. Луньов. Геохімічні особливості слюд Покрово-Кириївського масиву. // Матеріали X наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка 9-11 вересня 2016 р. (м. Львів). – 2016. – С. 49-51.

Є.С. Луньов. Особливості контактових мінеральних перетворень гранітоїдів в оточенні сублужних і лужних порід Покрово-Кириївського масиву // Матеріали VI всеукраїнської молодіжної наукової конференції – школа «Сучасні проблеми геологічних наук» (ІНН «Інститут геології» Київського Національного університету ім. Т.Г. Шевченка, 14-16 квітня 2016 р.). – Київський Національний університет ім. Т.Г. Шевченка (м. Київ). – 2016. – С. 201-203.

Гаценко В.О., Луньов Є.С. Нові дані про дайки лужних пікритів та пікробазальтів Покрово-Кіріївського масиву Приазовського мегаблоку Українського щита // Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і

молодих фахівців» (Криворізький національний університет, 26-28 березня 2015 р.). – Видавничий центр Криворізького національного університету, 2015. – С. 51-55.

ЗМІСТ

ВСТУП 16

РОЗДІЛ 1 ІСТОРІЯ ГЕОЛОГІЧНОГО ВИВЧЕННЯ 22

Висновок 24

РОЗДІЛ 2 ГЕОЛОГІЧНА БУДОВА РАЙОНУ 26

2.1 Осадова товща району 26

2.2 Тектоніка. 28

2.3. Геологічна будова Покрово-Кириївського масиву. 34

2.4 Контактовий вплив інтрузивних піроксенітів, габро та дайкових порід на вмісні граніти. 42

Висновки 49

РОЗДІЛ 3 ПЕТРОГРАФІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОРІД 50

3.1 Піроксеніти, перидотити та габроїди 51

3.2 Польовошпатові перидотити 51

3.3 Габроїдні породи 52

3.4 Лужні пікрити. 54

3.5 Лужні пікробазальти 56

3.6 Помірно-лужні пікробазальти 56

3.8 Гіпабісальні (дайки, рідше штоки) фанерозойских порід 58

3.9 Дайки ультраосновного складу 59

3.10 Дайки основного складу 60

3.11 Нефелінові породи 61

3.11.1 Маліньїти 62

3.11.2 Ювіти 67

Висновки 74

РОЗДІЛ 4. ПОРОДОУТВОРЮВАЛЬНІ ТА АКЦЕСОРНІ МІНЕРАЛИ 75

4.1 Піроксен. 75

4.1.1 Форми виділення піроксенів в різних типах порід. 75

4.2Амфіболи 87

4.2.1 Форми виділення амфіболів та їхні структурні взаємовідношення з іншими мінералами. 87

4.2.2 Хімічні особливості амфіболів з маліньїтів. 88

4.3 Фельдшпатоїди 93

4.3.1 Нефелін 93

4.3.2 Содаліт 99

4.3.3 Канкриніти 100

4.2 Цеоліти й цеолітоподібні мінерали 101

4.3Оксиди заліза, титану і мангану 102

4.3.1 Магнетит 102

4.4 Слюди 110

4.4.1 Слюди з дайкового сублужного габроїда 110

4.4.2 Слюди ксеноліту з маліньїту 112

4.4.3 Слюди маліньїту 112

4.5 Калієвий польовий шпат 120

4.6 Акцесорні мінерали. 122

4.6.1 Кальцієвий ринкіт (гетценіт) 122

Висновки 127

РОЗДІЛ 5 ПЕТРОХІМІЯ 129

Висновки 139

РОЗДІЛ 6 ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ 140

Висновки 146

РОЗДІЛ 7 ФОРМАЦІЙНА НАЛЕЖНІСТЬ 147

Висновки 151

РОЗДІЛ 8 ПЕТРОГЕНЕЗИС 153

Висновки 156

РОЗДІЛ 9 КОРИСНІ КОПАЛИНИ 157

Висновки 161

ВИСНОВКИ 163

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 165

ДОДАТКИ 177

ВСТУП

Актуальність теми. Лужні породи цікаві в двох аспектах: як в загальнотеоретичному (петрологічному), так і в практичному. Меланократові породи типу мелілітитів, нефелінітів, лужних пікритів та лампроїтів вважаються безпосередніми (первинними) виплавками з мантії, що несуть інформацію про процеси, які відбуваються у глибинах Землі. Більш лейкократові лужні породи (фельдшпатоїдні сієніти, фоноліти) є диференціатами названих вище глибинних магм. З лужними породами і карбонатитами пов'язано більшість родовищ рідкісних металів – Nb, Ta, REE, Zr, а також величезні родовища апатиту (Хібінський, Чернігівський, Ковдорський та інші масиви), а з Покрово-Киріївським масивом пов'язані родовища ільменіту, ванадію і флюориту, а також рудопрояви названих вище рідкісних металів. Лужні породи Покрово-Киріївського масиву відомі досить давно ще з часів Морозевича і займають приблизно 25% (10 км^2) площі Покрово-Киріївського масиву, який складається з таких головних типів порід: сублужні піроксеніти і габро, сублужні базальтоїди та власне лужні породи, предметом дослідження яких є ця робота.

Незважаючи на досить тривалу історію дослідження цього масиву, лужні породи залишаються слабодослідженими у петрологічному аспекті. Було наведено хімічні аналізи порід та деякі геохімічні їх характеристики, а головні породоутворювальні мінерали залишались недослідженими. Було опубліковано всього кілька хімічних аналізів піроксенів , польових шпатів і біотиту з нефелінових порід. Дещо краще було досліджено такі мінерали рідкісних металів як кальцієвий ринколіт (гетценіт) (Вальтер, Еременко 1998).

Зв`язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційні дослідження виконувалися в рамках науково-дослідних робіт відділу петрології за держбюджетними темами Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

«Петрологічні особливості та металогенічна спеціалізація лужних порід Приазов`я» 2011-2016 р., державний реєстраційний номер роботи 0111U005653, а також договору №: ІІ-05-16 «Критерії локалізації ніобієвого зруденіння в кристалічних породах Українського щита», державний реєстраційний номер роботи 0116U002910.

Об'єкт дослідження – нефелінові сієніти (маліньїти та ювіти) Покрово-Киріївського масиву Приазов'я.

Предмет дослідження – петрологія лужних порід Покрово-Киріївського масиву.

Мета роботи – детальне дослідження хімічного та мінерального складу лужних порід Покрово-Киріївського масиву, з'ясування їх петрогенезису.

Завдання дослідження:

1. відбір зразків з відслонень і керну бурових свердловин;

2. виконання хімічних та мікрозондових аналізів порід і мінералів (піроксенів, амфіболів, слюд, фельдшпатоїдів, польових шпатів, магнетитів, другорядних і акцессорних мінералів;

3. з`ясування геологічних співвідношень, виявлення петрологічних особливостей та умов формування головних типів лужних порід (маліньїтів та ювітів).

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечується значною кількістю проаналізованих зразків кернового матеріалу, результатами сучасних аналітичних досліджень, опублікованими літературними даними щодо хімічного складу порід та мінералів.

Методи дослідження:

1. Польові дослідження – опис кернового матеріалу свердловин, відбір проб і зразків для лабораторних досліджень;

2. Петрографо-мінералогічні:

а) дослідження текстурно-структурних особливостей і мінерального складу порід у шліфах;

б) петрохімічні розрахунки та побудова діаграм;

в) визначення складу породоутворювальних мінералів.

3. Геохімічні:

а) визначення хімічного складу порід, а також концентрацій елементів-домішок методом РФА та за допомогою ICP MS;

б) мікрозондові дослідження хімічного складу мінералів.

Наукова новизна отриманих результатів

1. На підставі результів петрологічних, мінералогічних та геохімічних досліджень лужних порід та їхніх породоутворювальних мінералів (мікрозондові аналізи) вперше з`ясовано, що головні типи лужних порід (маліньїти, ювіти) формувалися в результаті двох дискретних інтрузивних фаз.

2. Маліньїти та ювіти належать до різної міри перенасичених лугами порід і характеризуються властивими для агпаїтових фельдшпатоїдних сієнітів текстурно-структурними, мінералогічними та геохімічними особливостями.

3. Переважна більшість ювітів та деяка частина маліньїтів є лейцитнормативними породами і на діаграмі кальсиліт – нефелін – кремнезем потрапляють в область лейциту, а за умов тиску 1 атм. – 2 кбар з розплавів такого складу може кристалізуватися лейцит.

Ці положення базуються на таких, вперше отриманих результатах досліджень:

1. За результатами мікрозондових досліджень виявлено два тренди еволюції хімізму піроксенів в маліньїтах та ювітах. В маліньїтах зональні кристали піроксену в центрі істотно діопсидового складу з підвищеним вмістом титану та алюмінію, по краях – егірин-діопсиди, а дрібні мікроліти суттєво егіринового складу. В ювітах також є зональні піроксени більш залізистого складу, тоді як серед мікролітів основної маси переважають егірини (акміти).

2. Вперше проаналізовано амфіболи цих порід, виявлено 2 типи амфіболів: рихтеритового та рибекіт-арфведсонітового складу. Перші характерні для досить рідкісних ксенолітів флогопітового складу, а другі – для основної маси маліньїтів. В ювітах амфіболів невиявлено. Цікавою особливістю цих амфіболів є високий вміст калію. Вміст K_2O досягає 4%, що наближає їх до К-рихтеритів з лампроїтів. Такі амфіболи виявлено вперше в Україні. Дещо подібними до них, але більш залізистими є амфіболи в породах, названих лампроїтами в районі Руська Поляна (Гейко 1991).

3. Не менш цікавими виявились слюди маліньїтів та ювітів. Мікрозондові аналізи виявили кілька типів слюд. Три з них головні, в кристалохімічних формулах яких кількість суми катіонів в тетраедрах Al+Si менше 4,0. На діаграмах більшість цих слюд потрапляють в поле тетраферріфлогопітів-анітів, проте в результаті петрографічних досліджень виявилось, що слюди, в переважній більшості проявляють пряму схему абсорбції . Лише в одному з ксенолітів проаналізовано найбільш магнезіальні флогопіти, в яких проявляється зворотня (тетраферріфлогопітова) схема абсорбції. В той же час слюди з ювітів виявилися більш залізистими, ніж в маліньїтах, вони різко відрізняються від слюд маліньїтів підвищеним вмістом MnO (до 5%). Склад цих слюд підкреслює дискретність між маліньїтами і ювітами. Крім того, в маліньїтах проаналізовано пізні залізисті безфтористі слюди (аніти), які виділяються в міаролоподібних включеннях разом з такими мінералами як натроліт, флюорит, стронціаніт, бурбанкіт, пізні польові шпати, нефелін, тощо.

4. Вперше наведено результати мікрозондових досліджень. фельдшпатоїдів з маліньїтів та ювітів. Вперше виявлено содаліт в цих породах та проаналізовано 2 типи канкриніту. Однією з найбільш цікавих виявлась особливість хімізму нефеліну. Крім його підвищеної калієвості, фіксувався доволі високий вміст заліза. За даними мікрозондового аналізу вміст заліза сягає близько 4% (3,6 FeO). Було показано, що нефелін має

зональну будову і вміст заліза в ньому збільшується від центра до периферії зерен.

5. Цікавими виявились результати досліджень магнетиту з маліньїтів. Цей мінерал, як з'ясувалось, з одного боку високотитанистий (до 17% TiO_2) та, водночас, високомангановий (до 9% MnO). Однак структур розпаду твердих розчинів у таких магнетитах не виявлено, що пояснюється нами швидкою кристалізацією у гіпабасальних умовах.

Фактичні дані і особистий внесок здобувача.

В основу дисертаційної роботи покладено результати досліджень керну глибинних свердловин, наданого Приазовською геологорозвідувальною експедицією КП «Південьукргеологія» Донецької області, результати досліджень відслонень (брили маліньїтів), а також колекцій порід з відділів петрології, регіональної та генетичної геології.

В опублікованих у співавторстві наукових працях автору належать: проведення петрографо-мінералогічних, геохімічних досліджень, формулювання мети та висновків (Кривдік, Гаценко, Луньов, Вишневський, Канунікова, 2016), проведення петрографо-мінералогічних, геохімічних досліджень, формулювання мети та висновків (Кривдік, Гаценко, Луньов 2016; Кривдік, Шаригін, Гаценко, Луньов 2016), аналіз літератури, проведення петрографо-мінералогічних, досліджень формулювання мети та висновків, обробка результатів (Кривдік, Шаригін, Гаценко, Луньов 2016; Кривдік, Шаригін, Гаценко, Луньов 2016), проведення петрографо-мінералогічних, досліджень формулювання мети та висновків, обробка результатів (Кривдік, Шаригін, Гаценко, Луньов 2016; Кривдік, Гаценко, Луньов 2016; Кривдік, Шаригін, Гаценко, Луньов, Кушнір 2017).

Апробація результатів дослідження. Результати наукових досліджень доповідались на X наукових читаннях імені академіка Євгена Лазаренка (м. Львів, 9-11 вересня 2016 р.), «VI всеукраїнській молодіжній науковій конференції-школі «Сучасні проблеми геологічних наук» (м. Київ, 14-16 квітня 2016 р.), XI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасна

геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців» (м. Кривий Ріг, 26-28 березня 2015 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 8 статей у наукових журналах та збірниках наукових праць, що належать до затвердженого переліку фахових видань, де мають бути опубліковані результати дисертаційних робіт. За результатами участі у наукових конференціях опубліковано тези 6 доповідей.

Структура дисертації. Робота викладена на 195 сторінках, складається зі вступу, 9 розділів, висновків, списку літератури з 110 найменувань та 10 додатків. Робота містить 43 рисунки.

Дисертаційну роботу виконано під керівництвом академіка НАН України, професора, доктора геолого-мінералогічних наук Степана Григоровича Кривдіка.

Автор висловлює подяку за консультації, плідну співпрацю і практичну допомогу науковому керівнику доктору геолого-мінералогічних наук професору Кривдіку С.Г., якому автор щиро вдячний за допомогу у вирішенні наукових проблем, методичних та організаційних питань, за вагомі консультації та практичну допомогу. Також автор висловлює подяку директору ІГМР ім. М.П. Семененка академіку НАН України О.М. Пономаренку за сприяння на всіх етапах підготовки та написання роботи, кандидату геол.-мін. наук, с.н.с «Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболєва СВ РАН», а також «Новосибірського державного університету» Шаригіну В.В. за виконання мікрозондових аналізів та консультації. Висловлюється щира подяка співробітникам Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України: канд. геол. наук С.І. Курилу за допомогу в аналітичному досліджені мінералів ювітів, а також д-ру геол. наук Г.О. Кульчецькій за надані зразки нефелінових сієнітів. Подяка Є.М.Шеремету, В.О.Гаценко, Л.Л Томурко, С.В. Кушніру а також іншимспівробітникам ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України за численні консультації, поради, практичну допомогу

РОЗДІЛ 1
ІСТОРІЯ ГЕОЛОГІЧНОГО ВИВЧЕННЯ

У зв’язку із невеликою кількістю відслонень вивержених порід в зоні зчленування Донбасу із Приазовською частиною Українського щита, вивчення порід цієї зони проводилось здебільшого за матеріалами бурових свердловин, а також інших пошукових підземних виробок. Найбільшою кількістю вивержених порід характеризується долина р. Кальміус, а також р. Мокра Волноваха та Суха Волноваха.

Перші згадування про геологію цього регіону відносяться до XVII ст., були зроблені такими видатними вченими як Йоганн Гюльденштедт, а також Петер Симон Паллас. Проте докладні геологічні дослідження південних частин Донецького басейну було проведено у перших десятиріччях XIX ст. (Іваницький А. 1883), вказується на присутність вулканічних порід в осадовій товщі Донбасу (Клемм М. 1874; Клемм М. 1877). Було описано вулканічні породи р. Мокра Волноваха.

Однак перші грунтовні дослідженя, систематичне вивчення магматичних порід Донбасу, а також їх петрографічний опис було проведено в басейні р. Мокра Волноваха між селами Миколаївка, Стила та Велика Каракуба (Морозевич І.А. 1898; Морозевич І.А. 1899; Морозевич І.А. 1903). Серед порід ним було описано андезитові порфіри з Ново-Троїцького району, амфіболові андезити р. Мокра Волноваха між селами Миколаївка та Стила, а також біля с. Гнатівка, польовошпатовий базальт лівобережжя р. Мокра Волноваха біля балки Бузинової, анамезитові породи сіл Миколаївка та Стила, а також лабродоритові порфіри р. Кальміус навпроти гирла Мокрої Волновахи.

У 1901-1903 рр. І. А. Морозевичем було проведено геологічні дослідження у Таганрозькому окрузі. На р. Кринці (правій притоці р. Міус) ним були виявлені та вивчені жили мончикіту і камптоніту. Петрографічне вивчення цих порід не втратило свого значення і в даний час. Що стосується

походження цих утворень, то А. П. Карпінський, а потім В. Ф. Мефферт висловили припущення, що мончикіти і камптоніти р. Кринки є похідними від «виливів» нефелінових порід, похованих на глибині. Під час геологічної зйомки Амвросіївського району (Мефферт В.Ф. 1918, Мефферт В.Ф. 1931, Мефферт В.Ф. 1940) було виявлено більше 50 дайок мончикітів і камптонітів. Він зазначав, що всі ці інтрузії зосереджені в смузі між двома величезними розломами північно-західного простягання, тому вважав, що основними шляхами підйому і вкорінення магми були досить великі розриви, а потім кліважні тріщини. Під час великомасштабної геологічної зйомки Амвросіївського району геологами тресту «Артемгеологія» дайкові породи було виявлено далеко за межами площі їх поширення, виявленої В. Ф. Меффертом. Серед нововиявлених порід в даному районі були одиніти, порфірові діорити. Пізніше їх досліджував їх Н.В. Бутурлінов (Бутурлинов Н.В. 1960).

У 1934 р було видано монографію, в якій зведено дані з петрографії України (Лучицький В.И., Лебедєв П.И. 1934). У зв'язку з вирішенням питання щодо генезису залізних руд південної околиці Донбасу базальти басейну Мокрої Волновахи вивчала Н.П. Ормонт (Ормонт Н.П. 1956). В її статті, а також Г.О. Макухіною (Макухіна Г.О. 1956; Макухіна Г.О. 1959; Макухіна Г.О. 1961) вперше наводяться хімічні аналізи піроксенів з базальтів, що відносяться ними до титан-авгіту.

Короткі відомості про морфологію, тектоніку та вік ефузивів девонського віку міститься в численних роботах (Трипільська М.І. 1958; Лагутин П.К., Макухина Г.О. 1958; Усенко І.С., Бернадська Л.Г., Котловска Ф.І. 1958).

Детальним дослідженням лужних порід Приазовської частини Українського щита (Октябрський масив) і зони її зчленування з Донбасом (район с. Покрово-Кириїво) займався І.Д. Царовський (Царовский И.Д., 1961; Царовский И.Д. 1963; Царовский И.Д. 1964).

Питанням магматизму і металогенічної спеціалізації окремих комплексів зони зчленування присвячені численні роботи пізніших років (Бутурлинов Н.В. 1959; Бутурлинов Н.В. 1962; Елисеев Н.А., Кушев В.Г., 1965; Лебединский В.И. 1967; Панов Б.С. 1965).

Одним з найважливіших етапів є спільні роботи Приазовської комплексної геологорозвідувальної експедиції, ІГЕМ РАН СРСР і Донецького політехнічного інституту (1965-1968 рр.) по вивченню лужних порід, магматизму зони зчленування Донбасу з Приазовської частиною Українського щита, які дали можливість уточнити існуючі уявлення щодо особливостей магматичної діяльності на даній території. Зокрема, було встановлено, що в зоні зчленування Українського щита зі складчастим Донбасом розвинена не спіліт-кератофірова формація, як це трактувалося раніше, а вельми цікава у практичному і теоретичному відношенні лужноультраосновна-лужнобазальтоїдна, подібна до лужно-ультраосновної формації півночі Сибірської платформи.

Отримані матеріали опубліковані в низці робіт (Гоньшакова В.И. и др. 1967; Гоньшакова В.И. 1973; Гоньшакова В.И., Корзун В.П. 1968; Гоньшакова В.И. и др. 1968). За результатами цих досліджень вперше було складено геологічу карту Покрово-Киріївського масиву та його околиць, яка з деякими доповненями залишилась до теперішнього часу.

Висновок

В результаті попередніх досліджень було запропоновано короткі петрографічні описи порід Покрово-Киріївського масиву. Побудовано схематичні карти та розрізи. Визначено хімічний склад головних типів порід та наведено результати спектральних аналізів з визначенням елементів-домішок, що входять до їх складу. Більше уваги зверталось на акцессорні мінерали (Са-ринколіт, сфен, бурбанкіт), однак практично не досліджувались породоутворювальні мінерали (наводилося лише два аналізи

біотитів та один аналіз калієвого польового шпату), що було зробленоі за участі автора під час підготовки дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 2
ГЕОЛОГІЧНА БУДОВА РАЙОНУ

2.1 Осадова товща району

Осадова товща району складена відкладами девонської, кам'яновугільної систем палеозою, а також третинної та четвертинної систем мезокайнозою.

Палеозой. Палеозойські відклади розвинені в зоні зчленування Донбасу з Приазовським кристалічним масивом та північніше.

Девонська система. Відклади девону можна добре простежити вздовж Волновахської зони розломів від с. Ольгінка на заході до с. Кумачеве на сході. З півдня їх розповсюдження завершується біля Південно-Волновахського розлому, а з півночі вони занурюються під відклади нижнього карбону. На ділянці між Волновахським насувом та с. Кумачевим поширені девонські відклади.

Девон представлений осадовими та вулканогенними породами франського та фаменського ярусів, серед яких (Ротай А.П., Куделя А.Д. 1957) було визначено три різні комплекси – «білий», «бурий» та «сірий» девон. «Білий» девон віднесений до франського, а «бурий» та «сірий» до фаменського ярусів.

Кам'яновугільна система. Кам'яновугільні відклади представлені турнейським та візейським ярусами, що залягають на девонських відкладах, а іноді на граносієнітах та різноманітних ефузивах. Характер контакту між девонськими та кам'яновугільними відкладами – незгідний або є поступовим, перехід остаточно не з'ясовано.

За даними, що були отримані з розрізу Покрово-Киріївського масиву, між девонськими та кам'яновугільними відкладами була значна перерва в формуванні осадових порід, що виражена, по-перше відсутністю потужної товщі «сірого» девону та наляганням осадів карбону на «бурий» девон. По-

друге, безпосереднім заляганням осадів карбону на граносієнітах, що за умов невеликих потужностей може бути пояснено тільки значним зміщеням в докарбоновий час (бретонська фаза), але не вклинюванням пластів (Айзенверг Д.Е., Коноплина О.Р., Лагутин П.К. 1962).

Мезозой.Представлений верхньокрейдяними відкладами, а також субконтинентальною строкато забарвленою товщею, вік якої визначено як ранньокрейдяний.

Субконтинентальна товща. Ці відклади було зустрінено тільки в межах Покрово-Кириївського масиву. Ця товща являє собою перешаровування тонкодисперсних глин з туфогенним глиноподібним матеріалом агломератового складу. Сильнозбагачена теригенним матеріалом – уламками порід, вулканічного скла, зернами кварцу, польового шпату, циркону та інших мінералів, в окремих випадках – перевідкладеними рудами плавикового шпату. Також трапляються уламки обвугленої деревини. В нижній частині товщі досить часто трапляються конгломерати. Було виначено континентальне походження товщі, про що свідчить «...Незвичний літологічний характер товщі, яскраве забарвлення глин, наявність обвуглених рослинних домішок у прошарку бурого вугілля…» (Баранова Б.М. 1935). Характерною є приналежність товщі до понижених ділянок структури. Глини в більшості випадків залягалють на відкладах карбону, значно рідше на ефузивних породах палеозою. Потужність субконтинентальної товщі складає 162,4 м.

Крейдяна система. Відклади верхньої крейди розповсюджені на схід-північ-схід від лінії, що проходить через с. Кумачеве та далі на південь приблизно по водороздільній частині р. Єланчик – балки Гірка. В межах Єланчикського горсту та зони зчленування вони не спостерігаються. В районі с. Кумачеве фауністично визначено тільки шампанські та маастрихтські шари.

Кайнозой. Представлений відкладами третинної та четвертинної систем. Третинна система відкладів поділяється на нижній та верхній відділ.

Ці відклади залягають на розмитій поверхні кристалічних порід, на відкладах палеозою та верхньої крейди (Баранова Б.М. 1935).

2.2 Тектоніка.

У структурному відношенні район Покрово-Киріївського масиву належить до східної частини зони зчленування Південно-Донецької моноклінале з північною окраїною Приазовського мегаблоку Українського щита. Ділянка вказаної зони зчленування розташовується між с. Ольгінка на заході та містом Комсомольськ, а на сході виділяється під назвою Волноваської зони розломів, що представлена серією субпаралельних розломів, здебільшого орієнтованих у субширотному напрямку. На сході Волноваська зона розломів узгоджується з тектонічними елементами власне Покрово-Киріївського масиву. Під Покрово-Киріївською структурою (яку ототожнюють з Покрово-Киріївським масивом) розуміється закрита частина зони зчленування Донбасу з Приазов'ям східніше Войківського насуву; зі сходу вона умовно відокремлена балкою Гіркою – річкою Сухий Єланчик. Ширина зони від 10 до 11 км в межах с. Кумачеве.

В межах зони чітко фіксуються три основні розломи. Південніший з них (Південно-Волноваський розлом) простежений та вивчений на відстань близько 60 км (між с. Роздольне та с. Ольгінка). По цьому розлому контактують кристалічні породи масиву та осадові палеозою Донбасу. З цим розломом пов'язані виливи базальтів. Час його виникнення відноситься до бретонської фази. Вертикальна амплітуда, простежена вздовж цього розлому, не всюди однакова, що пов'язано з наявністю поперечної складчастості.

Другий розлом (Південний скид) проходить в 3-5 км північніше та відокремлює з півдня так званий Стильський горст. Його аналог в районі с. Кумачеве відокремлює з півдня горст Культурний (розлом Кумачевський).

Третій розлом (Північний скид), що відокремлює Стильський горст з півночі, проходить північніше другого в 3 км, його східне продовження – так

званий Колосковський розлом. Падіння площин, що утворюють ці розломи, південно-західне (падіння 60-70^0). Ці розломи виникли в девоні на початку фанеського ярусу (Скляр А.П. 1948-51 г.). Окрім них виділяється велика кількість більш дрібних розломів, таких як Волноваський скид, Широтний та інші. Із вказаними зонами розломів пов'язані багаточисельні дайки, жили та пластові інтрузії ортофірів, андезитів та інших, а також гідротерамальні утворення, жили кварцу.

Серія субширотних і північно-західних розломів, пов'язана із зоною зчленування Донбасу з Приазов'ям, чітко простежується в межах площини розвитку докембрійських утворень Східного Приазов'я на ділянці між Кальміуською та Грузько-Єланчицькою зонами розломів. Так, в районі північно-західніше від с. Кузнєцово-Михайлівка виділяється серія субширотних (та субмеридіональних) розломів (виділені за даними крупномасштабних комплексних геофізичних зйомок в 1962 р.), що відокремлюють Єланчицький горст від розташованого південніше Тельманівського блоку. Південніше, за даними регіональних геофізичних досліджень, виділені дві великі зони розломів, що простягаються далеко на схід – Тельманівсько-Абрамівська та Хомутуватсько-Ростовська. Перша простежена за магнітними та гравітаційними аномаліями. Друга по всьому простяганню фіксується як ланцюжок, складений помірно витягнутими вздовж напряму зони, або ізометричними магнітними аномаліями, а на деяких ділянках також гравітаційними аномаліями.

В західній частині ця зона трасується по аномаліях, зумовлених порушеннями, які розділяють Тельманівський та Червоноармійський блоки. До неї приурочена гравітаційна аномалія витягнутої форми.

Друга зона розломів, поперечна по відношенню до Волновахської, представлена двома крупними розломами – Кальміуським та Грузько-Єланчицьким і простягається в субмеридіональному – північно-східному напрямку далеко за межі району. За системою даних розломів докембрійський фундамент далеко вдається в область розвитку відкладів

палеозою та утворює Єланчикський горст. Відстань між цими зонами складає 15-25 км.

Кальміуська зона розломів була виявлена регіональними геофізичними дослідженнями ще в 1956 р. (Собакарь Г.Т. 1958). Гравітаційною дією цієї зони обумовлений значний уступ в аномальному полі сили тяжіння, до якого приурочені окремі ізометричні магнітні аномалії. Амплітуда порушення в північній частині кальміуської зони близько 1000 м. Занурене західне крило. В рельєфі до порід крейди Кальміуська зона не проявляється.

Східніше Кальміуської знаходиться Грузько-Єланчикська зона розломів, що фіксується інтенсивним гравітаційним уступом та чітко виражена в рельєфі. Опущене східне крило. За даними бурових робіт, електророзвідки та розрахунків за гравітаційними аномаліями визначено, що амплітуда занурення східного крила змінюється від 200 до 600 м.

Відносно добре вивчений в межах Кальміуської зони Войківський насув, по якому відбулося значне зміщення до півночі вулканогенно-осадових порід палеозою, причому східніший, зміщений до півночі, блок в свою чергу розбитий субмеридіональними порушеннями (Пролетарський розлом та ін.), в результаті чого зміщена частина несе східчасту будову.

В межах Покрово-Кириївського масиву існують дві великі складки – синклінальна в межах Покрово-Кириївського грабену та антиклінальна в північній частині структури. Обидві складки сильно порушені багаточисельними розломами.

Для цієї частини району характерне нетипове для зони зчленування простягання осадів палеозою – в субмеридіональному напрямку, а також різкий поворот на південь їхньої області розвитку, що добре підтверджено геофізичними роботами. На думку Приазовської геологорозвідувальної експедиції (КП «Південьукргеологія»), це пов'язано виключно з поєднанням двох великих структурних одиниць – Волновахської та Кальміус-Грузько-Єланчицької зон розломів та з інтенсивними зміщеннями крупних блоків, що

складені як докембрійськими, так і палеозойсько-мезозойськими утвореннями.

Розломна тектоніка додевонського часу фіксується тут крупними субмеридіональними розломами, по яких відбулося виверження протерозойських граніто-сієнітів Єланчицького та Кальміуського масивів.

В бретонську фазу герцинського орогенезу у зв'язку з опусканням Донецького прогину та підняттям Приазовського кристалічного масиву відбувається поява субширотних розломів; при цьому відбуваються потужні виливи базальтів, а також формування гіпабісальних інтрузій піроксенітів і габро. В районі Покрово-Кириївської структури оновлюються також давні субмеридіональні розломи і по них відбувається вилив базальтів, у зв'язку з чим базальтовий покрив тут різко повертає у північно-східному напрямі. Слідом за базальтами укорінюються ортофіри, ортоклазити.

Наступна орогенічна фаза належить до періоду верхньої пермі – кінця тріасу, коли була відкладена потужна товща осадів карбону, район опинився, як і у девоні, на межі ділянок з різним напрямком рухів. В цей період відбулося відновлення ранніх зон розломів – відбувалося формування структур горст-грабенового типу, в будові яких беруть участь осади девону – карбону. Утворюються основні складчасті структури Донбасу субширотного простягання. З цією фазою пов'язаний новий потужний прояв вулканічної діяльності – виверження ортофірів, мончикітів, альбітофірів-ортофірів та грорудитів, що перетинають осади карбону. Ізотопний (K-Ar) вік цього магматичного циклу становить 260-300 млн. р. Характерно, що найбільші прояви даної фази вулканізму приурочені до місць, що січуться розломами різних напрямів. Форма залягання дайок – січні та згідні тіла великої потужності (до 70 м). З цією фазою, за даними Приазовської геологорозвідувальної експедиції (КП «Південьукргеологія») (Царовский И.Д. 1961) більш молода орогенічна фаза відноситься до проміжку часу між верхньою юрою та верхньою крейдою. За інтенсивністю вона була слабша, ніж всі попередні фази. В межах району вона фіксується у відкладах

континентального типу, які у всіх випадках значно розбиті мікропорушеннями, рясніють дзеркалами ковзання, а іноді повністю без ознак фаціальної мінливості залягають в межах незначних відстаней.

В цей час відбувається ускладнення структур, що виникли раніше, утворення поперечної субмеридіональної складчастості та розривних структур північно-східного напряму. Остаточно формується Кальміус-Грузько-Єланчикська тектонічна зона. Вулканічна діяльність виражається як виверження андезитів, трахіандезитів (K-Ar вік яких становить 190-230 млн. р.). Очевидно, до моменту проявлення даної фази флюоритові рудні тіла вже були утворені. Сліди цієї тектонічної фази було знайдено у вигляді сильно дроблених ділянок в рудному тілі флюориту, в зміщенні самих рудних тіл. В цей період остаточно формується горст-грабенова структура за виглядом близька до сучасної. Покрово-Киріївський грабен по відношенню до флюоритового зруденіння післярудний. Більш молода орогенічна зона (кінець верхньої крейди) фіксується по заляганню верхньокрейдяних осадів за межами району. Проявилась вона у незначному ускладненні тектонічних структур, що виникли раніше. Остання орогенічна фаза слабко проявилась, порушивши нормальне залягання відкладів палеогену (Лыков А.И., Марченко Е.Я. 1960).

Під час герцинського орогенезу проявляється тенденція до підняття блоку структури, що розташований північніше від розлому Кумачевського, в результаті чого вапняки нижнього карбону майже повністю стали розмитими, окрім грабенових структур, які розташовані північніше (Вишневський грабен та ін.). Більш опущена ділянка південніше Кумачевського розлому (Покрово-Киріївський грабен) збереглася від розмиву. Ця тенденція зберігається і в кіммерійську фазу – утворення в цілому знаходяться в межах Покрово-Киріївського грабену. В кіммерійську фазу тут відбувається зміщення масивів маліньїтів, зміщення рудних тіл плавикового шпату та прорив їх дайками андезитів.

За даними Приазовської геологорозвідувальної експедиції (КП «Південьукргеологія») остаточне формування горст-грабенових структур району відбулося після утворення флюоритового родовища. Про це свідчать такі дані:

а) наявність в теригенних товщах мезо-кайнозою, особливо в породах третинного віку значних концентрацій флюориту в ділянках, піднятих відносно рудних тіл Покрово-Киріївського родовища, що свідчать про розмив рудних тіл в результаті післярудних зміщень;

б) пісярудні андезитові тіла укорінюються в той момент, коли горст-грабеновий вигляд району ще не сформований повністю – в районі родовища багаточисельні факти зміщення за розломами, успадковані андезитами, в тому числі й розломи по рудній зоні;

в) маліньїти, з якими парагенетично пов'язане утворення флюориту, розриваються розломами, що обрамляють вапнякову товщу нижнього карбону. Так, в південній частині родовища, в піднятій частині структури, маліньїти виходять на поверхню, а в опущеній – залягають на глибині більше ніж 300 м.

В цілому для району відзначаються такі структурні особливості його будови:

1. Значна рухливість від докембрію до мезозою включно, що створювало сприятливі умови для вулканічної, інтрузивної та гідротермальної діяльності.

2. Багатоповерховість будови (докембрійський, палеозойський, мезо-кайнозойський структурні поверхи).

3. Чітко виражена горст-грабенова структура району, характерна не тільки для зони зчленування, але й для східної частини Приазовського масиву.

2.3. Геологічна будова Покрово-Киріївського масиву.

Комплекс порід Покрово-Киріївського масиву (його називають також комплексом і структурою), представлений усіма фаціальними різновидами: ефузивними, експлозивними, субвулканічними, інтрузивними та гіпабісальними. За геологічними даними і даними визначення ізотопного віку за K-Ar методом (408±20 – 326±12) його утворення відбувалося в середньопалеозойський час (D_2-D_3).

Комплекс займає досить велику площу, витягнуту більш ніж на 80 км у вигляді смуги субширотного простягання шириною 5-6 км, обмежену на заході с. Ново-Троїцьке, а на сході с. Покрово-Киріївe (Покрово-Киріївська структура). У структурному відношенні магматичний комплекс приурочений до кордону двох різних регіонів – складчастого Донбасу і Приазовського блоку Українського кристалічного щита.

У попередніх роботах (Макухіна Г.О. 1961; Вернадская 1962), що стосуються магматизму і петрографічних особливостей порід зони зчленування, панує думка, що ці породи відносяться до спілітокератофірової формації, з якою пов'язувалося поліметалеве зруденіння. Отримані пізніше (В.И. Гоньшакова. 1973) нові геологічні і петрохімічні дані дали змогу висловити іншу точку зору щодо генезису цих порід та віднести їх до лужноультраосновно - лужнобазальтоїдної формації. Подібного типу формації характерні для консолідованих платформних утворень, зокрема для древніх платформ. З аналізу структурної обстановки в період формування розвиненої на досліджуваній території лужноультраосновно - лужнобазальтоїдної формації виявилося, що цей період відповідає платформній стадії розвитку регіону, формування магматичних порід відбувалося в континентальних умовах. Про це свідчить значне поширення в цей період піщано-конгломератових товщ.

Геологічні матеріали, що підтверджуються даними ізотопного віку, показують, що розглянутий комплекс сформувався у порівняно вузький

проміжок часу – середній-пізній девон. Вважалося, що формування комплексу відбувалося в чотири фази з утворенням чотирьох субкомплексів, що представлені відповідними серіями порід (від древніх до молодих).

Інтрузії габро-піроксенітів і маліньїт-нефелінових сієнітів є січними по відношенню до ефузивної товщі базальтоїдів. Найбільш вивчена інтрузія габро-піроксенітів, що залягає серед докембрійських граносієнітів і девонських базальтів, займає близько 10 км^2, має овальну форму та зональну будову: периферійна частина складена титанавгітовими піроксенітами та їх рудними різновидами, центральна – габроїдами (від плагіоклазових піроксенітів і габро-піроксенітів до смугастих лейкократових габро) (Кривдик С.Г., Ткачук В.И. 1990).

Буровими свердловинами оконтурено два масиви основно-ультраосновних порід, а за геофізичними даними намічається ще й третій (Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, и др. 2015).

Підпорядковане значення мають перидотити (верліти) і олівініти. Останні описані як уламки в еруптивних брекчіях. Із заключним етапом формування інтрузії габро-піроксенітів пов’язують (Кривдик С.Г., Ткачук В.И. 1990) утворення жильних порід – слюдяних пікритів, лімбургітів, авгітитів, беєрбахітів, плагіоклазитів та ін. Вони знайдені як в середені масиву, так і на його периферії.

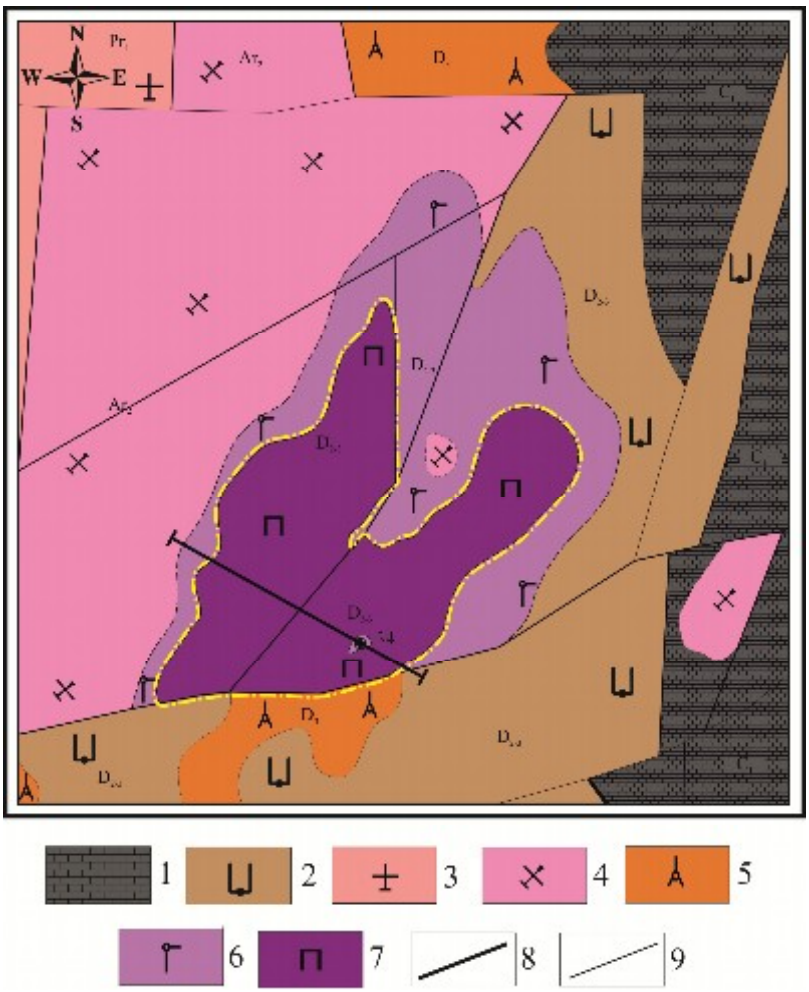

Рис. 2.1. Геологічна схема будови Покрово-Киріївського масиву за даними Приазовської геологорозвідувальної експедиції. 1 – вапняки; 2 –ефузиви основного та ультра основного складу; 3 – граніти біотитові; 4 – граодіорити амфібол біотитові; 5 – ефелінові сієніти, малиїти; 6 – сублужні габроїди; 7 – піроксеніти, перидотити, олівініти; 8 – головні разривні порушення; 9 – другорядні розриві порушення.

Інтрузія власне лужних порід – маліньїтів, ювітів і нефелінових сієнітів розташовується дещо південніше інтрузії габро-піроксенітів. Між маліньїтами та ювітами існують поступові переходи. З маліньїтами пов’язують епі- та псевдолейцитові нефелінові сієніти, що є ендоконтактовими фаціями, або дайковими утвореннями. Район розвитку цих лужних порід, виявлений не повністю, дещо менший, ніж район інтрузії габро-піроксенітів. Серед дайкових і ефузивних аналогів маліньїт-ювітів відмічено тіангуїти, тефрифоноліти, псевдолейцитові і нефелінові базальти. Серед ефузивних аналогів лужних порід знайдено також їхні мелілітвміщуючі різновиди – бергаліти. (Кривдик С.Г., Ткачук В.И. 1990).

Перша фаза (перший субкомплекс) – верліти, піроксеніти, рудні піроксеніти, габро-піроксеніти і габро, що складають штокоподібні інтрузії. Жильними аналогами цих порід вважалися мончикіти, авгітити, камптоніти, одиніти, плагіоклазити. Піроксеніти і габро утворюють два невеликих масиви (штокоподібні тіла) (рис. 2.1.), за результатами геофізичних досліджень останніх років намічається третій невеликий масив основних порід (Е.М. Шеремет и др. 2015).

До другої фази (другий субкомплекс) відносяться ефузивні та експлозивні світи лужних базальтоїдів, представлених лімбургітами, авгітитами, пікрит-базальтами, лужними базальтами, псевдо- та епілейцитовими базальтами, трахітами (ортофірами). Ці ж різновиди утворюють генетично пов'язані з ними жильні тіла. Завершується процес ефузії і експлозії переважним розвитком вулканокластів трахіліпаритів (кварцових порфірів).

Третя фаза (третій субкомплекс) – це інтрузії і ефузиви лужних порід. Припускалося (В.И. Гоньшакова 1973.), що вплив крізьмагматичних еманацій нефелінових сієнітів на різні породи призводив до утворення маліньїтоподібних порід, за якими проривались великі штокоподібні тіла нефелінових сієнітів, маліньїтів та сингенетичні їм субвулканічні фонолітоїдні породи. В даній дисертаційній роботі маліньїти та нефелінові сієніти (ювіти) розглядаються як породи окремих інтрузивних фаз.

До **четвертої фази** віднесено **експлозивні породи** (трубки вибуху). Останні за складом поділяються на дві групи:

1. Брекчії, уламковий склад яких однорідний. В основному це уламки ультраосновних порід (дунітів, перидотитів), зцементованих карбонат-хлорит-серпентиновою масою;

2. брекчії, уламковий матеріал яких вкрай різноманітний і представлений гамою порід всіх трьох фаз. Серед уламкового матеріалу особливо широко розвинені лужні базальтоїди, а також піроксеніти, ортофіри, лампрофіри і меншою мірою лужні породи.

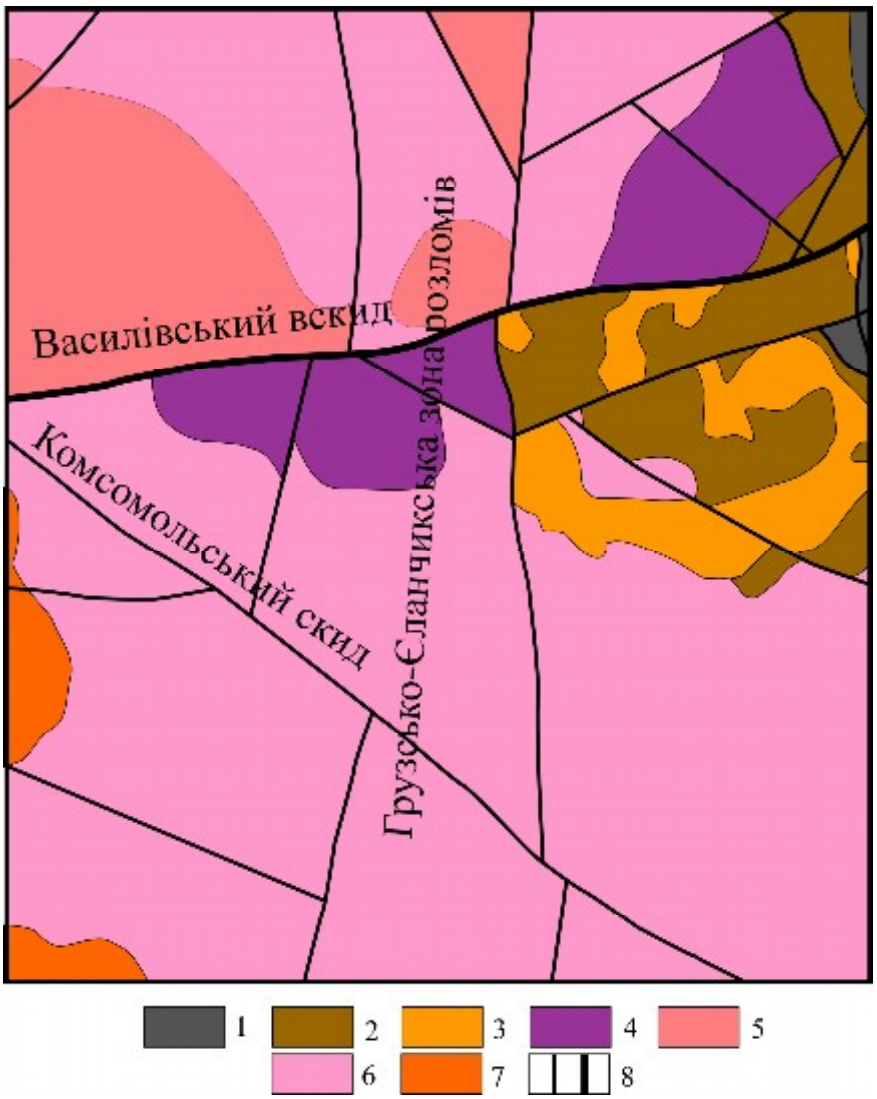

Рис. 2.2. Геологічна схема району Покрово-Киріївської структури (дані Приазовської КГЕ, 2013 р.). 1 – вапняки; 2 – основні эфузиви антонівської свити; 3 – нефелінові сієніти, маліньїти, фоноліти Покрово-Киріївського комплексу; 4 – піроксеніти, габро-піроксеніти, габро приазовського комплексу; 5 – апліти і граніти анадольського комплексу; 6 – гранодіорити, кварцеві диориты и кварцеві монцодіорити максимівської асоціації; 7 – плагіогнейси та кристалосланці верхньотокмакської товщі; 8 – головні та другорядні разривні порушення.

В поширенні порід розглянутого комплексу спостерігається деяка специфіка, яка пояснюється структурними особливостями району (рис. 2.2.). Так, наприклад, породи першої, третьої та четвертої фаз проявлені в основному на сході описуваної території – в районі Покрово-Киріївської структури, яка характеризується інтенсивним проявом розломної тектоніки з утворенням блокових структур. Породи другої фази, представлені переважно ефузивними і вулканокластичними утвореннями базальтоїдів, поширені на всій території, але особливо широко на заході району. Загальною закономірністю будови і складу покривів базальтоїдів в окремих ділянках

району є підвищена основність початкових продуктів виверження з утворенням пікрит-базальтів, лімбургітів, авгітитів, за складом близьких до лужноультраосновних інтрузивних порід першої фази (перший субкомплекс). У більш пізніх продуктах виверження все більшу роль починають відігравати польові шпати, лужність порід підвищується і вони набувають характеру лужних базальтів, трахібазальтів і на кінцевих етапах – трахітів (ортофірів).

Про послідовність формування ефузивів у напрямку – пікрит-базальтів, лімбургітів, авгітитів (через лужні базальти) до трахітів тощо, свідчить зміна лав у часі, яка простежується за численними свердловинами. Необхідно відзначити, що зазначена загальна закономірність формування ефузивних порід у ряді випадків порушується.

Характерною особливістю вулканогенної товщі є значний розвиток вулканокластичного матеріалу, що свідчить про збагаченість магми леткими компонентами, причому вулканічний процес нерідко починається з експлозії.

Більший вік лужноультраосновних інтрузивних порід першої фази порівняно з ефузивними утвореннями другої фази, окрім даних ізотопого віку, доводиться такими фактами:

1) дайки слюдяних пікритів (потужністю 0,2-2 м) січуть граносієніти верхнього протерозою і піроксеніти першої фази, вони не спостерігаються серед порід другої і третьої фаз;

2) в ефузивних породах другої фази містяться ксеноліти змінених піроксенітів і олівінітів першої фази;

3) маліньїтоподібні породи, нефелінові сієніти і фонолітоїдні породи прориваються ефузивну товщу і містять ксеноліти порід першої та другої фаз.

Присутність уламків лужних порід третьої фази в гравелітах і пісковиках нижнього карбону вказує на їх доранньокарбоновий вік. Наявність кори вивітрювання вулканічних брекчій четвертої фази і часте перекривання їх вапняками нижнього карбону визначають верхню (доранньокарбонову) вікову межу їх утворення.

Ця схема виділеня окремих комплексів порід потребує деяких корекцій і не зовсім узгоджується з результатами пізніших досліджень. Так, наприклад, вік грорудитів визначений K-Ar методом за рибекітом становить 400 млн.р. (Кривдік С.Г., Ткачук В.І. 1996), тобто такий же, як і порід I інтрузивної фази. Серед порід другого субкомплексу (фази) виділяються лужні породи (епі- та псевдолейцитові базальти), тоді як власне лужними породами складений третій субкомплекс. Девонський вік грорудитів припускався також Бутурліновим (Бутурлинов Н.В. 1979).

Крім того, останнім часом було виявлено дайкову породу, яка перетинає нефеліовий сієніт (ювіт). Критичні зауваження щодо цієї схеми наводилися в монографії (Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, и др. 2015). Наведена в таблиці (табл. 2.1) схема послідовності виверження різних магматичних порід Покрово-Киріївського масиву та його оточення (Покрово-Киріївська структура) є, звичайно, схематичною і послідовність формуваня порід може бути дещо відмінною.

Таблиця 2.1

Схема вікового розчленування порід зони зчленування Донбасу з Приазовською частиною Українського щита. (Гоньшакова та ін 1973)

Вік	Етап	Фаза	Фація	Назва порід	Ізотопний K-Ar вік, млн..р.
Верхній палеозой-мезозой	Суб-геосинк-лінальний		Інтрузивна	Морські відклади верхньої крейди (мергелі, крейда та ін.)	
				Лампрофіри (мончикіти, камптоніти) р.Кринка	162-166±12-16
				Андезити, трахіандезити. Трахідацити	
				Плагіопорфіри, шонкініти, монцоніт-порфіри та ін.	260-290±10-15
				Вапнякові та пісчано-глинесті відклади карбону та нижньої перми	
		IV	Експлозивна	Еруптивні брекчії переважно ультра основних порід	
Середній Палеозой (середній, верхній девон)	Плат-форм-енний	III	Субвулканічна	Фонолітоїдні породи, агпаїтові породи, нефелінові сієніти та жильна серія, що пов’язана з лужними породами	326±12
				Конгломерати, пісковики, туфи, туфіти, та ін. «бурого» та «сірого» девону	
		II	Ефузивна, експлозивна, інтрузивна	Лімбургіти, авгітити, лужні базальти, псевдо- та епілейцитові базальтоїди, трахіти, трахіліпарити, та їх еруптивні брекчії	356-384±16-20
		I	Гіпабісальна, жильна, субвулканічна	Верліти, піроксеніти, рудні піроксеніти, споріднені до кімберлітів пікрити та ін.	408-390±20

Не виключено, що поширення вулканічних і плутонічних порід аналогічного хімічого складу можна поясити різим ерозійним зрізом окремих тектонічих блоків цієї структури (вулканіти в опущених, а плутонічні породи у піднятих і частково еродованих блоках).

2.4 Контактовий вплив інтрузивних піроксенітів, габро та дайкових порід на вмісні граніти.

Ця проблема є дуже умовною в петрологічному аспекті, та свердловин, які пробурили контакт інтрузивних порід Покрово-Киріївського масиву з гранітоїдним оточенням, досить мало. Ми мали можливість детально дослідити одну з них, яка розбурила крупний ксеноліт («макроксеноліт») зміненого граніту, що залягає серед сублужних піроксенітів і габро та перетинається численними дайками переважно сублужних габроїдів. В інтервалі 250 м по керну свердловини в цьому ксеноліті граніту було зафіксовано не менше 17 дайок, тобто через кожні 10-12 метрів.

В результаті контактового впливу інтрузивних та дайкових порід цей ксеноліт граніту зазнав особливих перетворень, які відрізняються від таких, що властиві процесам ороговикування, скарнування або фенітизації (останнє проявилось у випадку належності масиву до лужно-ультраосновного комплексу).

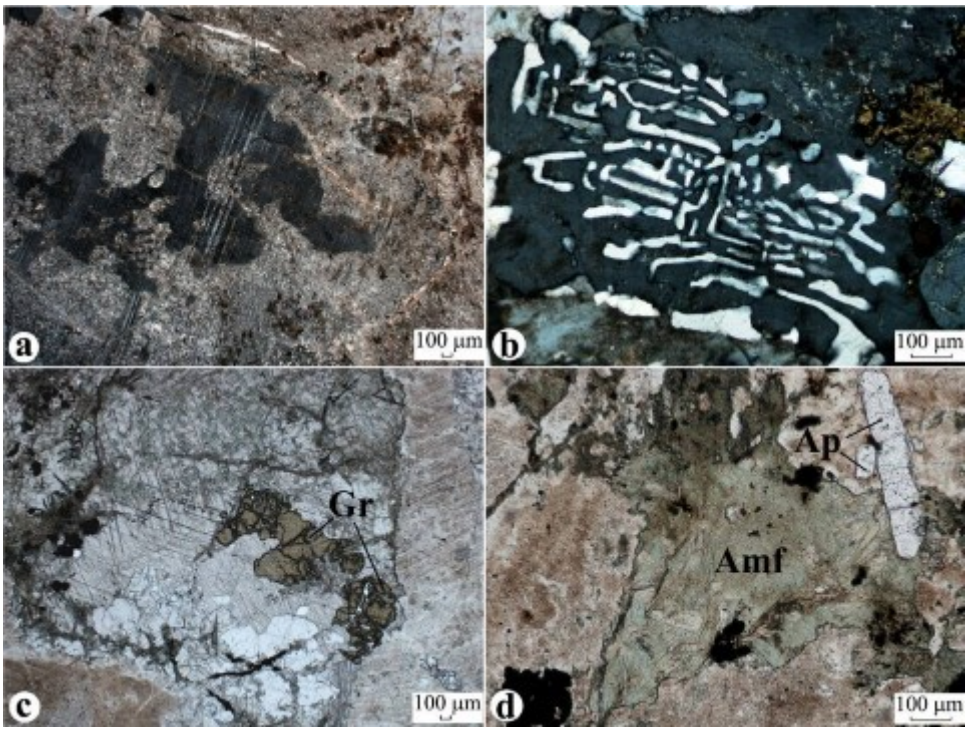

Рис. 2.3. Мінерали змінених гранітів: a – тонкі полісинтитичні двійникі в центральній частині зерена плагіоклазу, b – фрагменти гранофірової структури – проростання кварцу в калішпаті, c – метасоматичні гранат (Gr) (c) та синювато-зелений радіально-променистий амфібол (d); (a-b ніколі схрещені, c-d наскрізне світло).

На контакті з дайкою ультраосновного складу, як результат метасоматичного впливу, в граніті з'являються окремі зерна гранату неправильної форми, які мають жовтуватий колір у наскрізному світлі (рис. 2.3.c). Гранат трапляється в оточенні карбонату, кількість якого в граніті збільшується. Також у метасоматично зміненому граніті з'являються крупні скупчення блідозеленого, синювато-зеленого радіально-променистого амфіболу (рис. 2.3.d). Як показують мікрозондові аналізи, новоутворений амфібол відповідає за складом майже чистому магнезіальному актиноліту або дещо збагаченому натрієм актиноліту (0,22 ф.о. Na) (табл. 2.2). Можливо, є більш лужні (синюваті) амфіболи, які не попали в шашку для мікрозондових досліджень.

Таблиця 2.2

Хімічний склад амфіболу сублужних гранітів (зразок 34-180,3).

№ пп	№ точки	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3
1	52	55,94	0,13	0,86	12,24	0,28	16,54	13,49	0,43	0,04	0,05
2	56	56,60	0,05	1,19	11,73	0,25	16,64	12,63	0,73	0,15	0,04
3	60	56,65	0,07	1,23	12,45	0,1	16,53	12,11	0,72	0,13	0,00
4	64	56,71	0,00	0,88	10,49	0,13	18,4	13,03	0,18	0,19	0,00
5	73	56,23	0,12	1,69	11,78	0,00	16,39	12,81	0,81	0,10	0,08
6	74	56,77	0,07	1,35	11,02	0,19	17,48	12,51	0,56	0,05	0,00
7	75	55,05	0,00	2,82	11,85	0,19	16,36	12,94	0,50	0,29	0,01

Кількість катіонів в розрахунку на 13 (Si+Ti+Al+Fe+Mn+Mg)

№ пп	№ точки	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Fe/Fe+Mg
1	52	7,89	0,02	0,14	1,44	0,03	3,47	2,04	0,12	0,01	0,293
2	56	7,93	0,01	0,19	1,35	0,03	3,48	1,90	0,19	0,03	0,285
3	60	7,90	0,01	0,20	1,45	0,01	3,43	1,81	0,19	0,03	0,297
4	64	7,84	0,00	0,15	1,21	0,02	3,79	1,93	0,05	0,03	0,243
5	73	7,90	0,01	0,28	1,38	0,00	3,43	1,92	0,19	0,03	0,288
6	74	7,88	0,01	0,23	1,28	0,03	3,62	1,86	0,15	0,01	0,261
7	75	7,72	0,00	0,45	1,39	0,03	3,42	1,94	0,13	0,04	0,289

Таблиця 2.3

Хімічний склад біотитопідібних слюд (селадонітів) сублужних гранітів (зразок 34-180,3).

№ пп	№ точки	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3
1	53	61,08	0,42	13,40	4,35	0,00	4,72	3,90	0,57	11,47	0,08
2	54	62,45	0,77	18,10	1,51	0,00	2,15	2,16	0,60	12,25	0,00

Кількість катіонів в розрахунку на 4Si

№ пп	№ точки	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Fe/Fe+Mg
1	53	4,00	0,02	1,03	0,24	0,00	0,46	0,28	0,07	0,96	0,256
2	54	4,00	0,04	1,37	0,08	0,00	0,21	0,15	0,08	1,00	0,301

В той же час серед мікрозондових аналізів дрібнозернистої слюди діагностується мінерал, який можна віднести до магнезіально-алюмінієвого селадоніту (табл. 2.3) (Ricder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S. et al. 1998), хоча в цих аналізах дещо підвищений вміст CaO, що, можливо, зумовлено наявністю зростків дрібного кальциту.

Таблиця 2.4

Хімічний склад гранату із сублужних гранітів (зразок 34-180,3).

№ пп	№ точки	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3
1	65	37,63	0,05	0,49	27,71	0,06	0,00	34,00	0,00	0,03	0,02
2	66	35,81	0,13	0,05	29,07	0,00	0,23	34,52	0,00	0,07	0,12
3	67	37,23	0,25	0,08	28,32	0,00	0,00	33,95	0,01	0,17	0,00
4	68	35,91	0,00	0,23	29,74	0,00	0,03	34,01	0,00	0,04	0,03
5	69	36,99	0,00	0,10	28,12	0,00	0,09	34,68	0,00	0,00	0,01

Кількість катіонів в розрахунку на 8 (Si+Ti+Al+Fe+Mn+Mg+Ca)

№ пп	№ точки	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Fe/Fe+Mg
1	65	3,08	0,00	0,05	1,99	0,00	0,00	2,98	1,00
2	66	2,93	0,01	0,00	1,99	0,00	0,05	3,03	0,98
3	67	3,03	0,02	0,00	1,94	0,00	0,00	2,98	1,00
4	68	2,95	0,00	0,02	2,04	0,00	0,00	2,99	1,00
5	69	3,03	0,00	0,00	1,92	0,00	0,00	3,04	1,00

Гранат виявився практично чистим андрадитом (табл. 2.4), зважаючи на майже повну відсутність в гранаті Al_2O_3. Зауважимо, що андрадит є характерним мінералом фельдшпатоїдних сієнітів комплексу Зірка південно-східного Приазов'я, також він фіксується в піроксенітах та шонкінітах (Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, и др. 2015). В нашому випадку андрадитовий гранат є продуктом метасоматичного впливу дайкових порід на граніти.

Тобто, ми можемо припускати реакції заміщення вихідного залізистого амфіболу (рогової обманки) агрегатом, який складається переважно з актиноліту та магнетиту, з домішкою альбіту і кварцу. Водночас первинний, також залізистий біотит, заміщується агрегатом Mg-Al-селадоніту і магнетиту. Можливо, що в результаті утворення чистого андрадиту використовується та частина заліза, яка вивільнилася під час заміщення первинних залізистих рогової обманки і біотиту і не реалізувалася у новоутворених актиноліті та селадоніті.

Крім того, під час мікрозондових досліджень було виявлено глиноземистий ортит, походження якого не зовсім з'ясовано. Цей мінерал може бути як новоутвореним, так і реліктовим. Оскільки його мало, то він не відіграє помітної ролі в балансі речовини у процесі перетворення гранітів.

За вмістом кремнезему та лугів перетворені граніти потрапляють в поля кварцових сієнітів трахіандезитів та сублужних сієнітів. Це пояснюється досить високим вмістом у породах магнетиту, який «знижує» кількість SiO_2. Також за підвищеною кількістю FeO, Fe_2O_3, MnO, MgO та P_2O_5 граніти, що досліджувалися, більш схожі на сієніти Приазов'я (Е. М. Шеремет и др. 2010), а за вмістом TiO_2 навіть значно перевищують цей показник для сієнітів та граносієнітів. Ці особливості хімічного складу пояснюються гібридною природою змінених гранітів, а саме, підвищеним вмістом фемічних мінералів та їхнім специфічним складом (селадоніт). Вміст Al_2O_3 в перетворених гранітах від 13,22 до 15,65% – невисокий, як для граніту, але вищий за значення цього оксиду для гранітів Кальміуського та Єланчиського масивів (см. Додаток А). За вмістом лугів 7,47-8,68% граніти належать до сублужних утворень, тільки одна з проб за вмістом лугів потрапляє до нормального ряду (6,16%). За типом лужності у вибірці присутні як калієві, так і Na-K граніти. Як зазначалося вище, згідно з нормативними розрахунками, в усіх гранітах плагіоклаз переважає над калішпатом та кварцом. За значенням коефіцієнту агпаїтності змінені граніти є схожими на інші граніти Приазов'я.

За даними спектрального аналізу в перетворених гранітах фіксується підвищений вміст Zr (до 0,1%), Ba (до 0,2%) та Ag (до 1 г/т).

Розглянуті структури породи та характер новоутворених мінералів змінених гранітів відмінні від мінеральних перетворень, які пов'язані з такими відомими екзоконтактовими процесами, як фенітизація або скарнування, хоча мають деякі подібні риси. Подібно до фенітизованих гранітоїдів у розглянутому випадку утворюється актиноліт з незначним вмістом натрію. Можливо, в цих породах буде виявлено і більш лужний амфібол типу рихтериту. На подібність до скарнового мінералоутворення

може вказувати утворення андрадиту. Слід відзначити, що андрадит, особливо з титаном, є також характерним мінералом багатьох лужних порід, в т.ч. Приазов'я (С. Г. Кривдік, В. Г. Моргун, О. В. Дубина 2012; Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Раздорожный В.Ф. 2006).

Схематичні реакції заміщення залізистих амфіболів вихідних гранітів (Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Раздорожный В.Ф. 2006) на агрегат магнетиту і актиноліту, а біотитів на селадоніт і магнетит можуть бути записані таким чином:

1) $3NaCa_2(MgFe_4)[AlSi_7O_{22}](OH)_2+CO_2+O_2 = Ca_2(Mg_3Fe_2)_5[Si_8O_{22}](OH)_2+$

залізистий еденіт — магнезіальний актиноліт

$2Fe_3O_4+2Fe_2O_3+3NaAlSi_3O_8+4CaCO_3+4SiO_2+2H_2O$

оксиди заліза — альбіт — кальцит — кварц

2) $3K(MgFe_2)[AlSi_3O_{10}](OH)_2+SiO_2+O_2 = 3K(MgAl)_2[Si_4O_{10}](OH)_2+2Fe_3O_4$

залізистий біотит (аніт) — селадоніт — магнетит

Звичайно, ці реакції є досить спрощеними, але вони відображають процес перетворення головних фемічних мінералів, а також утворення магнетиту, альбіту, кварцу і кальциту. Як видно з реакції (1) та наявності у змінених гранітах кальциту (вкрапленість, гнізда), процес новоутворення актиноліту може відбуватися за участі CO_2, джерелом якого є, очевидно, основні магми (з яких кристалізувалися сублужні габро, піроксеніти та дайкові габроїди). Як відомо, CO_2 є характерним летким компонентом основних та лужних магм. З інтрузивних габро та піроксенітів могли також частково мігрувати в навколишні гранітоїди залізо та магній. Як видно з хімічних аналізів порід (см. Додаток А), у змінених гранітоїдах зменьшується вміст SiO_2 і збільшується FeO, Fe_2O_3, MgO порівняно з типовими гранітами Кальміуського та Еланчиського масивів. Можливо, що саме сублужний характер базитових магм зумовив такі досить специфічні перетворення вміщувальних гранітів у екзоконтактовому ореолі інтрузій титанавгітових піроксенітів та габроїдних порід.

У дайках основного та середнього складу, які перетинають вмісні гранітоїди Покрово-Киріївського масиву, виявлено прожилковидні

виповнення лейкократових аплітоїдних гранітів. Частіше вони мають форму лінійно-витягнутих прожилків потужністю від перших міліметрів до 1,0-1,5 см, які переважно орієнтуються субпаралельно контактам дайок. Інколи ці повздовжні прожилки сполучаються між собою тонкими поперечними, утворюючи сіткоподібний каркас. Аплітоїдні граніти цих прожилків складаються з калінатрового польового шпату і кварцу з незначною домішкою біотиту та рудних мінералів і мають евтектоїдний склад, чим вони відрізняються від змінених вмісних двопольовошпатових гранітоїдів (граносієнітів, гранодіоритів, гранітів). Утворення цих евтектоїдних прожилкових гранітів відбувається в результаті часткового плавлення вмісних гранітоїдів під час вкорінення високотемпературних магм основного і середнього складу, остигання дайкових порід і виповнення їхніх контракційних тріщин евтектоїдними гранітами, які довший час перебували у розплавленому стані, ніж дайкові розплави. Хоча аплітоїдні прожилки спостерігалися тільки в одній з дайок дірит-порфірів, що перетинає вмісні гранітоїди, вони, ймовірно, є значно більш поширеними. Справа в тому, що вони чітко проявляються лише локально на окремих ділянках дайкових порід. Враховуючи малопотужний діаметр керну, з якого відбиралися досліджувані породи, подібні спостереження можуть бути випадковими.

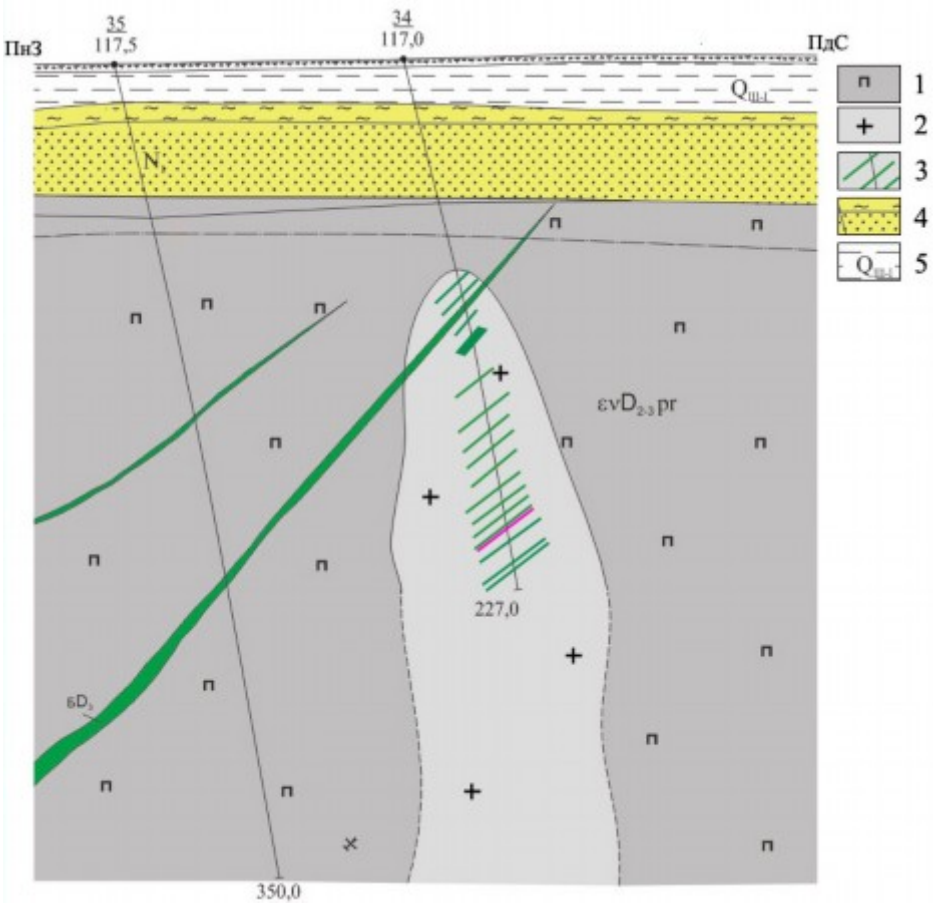

Рис. 2.4. Схематичний геологічний розріз свердловини 34 Покрово-Киріївського масиву (за даними Приазовської експедиції з деякими доповненнями авторів). Умовні позначення: 1 – піроксеніти та габроїди; 2 – граносієніти та граніти; 3 – дайки ультраосновного, основного та середнього складу; 4 – неогенові відклади; 5 – четвертичні відклади.

Вмісні гранітоїди «макроксеніту» (або останця – рифа) були інтенсивно прогріті високотемпературними інтрузіями основних порід (габро і піроксеніти), які були розкриті сусідніми в профілі свердловинами, а також численними дайками, які перетинають ці гранітоїди (рис. 2.4). Це призвело до екзоконтактного перетворення їхніх структур і первинного мінерального складу, а також часткового плавлення (підплавлення). Серед перетворень первинних мінералів та новоутворень відзначимо лише заміщення первинних амфіболів (типу гастингситової рогової обманки) тонкозернистим магнетит-актинолітом, а біотиту – також тонкозернистим слюдисто-магнетитовим агрегатом. Крім того, ділянками в цих змінених гранітоїдах з’являється андрадит (підтверджено мікрозондовими аналізами). Розплави, з яких утворилися дайкові породи, закристалізувалися дещо раніше (як більш (табл. 2.4) високотемпературні), ніж новоутворені евтектоїдні граніти. Останні

могли проникати у контракційні тріщини, що виникли в затверділих дайкових породах. Позаяк ці евтектоїдні розплави проникали ще в досить гарячі породи дайок, то, очевидно, їх розкристалізація відбувалася без швидкого охолодження (закалу), що знайшло своє відображення в їхній досконалій розкристалізації та відповідних структурах аплітоїдів.

На жаль, на даний час відсутні кернові матеріали свердловин, які перебурили контакт досліджуваних лужних порід і гранітоїдів масиву. Можливо в ореолах лужних порід наявні фенітизовані гранітоїди. В роботі (В.И. Гоньшакова 1973) згадувався новоутворений егірин у приконтактових з лужними породами гранітоїдах. Проте, як згадувалося вище, перевірити це повідомлення та провести детальне дослідженння екзоконтактового впливу ітрузій лужних порід на гранітоїдне оточення не вдалося через брак кернового матеріалу.

Крім того, контактовий вплив дайок, а також інтрузії піроксенітів і габро проявився в локальному підплавленні вмісних гранітів. Це явище відоме як ефект Седергольма.

Висновки

В результаті попередніх досліджень було оконтурено головні масиви сублужних і лужних порід, що було доповнено геофізичними даними останніх років. Разом з тим, було опубліковано деякі некоректні на думку автора положення про фенітизацію піроксенітів, тоді як власне про контактові зміни вміщувальних гранітоїдів в ореолі лужних порід (маліньїтів та ювітів), де реально можуть бути феніти, практично ніяких даних не наводилося. Водночас можна вважати досить правдоподібним розріз інтрузії лужних порід, на якому показано взаємовідношення між маліньїтами та нефеліновими сієнітами як окремими (дискретними) типами порід, що підтверджується виконаними нами петрологічними дослідженнями.

РОЗДІЛ 3
ПЕТРОГРАФІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОРІД

Позаяк у дисертації головну увагу приділено лужним (нефеліновим) породам (маліньїтам та ювітам), то опис інших порід ведеться (з деякими доповненнями та змінами автора) переважно за літературними даними (В.И. Гоньшакова 1973)

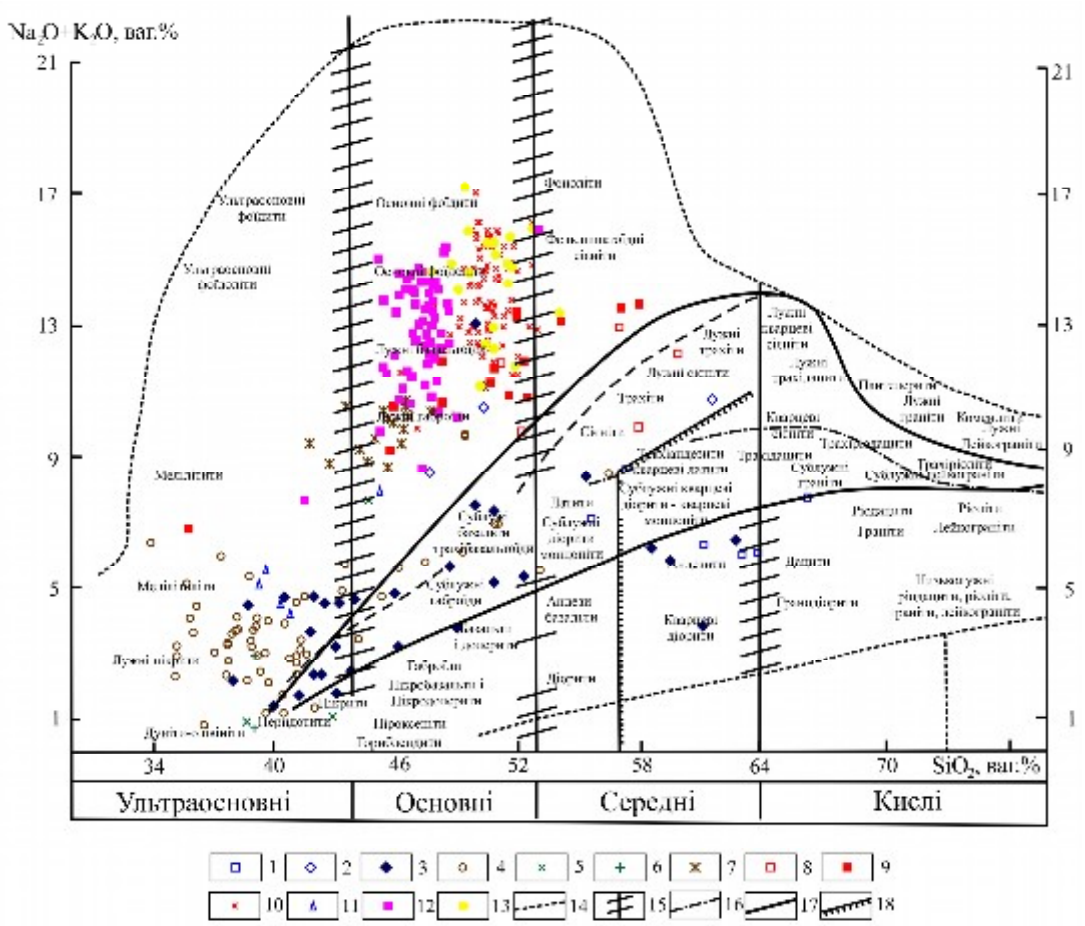

Рис. 3.1. Діаграма TAS: 1 – дацити; 2 – ортофіри; 3 – базальтоїди; 4 – дайкові породи; 5 – порфірити; 6 – пікрити; 7 – фонолітоїдні породи; 8 – фонолітоїди; 9 – трахітоїди; 10 – епі- і псевдолейцити; 11 – нефелінові сієніти; 12 – мончикіти; 13 – маліньїти; 14 – ювіти; 15 – поле поширення хімічних складів магматичних гірських порід; 16 – межі розподілу магматичних гірських порід на групи за вмістом SiO2 з полями невизначеності; 17 – нижня межа розповсюдження безфоїдних лужних порід; 6 – поле розповсюдження сублужних магматичних порід; 18 – межа поля порід з вмістом кварцу більш ніж 5%.

3.1 Піроксеніти, перидотити та габроїди

Піроксеніти, перидотити та габроїди представляють собою середньо- або грубозернисті масивні породи темно-зеленого, майже чорного кольору, з масивною текстурою. Піроксеніти і перидотити важко розділити макроскопічно. Вивчення мінерального складу порід показало, що типові представники перидотиту містять більше 25% олівіну. Вміст амфіболу, біотиту, титаномагнетиту та ільменіту змінюєтьмя в широких межах для обох типів порід, хоча рудних перидотитів не було знайдено. Зазвичай зі збільшенням кількості олівіну в породі вміст титаномагнетиту та ільменіту зменшується.

Піроксеніти під мікроскопом мають такий середній мінеральний склад (%): моноклінний піроксен – 70-75, біотит – 1-3, амфіболи – 2-5, рудні мінерали – 15-25, акцесорні мінерали представлені апатитом, сульфідами, цирконом, баделеїтом, з вторинних мінералів поширені хлорит і кальцит (розвиваються по тріщинах).

3.2 Польовошпатові перидотити

Польовошпатові перидотити, згідно з Н. В. Бутурліновим (Бутурлинов Н.В. 1979), розвинені менше, ніж звичайні перидотити і піроксеніти. Вміст польового шпату в них невеликий і рідко перевищує 5-10%. За складом це кислий лабрадор. В шліфах визначено, що плагіоклаз виділяється пізніше піроксену і олівіну на стику зерен темноколірних мінералів та кородує їх. Послідовність виділення мінералів: першим кристалізується олівін, утворюючи округлі, частково огранені короткопризматичні кристали, злегка подовжені по (001), вслід за олівіном і паралельно з ним кристалізується піроксен, пізніше титаномагнетит та ільменіт. Останнім кристалізується плагіоклаз. Бура рогова обманка і біотит є вторинними мінералами і розвиваються по піроксену.

Поряд з великими самостійними тілами піроксеніти утворюють смугасті виділення серед польовошпатових піроксенітів і габро. Серед піроксенітів можна виділити олівінвмісні, амфіболові, біотитові та плагіоклазові різновиди. Структура звичайних піроксенітів панідіоморфнозерниста, в рудних, збагачених титаномагнетитом та ільменітом, – сидеронітова. Незважаючи на варіації мінерального складу, всі різновиди піроксенітів часто мають поступові переходи між собою. Піроксен є головним мінералом цих порід. У звичайних піроксенітах кількість його коливається в межах 60-80%. В рудних піроксенітах вміст його зменшується і рідко перевищує більше 65%. Піроксен представлений титанавгітом у вигляді ідіоморфних або субідіоморфних кристалів. Олівін у піроксенітах відсутній або його кількість не перевищує 1-2%.

3.3 Габроїдні породи

Габроїдні породи і тісно з ними пов'язані польошпатові піроксеніти складають центральну, точніше внутрішню, частину масивів. Тут спостерігається чергування польовошпатових піроксенітів, габроїдних порід, олівінових і безолівінових піроксенітів, що містять ту чи іншу кількість польового шпату. У міру збільшення в піроксенітах плагіоклазу і переходу в габро-піроксеніти структура породи поступово стає звичайною габровою з однаковим ідіоморфізмом головних породоутворювальних мінералів. В більш лейкократовому габро плагіоклаз часто більш ідіоморфний, ніж піроксен, і порода набуває габро-офітової структури.

Головними породоутворювальними мінералами габроїдних порід є титанавгіт, плагіоклаз, титаномагнетит, ільменіт, місцями олівін, апатит. Серед вторинних мінералів спостерігаються бура рогова обманка, біотит, серицит.

Між польовошпатовими піроксенітами і габро-піроксенітами спостерігаються поступові переходи, що дає підставу вважати їх одночасними утвореннями.

Титаномагнетит є найбільш поширеним рудним мінералом у всіх породах Покрово-Киріївського масиву. В рудних піроксенітах його вміст досягає 35% від загального обсягу породи. В рудних піроксенітах можна спостерігати майже суцільні ділянки руди, в якій розсіяні зерна піроксену. Часто зерна титаномагнетиту оточені біотитом.

Ільменіт (7-16%), як і титаномагнетит (9-18%), знаходиться в проміжках між темноколірними мінералами.

Апатит спостерігається у всіх породах. Кількість його різко коливається від поодиноких кристалів до 12%, а на окремих ділянках – до 20-30%. Такий високий вміст апатиту дозволяє віднести його скоріше не до акцесорних, а до породоутворювальних мінералів, але в цілому в породах апатиту мало. Як відомо, у багатьох збагачених титаном породах кількість фосфору (апатиту) збільшується паралельно зі зростанням вмісту рудних мінералів, що не характерно для Покрово-Киріївського масиву. В рудних піроксенітах може бути менше апатиту, ніж в звичайних, а в габро, навіть лейкократових, його іноді більше, ніж в оточуючих піроксенітах. Проте в цілому, на високому фоні вмісту титану і заліза, концентрація фосфору в розглянутих породах досить низька.

За оптичними властивостями рогова обманка відповідає керсутиту. Біотит розповсюджений в описуваних породах нерівномірно не тільки за площою, але і в межах одного зразка. Ділянками він зовсім відсутній, іноді утворює мономінеральні скупчення, а іноді розсіяний по всій породі. В окремих зразках його вміст сягає 15% від загального обсягу породи. Іноді біотит асоціює з кальцитом, часто заміщує титанавгіт на стику зерен або проникає в них по тріщинах спайності. Нерідко біотит утворює облямівки навколо зерен рудних мінералів.

Жильні породи, що генетично пов'язані з масивом ультраосновних та основних порід, мають досить значне поширення. Вони спостерігаються не тільки в масиві, але й в навколишніх докембрійських граносієнітах і гранітах. Зазвичай на 20 м пробуреного граносієніту або піроксеніту припадає 5-6 жил різної потужності (від 10-15 см до 1,0-1,5 м). Характерно, що кількість жил в граносієнітах збільшується поблизу контакту їх з масивом ультраосновних і основних порід і зменшується в міру віддалення від контакту. Це підкреслює їх генетичний зв'язок з масивом.

Жильні породи можуть бути розділені на дві основні групи.

1.Безпосередньо пов'язані з інтрузивним комплексом масиву. Вони характеризуються близькістю мінерального складу з інтрузивними породами масиву і широко розвинені в межах масиву. До цієї групи належать слюдяні лужні пікрити, мончикіти, авгітити, одиніти, габро-діабази, мікрогабро, плагіоклазити.

2. Розвинені за межами масиву в безпосередній близькості до лужних порід. До таких порід відносяться камптоніти, камптовогезити, біотитові породи.

3.4 Лужні пікрити.

Серед вищеназваних дайкових порід, цікавими є так звані лужні пікрити які, ймовірно, генетично пов’язані з власне лужними нефеліновими породами. Проте, як це випливає з наведеного нижче короткого опису, в так званих лужних піритах відсутні лужні мінерали, тобто їх можна відносити до сублужного ряду. Мікроскопічними дослідженнями виявлено, що лужним пікритам притаманні афірові дрібнозернисті, рідше порфірові або порфіровидні структури з дрібнозернистою основною масою. Головними породоутворювальними мінералами цих порід є клінопіроксен, плагіоклаз, рудні мінерали, в другорядній кількості присутні біотит, сфен, апатит та сульфіди, на деяких інтервалах фіксується керсутит в кількості не більше 5%.

В порфірових різновидах вкрапленики представлені, імовірно, олівіном, який повністю заміщений карбонатом, рідше – актинолітом та хлоритом. Основна маса складена зростками тонких видовжених мікролітів сіруватого клінопіроксену, який містить рясну вкрапленість рудних мінералів. В деяких зразках спостерігається заміщення клінопіроксену сапонітом з утворенням буровато-сірої аморфної речовини. Біотит представлений окремими лусочками неправильної форми 0,2-0,5 мм по видовженню, плеохроює від оранжево-коричневого кольору до майже безбарвного. Міжзерновий простір заповнений плагіоклазом. В основній масі породи де-не-де фіксуються окремі дрібні зерна керсутиту у вигляді зерен неправильної форми розміром 0,2-0,3 мм. Він плеохроює від світло жовтого до коричневого. Опис дайкових порід ультраосновного та основного складу, а також їхні хімічні аналізи наведено в монографії (В.И. Гоньшакова. 1973), а також в (Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, и др. 2015). В останній роботі наведено нові результати досліджень дайкових порід, які перетинають макроксеноліт гранітоїду серед піроксеніту та габро. Про них згадувалось вище у розділі про контактовий вплив.

Рудні мінерали представлені ільменітом та титаномагнетитом. Для титаномагнетиту характерні ідіоморфні квадратні розрізи розміром 0,02-0,05 мм. Ільменіт утворює зерна неправильної форми чи тонкі видовжені скелетні розрізи розміром до 0,06 мм, які розташовуються паралельно один одному чи фрагменти «риб’ячого скелету». Скелетна форма кристалів ільменіту, вочевидь, свідчить про швидке застигання розплаву та швидку кристалізацію мінералу, що характерно для магматичних утворень ефузивної та субвулканічної фацій. В основній масі порід фіксується апатит у кількості від 1 до 2 %, який представлений ідіоморфними видовженими зернами розміром менше 0,01 мм.

3.5 Лужні пікробазальти

Представлені афіровими та порфіроподібними різновидами. Головним фемічним породоутворювальним мінералом в них є керсутит. Разом з амфіболом основну масу складають ідіоморфний клінопіроксен, рудні мінерали, репрезентовані ільменітом і титаномагнетитом, та ксеноморфний плагіоклаз. У невеликій кількості присутні апатит та сфен. Порфірові виділення мають округлу форму, їхня первинна речовина заміщена карбонатом чи тальком, які, вочевидь, утворюються по олівіну. Керсутит представлений гіпідіоморфними короткостовпчастими зернами розміром до 0,1 мм, які плеохроюють від коричневато-жовтого до коричневого кольору. Клінопіроксен присутній у вигляді окремих видовжених жовто-коричневих чи сірувато-жовтих табличок, іноді майже голчастого вигляду розміром 0,2-0,4 мм. Плагіоклаз виповнює міжзерновий простір, містить мікровключення слюд (мусковіт, біотит). Іноді в шліфах спостерігаються окремі скупчення плагіоклазу з елементами сферолітової структури. Рудні мінерали є найбільш ідіоморфними, представлені ільменітом і титаномагнетитом. Титаномагнетит присутній у вигляді квадратних зерен чи зерен неправильної форми. Для ільменіту характерні видовжені до голчастих індивіди. В кількості 1-2 % наявний дрібний видовжений апатит.

3.6 Помірно-лужні пікробазальти

Представлені порфіровими породами. Фенокристи складають близько 20% від загального об’єму породи. Вони складені крупними зернами клінопіроксену (до 2-3 мм), який має світло жовтий колір в прохідному світлі та містить численні включення рудних мінералів, особливо по краях зерен. В фенокристах спостерігається включення ільменіту у вигляді голчастих видовжених індивідів, які розташовуються взаємно перпендикулярно, складаючи так звану «рудну гратку». Також у породі фіксуються окремі

крупні луски біотиту неправильної форми розміром до 2,2 мм по видовженню, зерна титаномагнетиту до 0,5 мм. Усі ці мінерали надають породі плямистого вигляду.

Валовий хімічний склад лужних пікритів та пікробазальтів представлений в таблиці 1. За вмістом SiO_2 37-44% вони відповідають ультраосновним породам. Породи характеризуються досить високою сумою лугів (2,25-4%) та суттєвою перевагою Na_2O над K_2O. Власне пікрити потрапляють у поле лужних порід, в той же час, більшість точок пікробазальтів знаходяться на межі лужних та сублужних порід і пікритів та пікробазальтів (рис. 2.1). Геохімічною особливостю, лужних та помірно-лужних пікритів є нетиповий для пікритів нормальної лужності підвищений вміст глинозему (7,3-12,4%), але в породах підвищеної лужності це природне явище. Вміст MgO явно невисокий щодо ультраосновних порід (8,9-12,8%), ці значення порівняні з вмістом CaO (9,6-12,8%) і набагато менші за сумарне залізо (11,4-20,7%). Концентрації TiO_2 (3,2-5,9%) підтверджують підвищений вміст в породах ільменіту та титаномагнетиту, але не є високими у порівнянні з іншими породами покрово-кириївського комплексу. Вміст фосфору підвищений та сягає 0,8 %, що підтверджується наявністю в породах близько 1-2 % апатиту. Спектральним аналізом зафіксовано підвищений вміст нікелю, ванадію, кобальту, хрому, ніобію, цирконію та барію. Але вміст Ni, Cr та Co підвищений відносно кларку для основних порід і занижений у порівнянні з кларком для ультраосновних порід. Такий розподіл елементів групи заліза більш характерний для порід основного ряду. На це ж вказує мінеральний склад.

Як згадувалося вище, за участі автора було досліджено, виявлені за останні роки, дайкові породи. Вони часто перетинають макроксеноліт зміненого гранітоїду серед піроксенітів та габро (рис. 1.4), а також інтрузії піроксенітів.

3.8 Гіпабісальні (дайки, рідше штоки) фанерозойских порід

Гіпабісальні (дайки, рідше штоки) фанерозойских порід Східного Приазов'я характеризуються звичайними для такого типу порід текстурно-структурними особливостями: їхні малопотужні тіла слабо розкристалізовані. Вони супроводжуються тонкозернистими, іноді склуватими ендоконтактами, тоді як центральні, більш потужні (до 10-20 м), частини дайок складені повнокристалічними породами. Так, наприклад, центральні частини деяких дайок грорудитів у б. Талова зовні слабо відрізняються від тих, що оточують (вміщуючі) гранітоїди. Дайки зазвичай мають порфірову структуру, фенокристи представлені олівінами, клінопіроксенами, амфіболами, польовими шпатами, флогопітами (останні більш характерні для лампрофірів – камптонітів, мончикітів). В габроїдах нерідко спостерігаються розеткоподібні зростки клінопіроксенів, рідше акумуляція (злипання) вкраплеників піроксену і олівіну. Для мончикітів Амвросіївського району характерний склуватий базис. В цілому, серед дайкових порід переважають різновиди основного складу з різною кількістю плагіоклазу за підпорядкованої кількості КПШ.

В кислих породах (грорудитах і граніт-порфірах) переважає лужний Na-K польовий шпат. Підлегле значення мають безпольовошпатові дайкові породи ультраосновного і основного складу. При цьому слід зазначити, що переважна більшість (за рідкісним винятком) плагіоклазовміщуючих дайкових порід, що мають основний склад за кількістю і співвідношенням породоутворюючих мінералів, характеризуються низьким вмістом SiO_2 (часто менше 40%) і на діаграмі SiO_2 – (Na_2O + K_2O) потрапляють в поле ультраосновних порід. Подібний хімічний склад мають і багато повнокристалічних порід (піроксеніти, габро) Покрово-Киріївського масиву. Це обумовлено перш за все такими особливостями розглянутих порід, як підвищений або високий вміст титану і заліза, а в дайкових породах також і значною кількістю летких компонентів, що значно «знижує» рівень SiO_2.

Тому, за наявності в породі не менше 15-20% польового шпату, їх було віднесено до основних незалежно від вмісту SiO_2.

3.9 Дайки ультраосновного складу

Дайки ультраосновного складу, особливо безпольовошпатові, зустрічаються вкрай рідко. В раніше опублікованій роботі (В.И. Гоньшакова. 1973) наводилися результати всього двох аналізів більш свіжих жильних слюдяних пікритів і трьох аналізів сильно змінених (карбонатизованих) різновидів цих порід. В свіжих слюдяних пікритах відзначено високий вміст MgO (23-24%) і підвищений вміст K_2O (0,9%) при низькому вмісті Na_2O (0,4%) і Al_2O_3 (1,25-4,44%), що свідчить про відсутность або незначний вміст плагіоклазу. Для цих порід характерні вкрапленики олівіну. Одна з дайок в згадуваній св. 34, що перетинає граніт, має подібний хімічний (%): 18,86 MgO, 6,52 Al_2O_3, 0,26 Na_2O і 1,00 K_2O і мінеральний склад, містить вкрапленники зміненого олівіну (см. Додаток Б). В ній багато (~ 15-20%) вкраплеників заміщеного (тальк, карбонат) олівіну, мікровкрапленники титаномагнетиту, а основна маса складається з голчастого клінопіроксену, флогопіту, магнетиту і в підпорядкованій кількості (не більше 5%) нерозпізнаних світлих мінералів. До ультраосновних порід (ультрамафітів) можна умовно віднести дайку з цієї ж свердловини (серед гранітів) з вкрапленниками флогопіту і піроксену. В цій же породі також низький вміст Al_2O_3 (6,41%), значна частина якого входить у флогопіт (його близько 20%, так як в аналізі породи фіксується 2,0% K_2O) (см. Додаток Б, ан. 26). До ультрамафітів формально (за низьким вмістом SiO_2 і Al_2O_3) можна віднести згадуваний високотитанистий (9,24% TiO_2) авгіт з гранітного кар'єру в с. Андріївка. Слід відзначити, що в розглянутому районі (б. Комишуваха) описані (Макухіна Г.О. 1961) подібні високотитанисті (7,2-8,9% TiO_2) ефузивні породи, названі ефузивними аналогами польовошпатових піроксенітів.

Отже, фанерозойські дайки ультраосновного складу (безпольовошпатові) в розглянутому районі поширені досить обмежено. Їх менше, ніж перидотитів або збагачених олівіном піроксенітів Покрово-Кириївського масиву. Однак серед дайок з св. 34 (перетинають великий «ксеноліт» або «риф» гранітоїдів) спостерігаються олівінвміщуючі різновиди з вмістом MgO близько 14%, тобто зі значною кількістю вкраплеників олівіну (см. Додаток Б).

3.10 Дайки основного складу

Дайки основного складу, ймовірно, найбільш поширені у порівнянні з дайками середнього і кислого складу. Так, у згадуваній св. 34 до них належать майже всі дайки, за винятком однієї дайки середнього і однієї дайки ультраосновного складу. Більшість з них мають високий або підвищений вміст титану (4-5,8% TiO_2) і частіше невисокий для основних порід вміст алюмінію (6,4-13, частіше 9-11% Al_2O_3) (см. Додаток Б). Найбільш часто зустрічаються дайки із вкрапленниками клінопіроксену (Ті-авгіту), нерідко титаномагнетиту, рідше флогопіту і олівіну. Флогопіт характерний і для основної маси дайок, нерідко спостерігається бурий амфібол (керсутит). Для флогопітвміщуючих дайок характерний підвищений вміст калію (1,0-2,9% K_2O). Рідко спостерігаються дайки лейкократового дрібнозернистого габро (св. 34) або плагіоклазитів (В.И. Гоньшакова, 1973).

У св. 34 спостерігався перетин дайки лейкократового дрібнозернистого габро дайкою дрібнозернистого габроїду з флогопітом. Появу дайок лейкократових габро або навіть плагіоклазитів можна пояснити, виходячи зі структурних особливостей деяких повнокристалічних габро з ідіоморфними виділеннями плагіоклазу, а також наявністю жил більш лейкократових габро у піроксенітах або звичайних габро. Могла відбуватися акумуляція плагіоклазів з утворенням плагіоклазитів або ж віджимання інтерстиціального розплаву при кристалізації польовошпатових піроксенітів

або габро. Однак, слід зауважити, що в межах Покрово-Кириївського масиву плутонічні істотно плагіоклазові породи (аналоги анортозитів) попередніми дослідниками не відзначалися. Можливо, ці породи залягають глибше, ніж їх розкривають найбільш глибокі свердловини. До того ж, для лужних і сублужних комплексів, яким є Покрово-Кириївський, анортозити в цілому не характерні.

3.11 Нефелінові породи

Нефелінові породи (маліньїти та ювіти) утворюють порівняно невеликий масив-інтрузію (близько 10 км^2) у складі більшого Покрово-Кириївського масиву. Масив нефелінових сієнітів, згідно з різними геологічними схемами (Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, и др. 2015.; Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов 1965; Бутурлинов Н.В. 1979;В.И. Гоньшакова 1973) залягає серед протерозойських гранітів, граносієнітів і гранодіоритів, які відносять до хлібодарівського комплексу або т.з. максимівської асоціації, та девонських вулканітів основного складу антонівської світи (Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, и др. 2015) Цими вулканітами нефелінові породи відділяються (розмежовуються) від інтрузій піроксенітів. Взаємовідношення ефузивів основного складу з інтрузивними породами остаточно не з’ясовано: в роботі (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965) вони розглядаються у складі Покрово-Кириївської структури (масиву), а в (В.И. Гоньшакова, 1973) ці ефузиви розглядаються як утворення другої магматичної фази (I фаза – піроксеніти, перидотити, габро), а нефелінові породи (маліньїти, ювіти) відносяться до третьої фази як згадувалося вище, виявлено дайки, які перетинають ювіти.

Остаточно не визначено і взаємовідношення більш меланократових нефелінових порід (маліньїтів) з власне нефеліновими сієнітами (частіше їх називають ювітами). Слід зауважити, що маліньїти це також один з

різновидів нефелінових сієнітів (збагачений польовим шпатом ійоліт) (Молявко В.Г., Гасанов Ю.Л., 2001).

3.11.1 Маліньїти

Згідно з опублікованими даними, маліньїтами досліджувані породи було вперше названо І.Д. Царовським (Царовский И.Д. 1961) і досить детально описано авторами монографії (Елисеев Н.А., Куншев В.Г., Виноградов Д.П. 1965). Разом з тим, деякі дослідники вважали ці породи метасоматитами, що утворилися по піроксенітах і габро (В.И. Гоньшакова 1973). Це питання наразі ми не обговорюємо. Автор цієї роботи дотримується поглядів про те, що ці породи є магматичними і використовує раніше дану їм назву – маліньїт, як це було обгрунтовано в публікації (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016).

На слабовивітрілій поверхні маліньїти світло-сірі, з вкрапленістю темно-зеленого до чорного піроксену, іноді видно лусочки буруватого біотиту, досить рідко спостерігаються дрібні заокругленої або кутастої форми темні або складені переважно буроватою слюдою ксеноліти розміром до 1-3 см.

Головні породоутворювальні мінерали досліджуваних маліньїтів (%): калішпат – 30-35; нефелін – 25-30; клінопіроксен – 20-30; сфен – 3-5 на окремих ділянках в дрібних скупченнях до 10; Са-ринкіт – 3-5; флогопіт – 2-5 на окремих ділянках породи в мікрозернистих скупченнях – до 10; амфібол – 2-5; акцесорні мінерали – пірит, магнетит, флюорит, апатит, REE-фторкарбонати, стронціаніт, пірофаніт.

Нефелін ділянками заміщується шпреутейном, цеолітами, анальцимом, канкринітом. Мікрозондовим дослідженням зафіксовано содаліт, вміст якого незначний.

Слід зазначити, що більшість фемічних породоутворювальних мінералів розповсюдженні в породі нерівномірно.

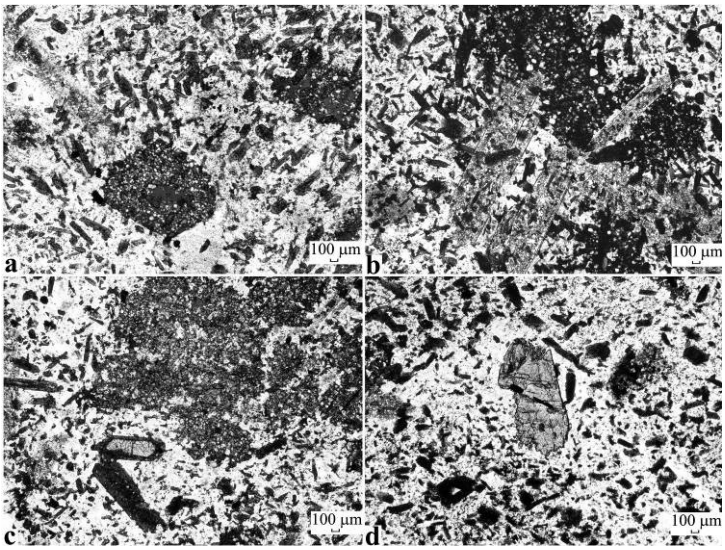

Рис. 3.2. Основний структурний малюнок породи. Ділянки породи насичені крупними темноколірними мінералами: флогопітом (a), Ca-ринкітом та флогопітом (b), амфіболом та зональними клінопіроксенами (c), крупнозернистим сфеном (d).

Основний структурний малюнок породи (рис. 3.2) складений крупнішими (до 2-3 мм) зернами оптично гомогенного калішпату, який насичений пойкілітовими дрібними включеннями нефеліну, а в цьому агрегаті в свою чергу включені різного розміру кристали (крупніші з них до 2-3 мм за видовженням) фемічних мінералів: клінопіроксену, слюд (рис. 3.2 a), Ca-ринкіту (b), амфіболу (c), рідше – сфену (d).

Майже всі мінерали маліньїтів утворюють складні пойкілітові проростання.

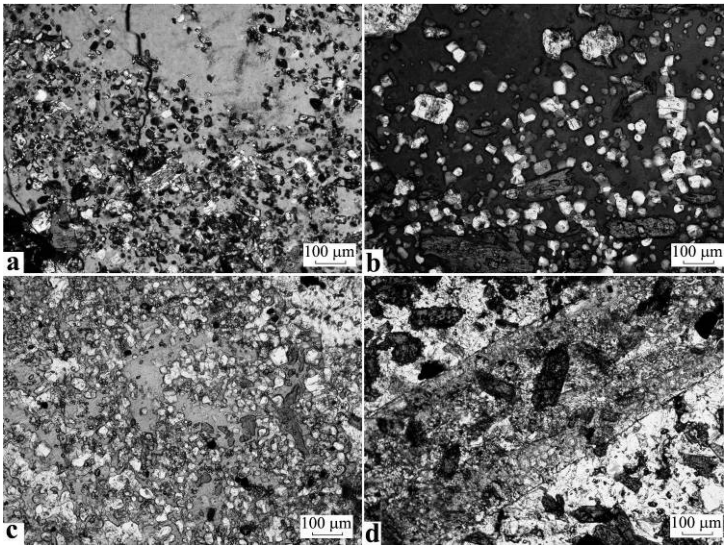

Рис. 3.3. Дрібні пойкілітові включення нефеліну та клінопіроксену в мінералах породи: a – калішпаті, b – флогопіті та амфіболі (c) маліньїту, d – кальцієвому ринкіті (гетценіті).

Дрібні (частки міліметра) кристалики нефеліну утворюють рясні пойкілітові включення не тільки в калішпаті (рис. 3.3 a), а також у флогопіті (рис. 3.3 b), амфіболі (рис. 3.3 c), розсіяних в основній масі маліньїту, і кальцієвому ринкіті (рис. 3.3 d). Останній нерідко має вигляд стільниковоподібних (скелетних) кристалів, насичених до 25-30% і навіть більше вкрапленнями дрібних кристаликів нефеліну (рис. 3.3 d). Менше пойкілітових включень у мікролітах клінопіроксену, в центральній частині крупних зональних фенокристів клінопіроксену та в сфені.

Спостерігаються включення і проростання флогопіту типу заміщень в клінопіроксені та в Ca-ринкіті (рис. 3.3 d). Крім того, в породоутворювальних мінералах (найчастіше у кальцієвому ринкіті) наявні дуже дрібні та мікроскопічні округлі або овалоподібні включення типу міарол (мікроміарол), які складаються з дрібно- або криптозернистого агрегату силікатів (типу цеолітів, темної слюдки), карбонатів, флюориту, стронціаніту, рідкісноземельних карбонатів, силікатів та рудних непрозорих мінералів.

В деяких шліфах спостерігається нечітка директивність у розташуванні видовжених зерен клінопіроксену, проте в більшості випадків текстура породи масивна без певної орієнтації видовжених зерен піроксену та флогопіту.

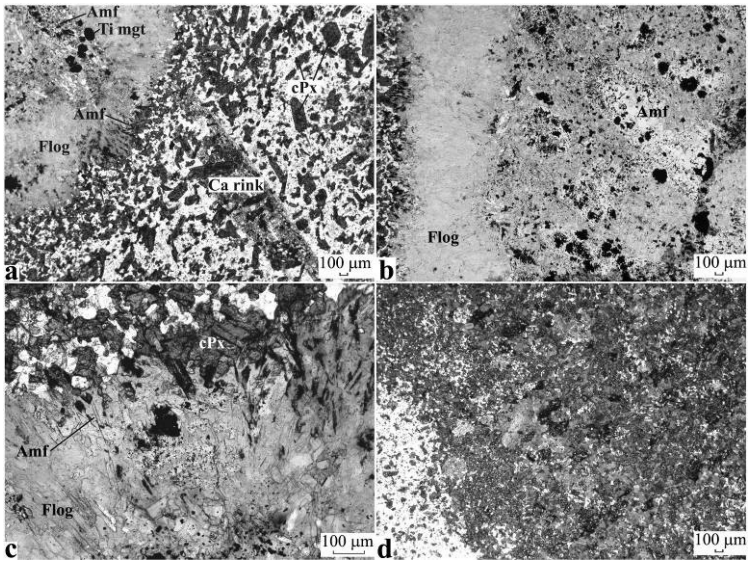

Рис. 3.4. Ксеноліти у маліньїті: a – на контакті маліньїту з великим ксенолітом спостерігається незначне зменшення зернистості маліньїту, зовнішня частина ксеноліту складена флогопітом (b), в центральній частині – відокремлення овальної форми, що містять амфібол з рясними включеннями титаномагнетиту; c – голубий амфібол на межі ксеноліту з маліньїтом, d – фрагмент ксеноліту меншого розміру.
Умовні позначки: Amf – амфібол, Flog – флогопіт, Ti mgt – титаномагнетит, Ca rink – кальцієвий ринкіт, cPx – клінопіроксен.

На контакті маліньїту із ксенолітом під мікроскопом спостерігається незначне зменшення зернистості вміщувальної породи, що обумовлено охолодженням розплаву (рис. 3.4 a). Мінерали одного з таких зразків маліньїту з ксенолітом детально досліджувалися за допомогою мікрозондового аналізу (аналітик О.А. Вишневський). Цей ксеноліт розміром 1,5х3 см має зональну і дрібнозернисту будову (рис. 3.4 b). Головним породоутворювальним мінералом ксеноліту є яскраво-оранжевий флогопіт. В центральній частині ксеноліту розміщуються овальні скупчення безбарвного дрібнозернистого амфіболу, що насичені пойкілітовими включеннями титаномагнетиту, який іноді заміщується піритом. Концентрація титаномагнетиту збільшується по краях скупчень, де магнетит часто утворює симплектитові проростання в амфіболі.

В загальній масі ксеноліту серед лусок флогопіту фіксується невелика кількість окремих ксеноморфних зерен калішпату, але загальна кількість цього мінералу в ксеноліті не перевищує 1%. Також у центральній частині ксеноліту серед флогопіту зафіксовані окремі частіше – дрібні, рідше –

середнього розміру зерна флюориту неправільної форми, крупніші зерна можуть зростатися з піритом.

Крайова частина ксеноліту складається головним чином з флогопіту, але на межі з вміщувальним ксеноліт маліньїтом на окремих ділянках з'являється гломерові скупчення дрібнозернистого голубовато-сірого амфіболу (рис. 3.4 c), який, вочевидь, є реакційним мінералом. Цей амфібол містить пилуватий рудний матеріал.

Подібним чином відмінним є забарвлення і флогопіту – в приконтактовій частині ксеноліту з маліньїтом флогопіт теж набуває дещо інтенсивнішого забарвлення, тобто стає більш залізистим. Розсіяний в породі флогопіт плеохроює в червонувато-буруватих відтінках, а цей же мінерал в ксеноліті забарвлений в жовто-оранжеві кольори з ледь помітним плеохроїзмом. Нерідко в флогопіті ксеноліту проявляється зворотна тетраферіфлогопітова схема абсорбції ($N_p > N_g$).

Слід зауважити, що амфібол відмічався в маліньїтах та ювітах попередніми дослідниками (Костылева-Лабунцева Е.Е., Боруцкий М.Н., и др. 1978) і вважався лужним або гастингситом (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965), однак аналізи цих мінералів не наводилися. Нами у маліньїті проаналізовано амфібол з центральної частини ксеноліту, розсіяний у основній масі породи. Результати цих досліджень наводяться нижче та були опубліковані в окремій статті (С. Кривдік, В. Гаценко, Є. Луньов. 2016).

Окрім досліджуваного більшого ксеноліту, у маліньїті трапляються зональні ксеноліти прямокутної форми меншого розміру – 1,5-2 см за видовженням, з шириною 0,5-0,8 мм. Зовнішня оболонка цих утворень складається з дрібних кристаликів зеленого клінопіроксену (до 70%), калішпату (до 15%), оранжевого, оражево-коричневого флогопіту 5-10% (рис. 3.4 d). У підпорядкованій кількості присутні рудні мінерали (титаномагнетит та пірит) 3-5%, сфен 2-3%, стільниковий амфібол (до 1%) та акцесорний апатит, представлений мікроскопічними видовженими до голчастих кристалами.

У центральній частині таких ксенолітів спостерігаються зерна флогопіту, зеленого клінопіроксену та амфіболу, що взаємно проростають. В міжзерновому просторі фіксується калішпат. Кількість флогопіту та амфіболу збільшується до 40-45 та 20-25 % відповідно. Ці мінерали, вочевидь, заміщують клінопіроксен (15-20%). Наявні також сфен (5-7%) та акцесорний апатит.

3.11.2 Ювіти

На даний час остаточно не з'ясовано просторові взаємовідношення маліньїтів та більш крупнозернистих лейкократових нефелінових сієнітів та ювітів. Одні дослідники (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965) вважають, що між цими породами існують поступові переходи, згідно з іншими – нефелінові сієніти є пізнішими інтрузивними породами (Бутурлинов Н.В. 1979). Наявні та раніше опубліковані дані щодо хімізму фемічних мінералів цих порівнюваних порід підтверджують тезу про більш диференційований характер нефелінових сієнітів, в яких є більш залізисті (і лужні) піроксени та слюди.

Назву ювіт (від району Ювет) було введено Б. Брёггером (Барт Т., Рамберг И. 1969; Brögger W.C. 1921) для крупнозернистого нефелінового сієніту з карбонатитового комплексу Фен. Мінеральний склад ювіту Норвегії (%): калішпат ($Or_{77}Ab_{23}$) – 51, нефелін (та продукти його заміщення – канкриніт, мусковіт) – 36, егірин-діопсид + біотит – 3, кальцит – 3, сфен, апатит, рудний мінерал – 3. Загалом він подібний або ідентичний мінеральному складу нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву, які в подальшому ми будемо називати ювітами. Порівнювані породи подібні також за хімічним складом, який буде наведено нижче.

Інформація про наявність проміжних порід між маліньїтами та ювітами наводилась вище

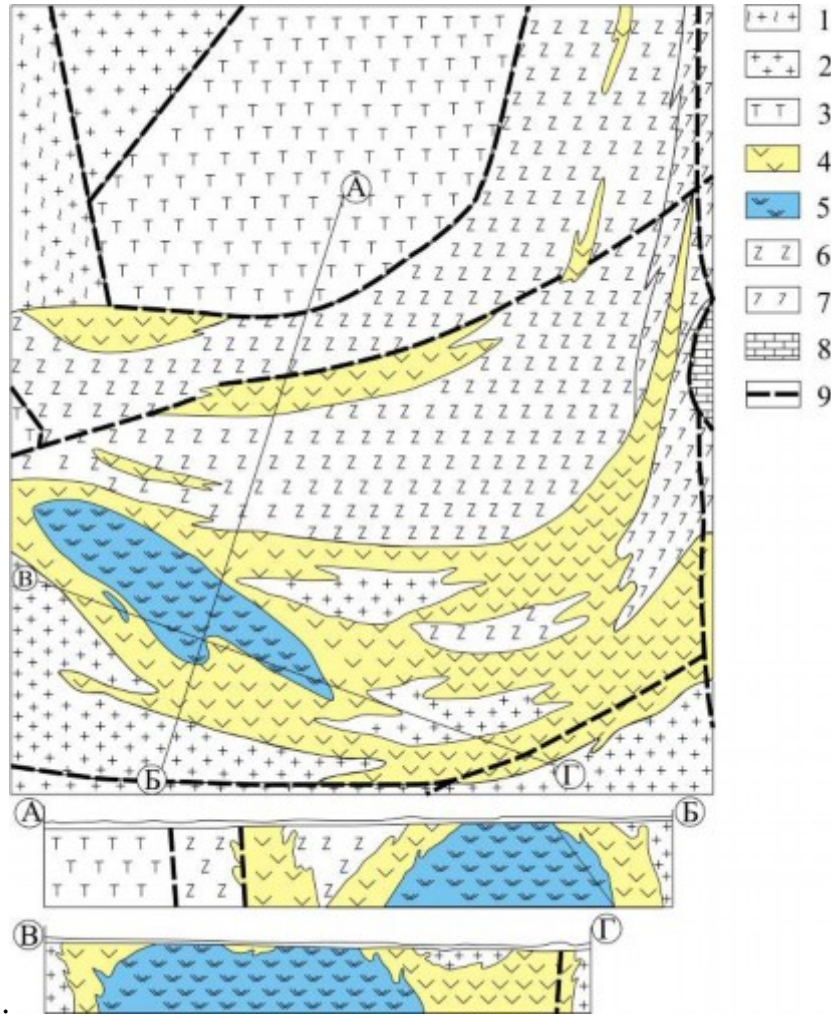

Рис. 3.5. Схема розповсюдження лужних порід Покрово-Киріївського масиву.
1 – гнейси, мігматити (Ar); 2 – граніти, граносієніти та гранодіорити (Pt2); 3 – піроксеіти, перідотити, рудні піроксеніти, габро-піроксеіти (D2); 4 – маліьїтоподібні та фонолітоїдні породи (D3); 5 – нефелінові сієніти (D3); 6 – ефузива товща базальтоїдів (D3); 7 – змінені (калішпатизовані, карбонатизоваі та ні.) базальтоїди; 8 – вапняки (C1); 9 – тектоічні порушення.

Як видно з геологічної схеми, взятої з роботи (В.И. Гоньшакова 1973), нефелінові сієніти (ювіти) виділяються як вузька інтрузія північно-західного простягання серед маліньїтів. На розрізі до цієї схеми ювіти переважають над маліньїтами (рис. 3.5). Разом з наведеними в цитованій літературі та авторськими хімічними аналізами порід, спостереженнями кернового матеріалу та шліфів можна вважати, що маліньїти та ювіти як дискретні за складом породи є продуктами кристалізації двох самостійних інтрузивних фаз. Більше того, в Покрово-Киріївському масиві виділяються так звані фонолітоїдні породи та тингуаїти, які дискретні за хімічним (і, очевидно, мінеральним) складом. Перші з них є вулканічними аналогами маліньїтів, а

другі –дайковими аналогами фельдшпатоїдних сієнітів. Схоже на те, що типові фоноліти в Покрово-Киріївському масиві відсутні або достовірно не описані. Породи, названі фонолітоїдними, близькі за хімічним складом до маліньїтів. Тобто, як і розкристалізовані (плутонічні), так і вулканічні, і гіпабісальні (дайкові) нефелінові породи є досить дискретними за хімічним та мінеральним складом. Хімічні аналізи типових ювітів та дайкових аналогів фельдшпатоїдних сієнітів наведено в (Додаток Б1).

Ювіти в переважній більшості являють собою лейкократові середньо-крупнозернисті породи, місцями пегматоїдні. Згадуються (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965) і дрібнозернисті різновиди піроксенових ювітів.

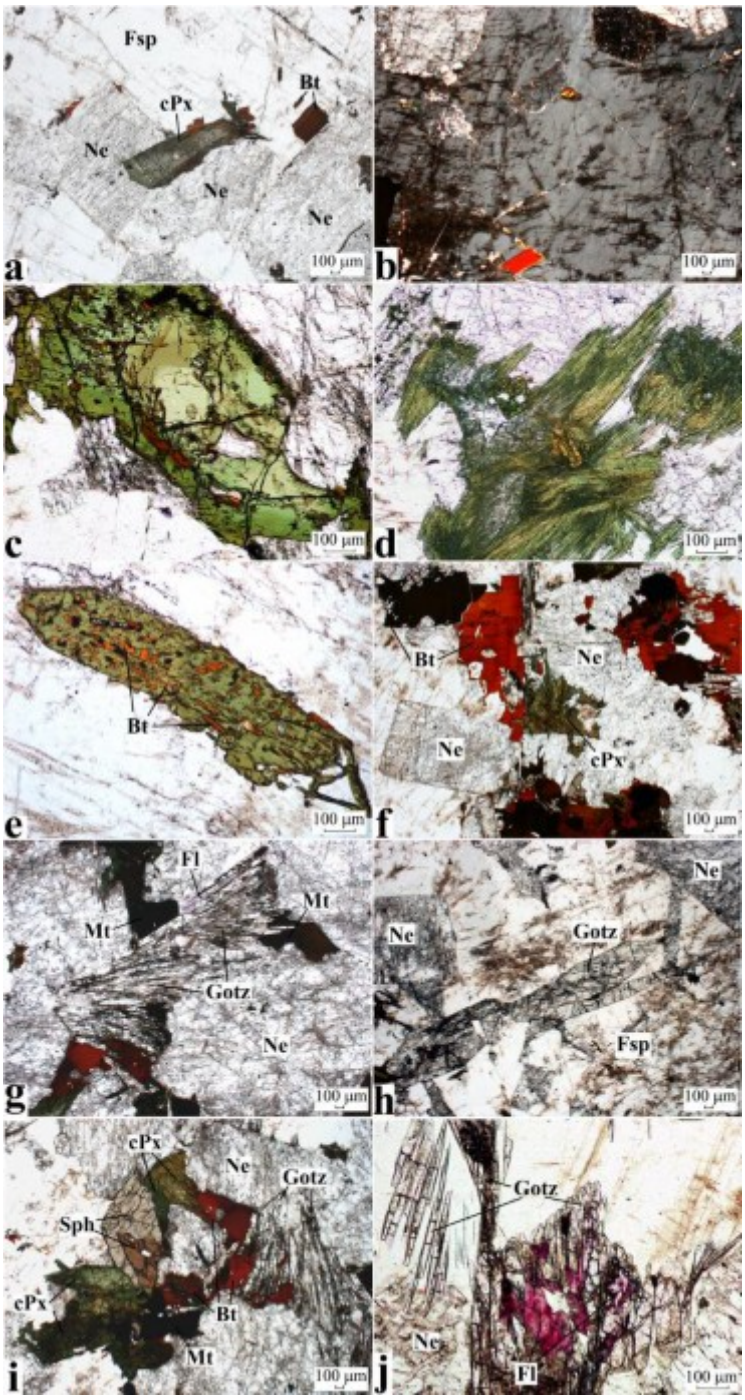

Рис. 3.6. Породоутворювальні та другорядні мінерали ювітів: a – головні мінерали: калішпат (Fsp), нефелін (Ne), зональний клінопіроксен (cPx) та слюда (Bt); b – гольчасті пертити в калішпаті (ніколі схрещені); c – зональній клінопіроксен; d – сплутоно-волокнистий клінопіроксен; e – зерно піроксена з дрібними включеннями слюди в оточенні калішпата; f – слюда в асоціації з сплутано-волокнистим піроксеном в оточенні нефеліна та калішпата; g – гольчастий гетценіт (Gotz) в асоціації з слюдою та магнетитом (Mt) в оточенні нефеліна; h – призматичні кристали Ca-ринкіта в оточенні зміненого калішпата та нефеліна, i – сдвійніковане зерно сфена в асоціації з піроксеном, магнетитом та слюдою, j – флюорит в асоціації з гетценітом.

Вміст фемічних мінералів – зеленого піроксену та червонувато-бурого біотиту становить від перших до 15-20%, частіше близько 10%. В той же час

головні мінерали – калішпат (ортоклаз або санідин) і нефелін розподілені досить нерівномірно. Перший частіше переважає (50-60%), а вміст нефеліну місцями досягає 45-50% (рис. 3.6), частіше 25-30%. Схоже на те, що в розплавах фонолітового складу відбувалася кумуляція цього мінералу. При цьому зерна ортоклазу мають більші розміри (до перших сантиметрів), в яких повсюди спостерігаються пойкілітові включення ідіоморфних кристалів нефеліну (в шліфах форми перетину – квадрати, прямокутники, шестикутники – рис. 3.6). За цією ознакою ювіти подібні до маліньїтів, описаних вище (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І.. 2016). Проте в інших мінералах ювітів – біотиті, піроксені та Са-ринколіті – включення нефеліну відсутні (або трапляються рідко). Це, як згадувалося нами раніше, є головною причиною того, що в опублікованій літературі (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965; Вальтер А.А., Еременко Г.К., Стремовский А.М. 1963; Бутурлинов Н.В. 1979) наведено всього лише кілька хімічних аналізів деяких мінералів (піроксен, біотит, ортоклаз, Са-ринкіт) саме з ювітів, а не з маліньїтів (де ці мінерали включені один в одному, що робить неможливим виділення їхніх чистих концентратів).

Нефелін в деяких ділянках ювітів псевдоморфно частково або повністю заміщується серицитом або буруватим шпреуштейном (агрегатом серициту та гідроксидів заліза, можливо, цеолітів). Раніше вживали термін «ліберинітизація» нефеліну, вважаючи, що дрібнозерниста слюда, яка заміщує нефелін, належить до натрієвого різновиду. Проте, як показали пізніші дослідження, ця слюда є мусковітом (серицитом).

Нефелін в ювітах порівняно часто заміщується канкринітом. Содаліт в ювітах виявлено під час мікрозондових досліджень, але його значно менше (перші відсотки), ніж в маліньїтах (Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. 2016).

В ювітах, судячи з наших спостережень у шліфах, відсутні амфіболи, які характерні для маліньїтів. Правда, амфіболи в незначній кількості (до 1-2%) згадуються в нефелінових сієнітах (В.И. Гоньшакова 1973). Для ювітів,

як і для маліньїтів, характернім акцесорним мінералом є сфен (рис. 2.6), досить часто трапляється флюорит, але рідше апатит, інколи спостерігаються гнізда рідкісноземельних фторкарбонатів (визначення за характером двозаломлення та коноскопічною фігурою – мінерал одноосний, оптично позитивний, тоді як породоутворювальні карбонати – одноосні, оптично негативні).

Як і в маліньїтах, в ювітах часто спостерігаються зелені зональні піроксени. Але центральна частина таких кристалів складена акмітвмісним (зелене забарвлення) різновидом (в маліньїтах це безбарвний або рожевуватий титанистий діопсид-саліт). По периферії такі зональні кристали складені яскравим трав'яно-зеленим піроксеном. В деяких шліфах спостерігалися дві генерації піроксену – монокристали (часто зональні) та сплутано-волокнистий егірин. Подібно до цього, в деяких шліфах трапляються дві генерації мінералу, який оптично діагностується як гетценіт. Перша генерація – призматичні кристали (витягнуті чотирикутники або ромбоподібні перетини в шліфах), а друга – агрегат голчастих кристаликів (рис. 3.6). Мікрозондовими дослідженнями виявлено рідкісноземельні фторкарбонати, бурбанкіт, стронціаніт.

З цих спостережень можна намітити таку послідовність кристалізації мінералів ювітів: піроксени – біотит – нефелін – ортоклаз, хоча в окремих випадках можна припускати і ранню кристалізацію нефеліну (його дрібні включення в біотиті та піроксені), також другорядних та акцесорних мінералів: Са-ринколіт, сфен, можливо апатит, очевидно, є ранніми, а флюорит утворився пізніше. Загалом асоціація породоутворювальних та акцесорних мінералів у досліджуваних ювітах подібна до такої в агпаїтових нефелінових сієнітах, хоча послідовність виділення породоутворювальних мінералів дещо відмінна (піроксени і біотити виділяються переважно раніше, ніж нефелін і К-польовий шпат).

Хімічні аналізи свіжих зразків ювітів підтверджують цей висновок: коефіцієнт агпаїтності – (Na+K)/Al таких ювітів завжди більший від одиниці,

досягаючи в окремих аналізах 1,09 (Додаток Б1). В змінених (шпреуштенізованих) ювітах цей коефіцієнт понижується до 0,70-0,80. При цьому відбувається і пониження вмісту натрію та підвищення калію в таких породах (Додаток Б1). Рідше зміни ювітів місцями проявляються в заміщенні піроксену та біотиту хлоритоподібними мінералами. При цьому польовий шпат (ортоклаз) залишається досить стійким мінералом щодо вторинних заміщень. Тому заміщення нефеліну мусковітом призводить до збільшення вмісту калію в змінених ювітах (Додаток Б1). Проте навіть незмінені ювіти відрізняються від маліньїтів деякою або значною перевагою K_2O (в окремих зразках до 10,25%) над Na_2O, а також підвищенням вмісту SiO_2, Al_2O_3 і пониженням Fe_2O_3, FeO, CaO і MgO, що обумовлено збільшенням кількості ортоклазу та зменшенням кількості лужного піроксену й біотиту.

У сильнозмінених нефелінових сієнітах (повне заміщення нефеліну серицитом та карбонатизація фемічних мінералів) вміст K_2O досягає 12,75, а вміст Na_2O понижується до 0,21% (Ляшкевич З.М. 1971) Як видно з (Додаток Б1), змінені нефелінові сієніти, в аналізах яких фіксується значний вміст $H_2O^{+,}$ або в.п.п. та CO_2, характеризується пониженим коефіцієнтом агпаїтності і пониженим вмістом натрію (внаслідок заміщення нефеліну серицитом).

В той же час майже у всіх аналізах нефелінових сієнітів (свіжих і частково змінених) близький або практично однаковий вміст MgO (рідко переважає 1-2%), Fe_2O_3+FeO (4-7%) та CaO (частіше 2-3%). Тобто ці породи загалом характеризуються незначною і приблизно однаковою кількістю фемічних мінералів (піроксен і біотит), тоді як вміст нефеліну і калішпату може змінюватися в більш широкому інтервалі (вище згадувалося про неоднорідний розподіл і локальну кумуляцію нефеліну).

Висновки

На жаль, на даний час відсутня більшість кернового матеріалу свердловин, які було пробурено на території Покрово-Киріївського масиву. Тим не менш, за наявними даними (керновий матеріал кількох свердловин та приватні колекції) вперше було детально досліджено базальти, піроксеніти, а також дайкові і лужні породи. Зокрема було проведено детальний петрографічний та мінералогічний опис цих порід. Найбільшу увагу приділено перш за все лужним породам, а саме маліньїтам та ювітам, що дозволило зробити висновок про їх дискретність.

РОЗДІЛ 4.
ПОРОДОУТВОРЮВАЛЬНІ ТА АКЦЕСОРНІ МІНЕРАЛИ

4.1 Піроксен.

Клінопіроксени є головними фемічними мінералами майже всіх типів порід Покрово-Киріївського масиву, починаючи від найбільш меланократових і ранніх диференціатів – перидотитів, сублужних піроксенітів та габро, і закінчуючи нефеліновими сієнітами та, ймовірно, грорудитами. Проте, не зважаючи на досить задовільну вивченість різних типів порід Покрово-Киріївського масиву, піроксени з них досліджувалися фрагментарно. Донедавна було опубліковано всього кілька хімічних аналізів піроксенів. Нами вперше за допомогою мікрозондового аналізу досліджено піроксени з маліньїтів, ювітів та дайкових порід Покрово-Киріївського масиву.

4.1.1 Форми виділення піроксенів в різних типах порід,

ймовірно, більшою мірою залежать від ступеня розкристалізованості порід, ніж від хімічного складу. Хоча, безумовно, існує залежність між хімічним складом порід і присутніми у них мінералами (в даному випадку піроксенами). Разом з тим можна підібрати порфірові дайкові і повнокристалічні породи близького або навіть ідентичного валового хімічного складу, в яких відмінними можуть бути як форма виділення піроксену, так і його хімічні особливості.

У повністю розкристалізованих (плутонічних) ультрамафітових та ультраосновних породах (піроксенітах, перидотитах) піроксен в мономінеральних ділянках утворює ідіоморфні або субідіоморфні призматичні, чотирикутні в розрізі кристалики розміром від 0,1 до 5 мм, інколи більше (панідіоморфнозернисті структури). У збагачених рудними

мінералами (титаномагнетитом, ільменітом) піроксенітах рудні мінерали розташовуються як цементуюча маса між субідіоморфними кристаликами піроксену, створюючи сидеронітову структуру. Якщо в породах наявний олівін (перидотити, олівінвмісні піроксеніти, деякі габроїди), то піроксен завжди ксеноморфний щодо контурів зерен олівіну. Хоча в більшості олівінвмісних порід Покрово-Киріївського масиву первинний олівін майже не зберігся.

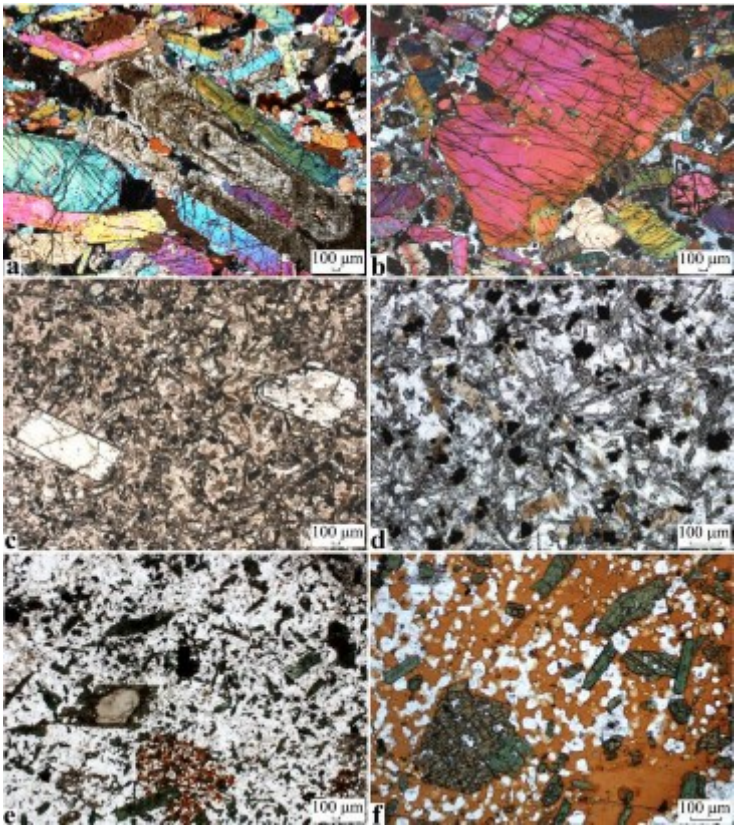

Рис. 4.1. Головні форми виділення клінопіроксену в піроксенітах (a, b), дайкових габроїдах (c, d) та маліньїтах (e, f): a – зональний крупний клінопіроксен в олівіновому піроксеніті, b – крупний піроксен в оточенні більш дрібних в плагіоклазвмісному піроксеніті, c – фенокристи (правий частково заміщений карбонатом) та мікроліти, d – розеткоподібні зростки тонких кристаликів, e – зональні фенокристи та дрібні зелені мікроліти, f – включення в крупному зерні слюди.

Нерідко в піроксенітах спостерігаються дві форми виділення піроксену: крупніші – вкрапленики розміром від 1 мм та більше, часто зональної будови (рис. 4.1) та дрібніші – основної маси розміром менше 1 мм, які загалом оптично гомогенні або з нечіткою і слабо вираженою зональністю (рис. 4.1). Такі фемічні мінерали піроксенітів та перидотитів, як амфібол (керсутит) і титанистий флогопіт, частіше є ксеноморфними щодо піроксенів або можуть

частково заміщувати їх, хоча частіше останні два мінерали розвиваються незалежно від піроксенів.

У повнокристалічних габроїдах піроксени представлені ідіоморфними індивідами частіше розміром до 1 мм, але трапляються поодинокі кристали більшого розміру, схожі на такі в піроксенітах. Слід лише відзначити, що у досліджуваних габроїдах, піроксен частково більш ідіоморфний, ніж плагіоклаз, що загалом характерно для лужних та сублужних порід. Як відомо, для габроїдів нормального ряду (долеритів трапових комплексів) характерні пойкілоофітові структури, в яких ідіоморфні призмочки плагіоклазу включені в крупніші зерна піроксенів (інколи навіть олівінів). Для габроїдів характерні свіжі піроксени та суттєво заміщені вторинними мінералами плагіоклази.

Більш різноманітні форми виділення піроксену в дайкових породах Покрово-Киріївського масиву. Автором спостерігалися піроксени із порід різного ступеня розкристалізованості, що належать до габроїдів або є перехідними до піроксенітів, меланократових різновидів або плагіоклазових порфіроподібних піроксенітів, які коротко описані вище. В дайкових габроїдах присутні три головні форми виділення піроксену: ідіоморфні, іноді зональні фенокристи, мікроліти (рис. 4.1.c) та розеткоподібні зростки тонких витягнутих кристаликів (рис. 4.1.d). Останні більш характерні для слаборозкристалізованих та ендоконтактових закалочних фацій дайкових порід.

Зональність фенокристів буває досить різноманітною, частіше із зонами росту середньої ширини, іноді досить тонкі та із так званою структурою пісочного годинника. У таких вкрапленниках інколи спостерігається аномальне інтерференційне забарвлення (в синіх та коричнюватих відтінках). Подібні піроксени було описано в есекситах та шонкінітах масиву Зірка (Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Раздорожный В.Ф. 2006).

Піроксен з ювітів за даними двох хімічних аналізів концентратів, належить до егірин-геденбергіту. Як показали мікрозондові дослідження, в цих породах є як більш магнезіальні – егірин-саліти – в ядрах зональних кристалів, так і більш лужні піроксени (мікроліти, облямівки зональних піроксенів).

В маліньїтах більшість дрібних зелених піроксенів знаходиться в основній нефелін-калішпатовій масі. Рідше трапляються крупніші (до 0,8 см) зональні кристали (рис. 4.1.e). Дрібні включення піроксенів спостерігаються в слюдах (рис. 4.1.f), гетценіті, магнетиті, інколи в Sr-апатиті.

У шліфах досліджувані піроксени в піроксенітах та габро частіше майже безбарвні або мають блідий рожевуватий чи коричнюватий відтінок. Під бінокуляром такі піроксени мають коричнювате або рожевувате («чайне») забарвлення і подібні до ромбічних піроксенів (гіперстенів). В той же час у маліньїтах та ювітах піроксени частіше характеризуються досить інтенсивним трав'яно-зеленим кольором. При цьому фенокристи зональні, інколи в центральній частині (ядра) вони майже безбарвні або коричнювато-рожевуваті (титанавгіти), а по краях – насичено зелені. Мікроліти теж зелені і оптично гомогенні (без видимої зональності). Крім того, фенокристи піроксену маліньїтів по периферії містять дрібні пойкілітові включення нефеліну, останні рідше спостерігаються в мікролітах.

Особливості хімічного складу піроксенів. Як це властиво сублужним і лужним породам, у Покрово-Киріївському масиві піроксени представлені тільки моноклінними різновидами – висококальцієвими діопсид-салітами та різновидами серії діопсид-геденбергіт-акміт. Піроксени сублужних повнокристалічних порід – піроксенітів, перидотитів (верлітів) та габро досліджені слабо.

Опубліковано всього кілька хімічних аналізів піроксенів із піроксенітів та один – з перидотитів (см. Додаток В). Їх названо титанавгітами, хоча більш коректно ці клінопіроксени слід іменувати салітами або діопсидами з

помірним або дещо підвищеним вмістом TiO_2 (до 2,4 мас. %) і Al_2O_3 (до 3 мас. %).

Авгітит Андріївка за хімічним складом (і передусім високим вмістом титану) подібний до рудних піроксенітів Покрово-Киріївського масиву (Кривдик С.Г., Ткачук В.И. 1990; Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016) і, ймовірно, відноситься до однойменного комплексу.

Загалом це низькозалізисті (Fe/(Fe+Mg)=Fe#) (Fe#=0,16-0,25) клінопіроксени з незначним вмістом натрію (0,4-0,6 мас. % Na_2O). Можливо, більш залізисті піроксени (виходячи з їхнього забарвлення в шліфах) характерні для габро, хімічні аналізи яких на даний час відсутні.

Більш різноманітні за хімізмом піроксени з дайкових сублужних габроїдів (см. Додаток В) вперше детально досліджено (Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. 2016). Піроксени з дайкових порід порівняно з піроксенами розкристалізованих піроксенітів мають трохи вищу залізистість (0,20-0,28), вирізняються значно вищим вмістом титану (до 4,8 мас. % TiO_2) та алюмінію (до 6,6 мас. % Al_2O_3). Вони виявились подібними або ідентичними до піроксенів з високотитанистих базальтів зони зчленування Приазовського мегаблоку УЩ та складчастої структури Донбасу (Бутурлинов Н.В. 1979), а також подібними до однойменних мінералів з порфіроподібних есекситів та шонкінітів комплексу Зірка (Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Раздорожный В.Ф. 2006); дещо схожими на піроксени з дайкового авгітиту с. Андріївка (табл. 4.1, ан. 20), який є унікальним за рахунок високого вмісту титану (9,24 TiO_2) у породі.

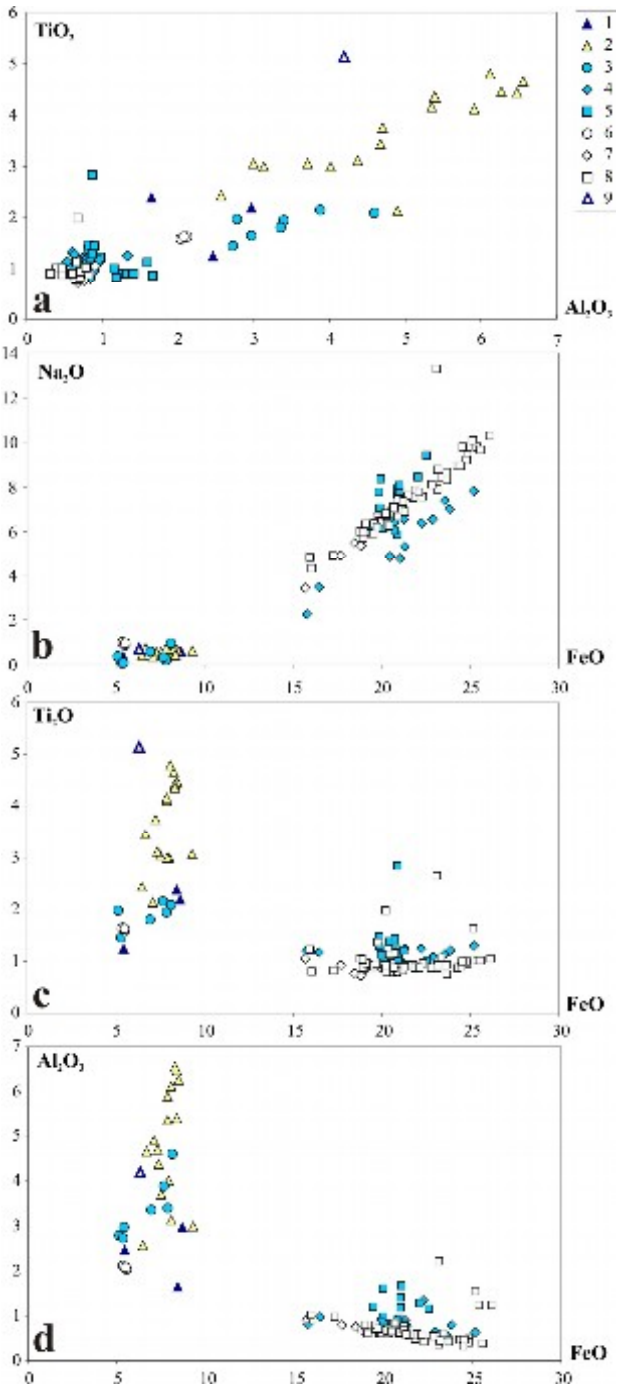

Рис. 4.2. Варіації хімічного складу піроксенів Покрово-Киріївського масиву на діаграмах
Умовні позначки: піроксени з: 1 – піроксенітів; 2 – дайкових габроїдів; маліньїтів, зразок 13/8-9: 3 – ядра фенокристів; 4 – оболонки фенокристів, 5 – мікроліти; маліньїтів, зразок 86-5-2: 6 – ядра фенокристів, 7 – оболонки фенокристів, 8 – мікроліти; 9 – дайкового авгиту.

Як видно з (рис. 4.2 а), в піроксенах з дайкових порід проявляється чітка позитивна кореляція між вмістом TiO_2 і Al_2O_3. З розрахунків на кристалохімічну формулу випливає, що Ti і Al можуть входити в т.зв. титанистий чермакітовий мінал – $CaTiAl_2O_6$. Результати розрахунків Wo-En-Fs наведені в додатках (см. Додаток В, Додаток В1)

Найрізноманітнішими за своїм хімічним складом виявилися піроксени маліньїтів та ювітів, які вперше детально досліджені рентгеноспектральним аналізом у маліньїтах. Ці піроксени мають широкий діапазон варіацій складу – від титанистого (глиноземистого) магнезіального саліту (діопсиду) до егірину (з 70-75% акмітового міналу). Одне мікроскопічне зерно, що є включенням в Sr-апатиті, належить до майже чистого акміту (близько 90%). Піроксен, за даними двох хімічних аналізів концентратів, належить до егірин-геденбергіту.

Мікрозондові дослідження фенокристів маліньїтів.

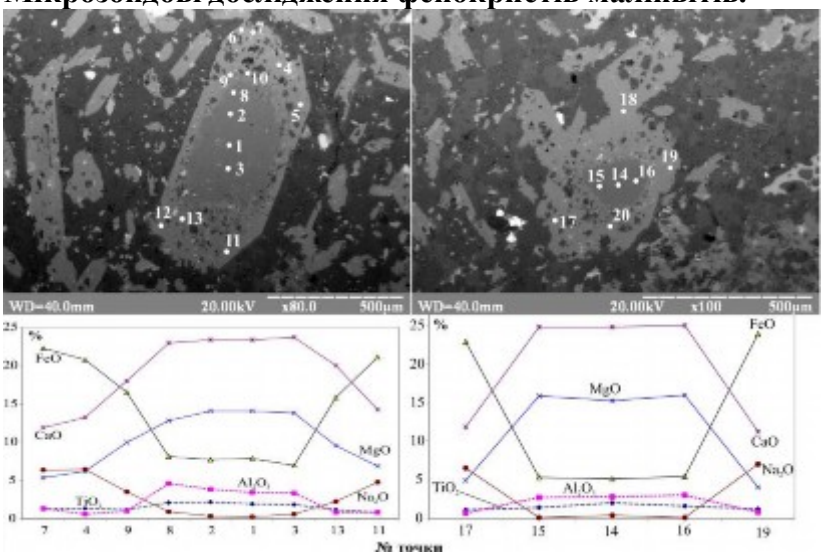

Рис. 4.3. Точки вимірювання хімічного складу зональних клінопіроксенів зразка 13/8-9 (зображення у відбитих електронах) та графіки розподілу вмісту головних оксидів в них.

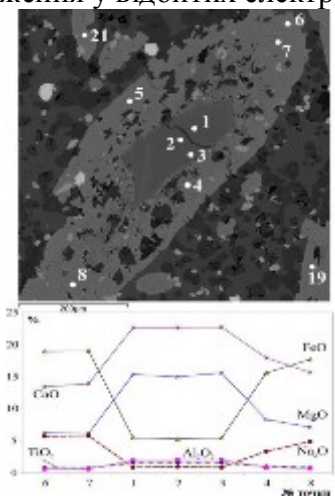

Рис. 4.4. Точки вимірювання хімічного складу зонального клінопіроксену зразка 86-5-2 (зображення у відбитих електронах) та графіки розподілу вмісту головних оксидів в них.

Детально проаналізовані три фенокристи із маліньїтів, що представлені зональними клінопіроксенами (рис. 4.3, 4.4) та мікроліти основної маси. В зональних кристалах центральна частина в шліфах майже безбарвна або має

бліді рожевувато-коричнюваті відтінки, характерні для титанавгітів. На (рис. 4.3, 4.4) наведено схему дослідження зональних фенокристів та графіки розподілу вмісту головних оксидів. За своїми хімічними особливостями ядро фенокристів відрізняється від оболонки суттєво підвищеним вмістом MgO, CaO, TiO_2 та Al_2O_3. В крайовій частині набагато вищий вміст FeO* та Na_2O. За результатами мікрозондових аналізів піроксени ядра подібні до однойменних мінералів з піроксенітів та перидотитів, або навіть наближаються до піроксенів з дайкових сублужних габроїдів (рис. 4.2). При цьому в зональних піроксенах з діопсидовим ядром крайова зона має насичений зелений колір та набуває складу егірин-діопсиду з вмістом акмітового міналу: в одному з таких кристалів – 47%, у двох інших – 44 і 54%.

В той же час в мікролітах основної маси маліньїтів вміст акмітового міналу становить переважно 45-60%, і тільки в двох аналізах було зафіксовано 32% і 34%, тобто у складі крайових зон крупних кристалів і дрібних зерен основної маси простежується перекриття. Під час мікрозондових досліджень було виявлено, що хімічний склад зелених піроксенів може змінюватися як у межах одного зерна, так і в різних зернах на невеликих ділянках породи. Так, наприклад в піроксенах, що включені в гетценіті, вміст Na_2O становить 5,96 – 6,24 мас. %, тоді як в піроксені основної маси породи фіксується 9,79 мас. % Na_2O (см. Додаток В1, ан. 20, рис. 4.2).

Загалом з наступним підвищенням залізистості піроксенів у маліньїтах підвищується їхня лужність у порівнянні піроксенами дайкових габроїдів та піроксенітів (рис. 4.2 b) (від 12-14 до 70%, рідше 75% акмітового міналу), зменшується титанистість і глиноземистість (рис. 4.2 c, d), хоча діопсидовий мінал у всіх випадках переважає над геденбергітовим. Відсутня кореляція між вмістом FeO і Al_2O_3 та FeO і TiO_2 у піроксенах з різних типів порід Покрово-Киріївського масиву (рис 4.2c,d). При цьому вміст TiO_2 і Al_2O_3 в зелених суттєво акмітових або акмітвмісних піроксенах становить для

кожного з цих компонентів близько 1 мас. %, хоча TiO_2 (в межах 0,7-1,6 мас. %, в одному випадку 2 мас. %) частіше переважає над Al_2O_3 (0,4-1,6 мас. %). Не проявляється залежність між вмістом TiO_2 і Al_2O_3 та лужністю (Na_2O) в збагачених і багатих акмітовим міналом піроксенах маліньїтів. В той же час спостерігається чітка кореляція між лужністю та вмістом FeO (рис. 3.2 b) у цих піроксенах. Низька глиноземистість лужних піроксенів зумовлена високою лужністю маліньїтів ($К_{агп}$>1 %), тоді як повсюдна наявність підвищеного вмісту титану відображає загальну високу титанистість Покрово-Киріївського масиву, в якому значно поширені рудні ільменіт-титаномагнетитові піроксеніти.

Роль титану та алюмінію в лужних піроксенах з лужних порід остаточно не з'ясовано. Якщо в багатих Al_2O_3 і TiO_2 піроксенах з дайкових порід, а також центральної частини зональних кристалів у маліньїтах Al і Ti розраховується переважно на так звані чермакітові компоненти $CaAl_2SiO_6$ і $CaTiAl_2O_6$, то для розрахунку незначної кількості лужних піроксенів з маліньїтів в попередній публікації (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016) вводилися мінали типу $NaTiAlSiO_6$ та/або $NaAlSi_2O_6$ (жадеїт), рідше $CaAl_2SiO_6$. Разом з тим у всіх, в тому числі й найбільш лужних різновидах піроксенів маліньїтів, діопсидовий мінал завжди переважає над геденбергітовим, тоді як у лужних піроксенах з більш лейкократових нефелінових сієнітів (ювітів) геденбергіт переважає над діопсидом.

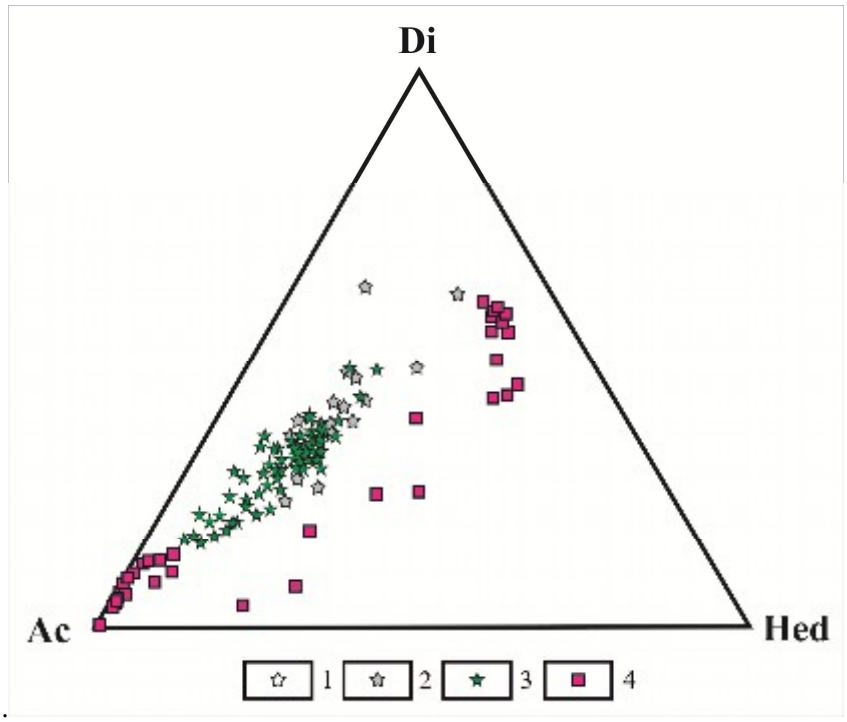

Рис.4.5. Склад піроксенів (у координатах діопсид – геденбергіт – егірин) з лужних порід Покрово-Киріївського масиву: 1 – піроксен з маліньїту (ядра фенокристів); 2 – піроксен з маліньїту (оболонка фенокристів); 3 – піроксен з маліньїту (мікроліти); 4 – піроксени з ювітів.

На діаграмі діопсид-геденбергіт-акміт (Di-Hed-Ac) лінія тренду еволюції піроксенів Покрово-Киріївського масиву прилягає до сторони Di-Ac (рис. 4.5), тоді як тренд більш лужних піроксенів ювітів має форму витягнутої дуги в бік геденбергітового кута (рис. 4.6).

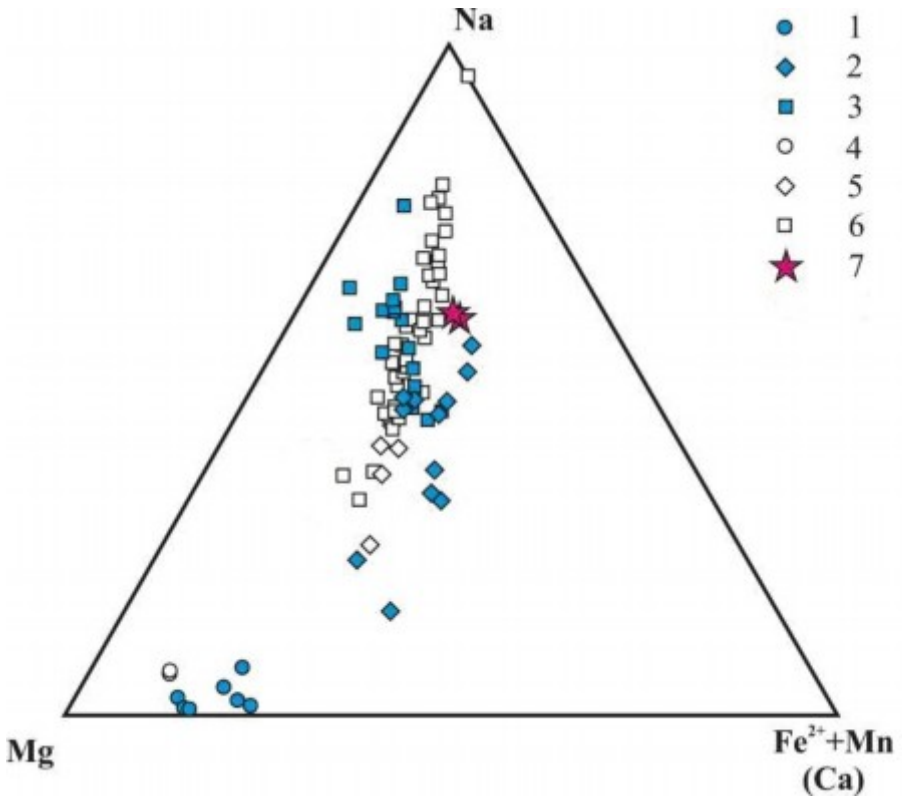

Рис. 4.6. Варіації хімічного складу піроксенів Покрово-Киріївського масиву в координатах Mg–Fe^{2+}+Mn–Na та амфіболів в координатах Mg–Ca–Na.

Умовні позначки: 1 – ядра фенокристів з маліньїтів (зразок 13/8-9); 2 – оболонки фенокристів з маліньїтів (зразок 13/8-9); 3 – мікроліти з маліньїтів (зразок 13/8-9); 4 – ядра фенокристів з маліньїтів (зразок 86-5-2); 5 – оболонки фенокристів з маліньїтів (зразок 86-5-2); 6 – мікроліти з маліньїтів (зразок 86-5-2); 7 – піроксени з нефелінових сієнітів.

Тобто піроксени маліньїтів та ювітів виявились доволі дискретними за хімічним складом.

В той же час піроксени таких лужних масивів габро-сієнітового комплексу як Октябрський і Малотерсянський, значно більше збагачені геденбергітовим міналом і лінія тренду їхньої еволюції має форму дуги, вигнутої у бік геденбергітового кута, а піроксени Південно-Кальчицького масиву, сієнітів Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів прилягають до сторін Di-Hed і Hed-Ac. Підвищена магнезіальність піроксенів Покрово-Киріївського масиву зумовлена, ймовірно, гіпабісальними умовами його формування (наявність дайкових та ефузивних аналогів сублужних і лужних порід), як це було виявлено для фемічних мінералів масивів лужно-ультраосновного комплексу (Кривдік С.Г., Дубина О.В. 2005). Можливо, ця особливість (підвищена залізистість фемічних мінералів у абісальних

масивах) проявляється і в породах габро-сієнітового комплексу (хоча і не так виразно, як в лужно-ультраосновному).

Піроксени маліньїтів мають широкий діапазон варіації хімічного складу але, статистично серед них переважають різновиди з вмістом 6,0-7,5 мас. % Na_2O, що відповідає 45-55 % акмітового міналу. Імовірно, що в тренді еволюції досліджуваних лужних піроксенів намічається розрив в інтервалі 15-25 % акмітового міналу (рис. 4.6). Подібні розриви в лініях трендів лужних піроксенів, згідно з літературними даними, проявляються в тих випадках, коли піроксени асоціюють з лужними амфіболами (Ferguson A.K. 1978). Останні наявні в маліньїтах Покрово-Киріївського масиву. Як це видно з діаграми (рис. 4.6.), амфіболи займають видовжене паралельно лінії Na-Mg невелике поле, навпроти якого праворуч розташовується невелика кількість точок аналізів піроксенів. До того ж ці піроксени переважно з крайових частин зональних кристалів, а майже всі мікроліти основної маси розташовуються вище поля амфіболів.

Слід також відмітити підвищений вміст MnO (до 1,4-1,55 мас. %) в лужних піроксенах маліньїтів та ювітів, що обумовлений високою лужністю порід (в сублужних піроксенітах і верлітах піроксени мають 0,1-0,2 мас. % MnO). Крім того, в більш лужних піроксенах маліньїтів часто фіксується ванадій (до 0,44 мас. % V_2O_3).

В ювітах, як зазначалося вище, піроксеніти є загалом більш лужними порівняно з піроксенами маліньїтів. Піроксени наявні у вигляді поодиноких зерен чи асоціюють зі слюдами, Са-ринкітом, магнетитом та сфеном. Хімічний склад оболонки фенокристів варіює в широкому інтервалі значень Ac32–100 Di0–38 Hed0–37 до суттєво егіринового різновиду (до 100% Ac, вміст Na2O сягає 13,6 мас. %), а центральна частина має склад егірин-саліту (Ac9–14 Di42–58 Hed32–42, вміст Na_2O від 1,1 до 1,9 мас. %). Загалом піроксени ювітів мають більш лужний та залізистий склад (FeO варіює від 12 до 29,5 мас. %) в порівнянні піроксенами маліньїтів (см. Додаток В1).

4.2Амфіболи

4.2.1 Форми виділення амфіболів та їхні структурні взаємовідношення з іншими мінералами.

Досліджувалися амфіболи з маліньїтів, тоді як в ювітах ці мінерали не спостерігалися. Мікрозондові аналізи амфіболів з маліньїтів наводяться вперше. Амфіболи в маліньїтах є пізньомагматичними або вторинними мінералами. Загалом в породі вони складають не більше 2-5% і розсіяні досить нерівномірно. Спостерігаються чотири головні форми виділення амфіболів.

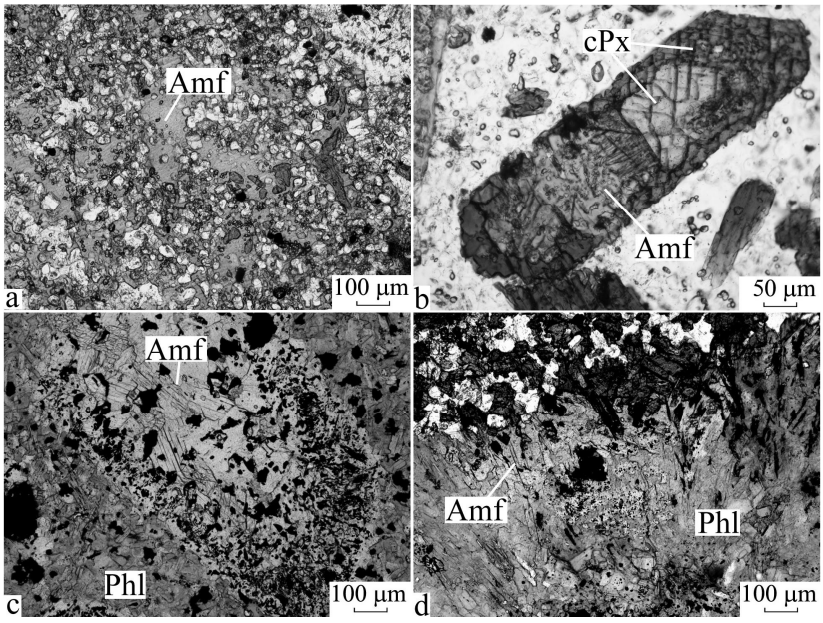

Рис. 4.7. Форми виділення амфіболу в маліньїті (a, b) та флогопітовому ксеноліті (c, d): a – гігантське зерно амфіболу (Amf) в основній масі маліньїту з рясними включеннями нефеліну, поодинокими – клінопіроксену та магнетиту; b – амфібол заміщує ядро клінопіроксену (cPx), c – скупчення дрібнозернистого амфіболу, що асоціює з титаномагнетитом в центральній частині флогопітового (Phl) ксеноліту; d – реакційний амфібол на контакті ксеноліту та маліньїту.

Найчастіше – це порівняно крупні (до 0,5-1,0, іноді до 2-4 мм) зерна з дрібними численними пойкілітовими включеннями нефеліну, клінопіроксену та титаномагнетиту (рис. 4.7.a).

Другою формою виділення амфіболу є більш дрібні зерна, що заміщують центральну (ядерну) частину клінопіроксену (рис. 4.7.b), також трапляється заміщення клінопіроксенів більш лужного складу – оболонки

фенокристів та мікролітів основної маси. Фіксувалися мікроскопічні включення амфіболу в Sr-фторапатиті. В останньому, очевидно, амфібол являє собою дрібне твердофазне включення (так як амфібол не може реакційно заміщувати фосфати). Як окрему форму можна розглядати виділення майже безбарвного амфіболу в ксеноліті. Ксеноліт в маліньїті складається переважно з дрібнолускатого флогопіту (тетраферифлогопіту), в масі якого сегрегаціями дрібних зерен розташовується амфібол в асоціації із титаномагнетитом (рис. 4.7.c). Він, очевидно, заміщував первинні безглиноземисті мінерали (піроксен, олівін). Наявний також амфібол яскравого сіро-блакитного кольору, який утворюється на межі ксеноліту та маліньїту у вигляді реакційної облямівки (рис. 4.7.d).

Розсіяний в основній масі маліньїтів, що складається з калішпату, нефеліну та піроксену, амфібол відрізняється від однойменного мінералу ксеноліту досить контрастним забарвленням і, як це видно із результатів мікрозондових аналізів, також хімічним складом. У порівнянні з практично безбарвним амфіболом ксеноліту, розсіяні в маліньїті зерна амфіболу характеризуються досить вираженими сірувато-синюватими кольорами (в розрізах з системою двох спайностей забарвлення мінералу стає темнішим світло-коричневим). При цьому двозаломлення амфіболу низьке, частіше сіре I порядку і косе погасання за видовженням кристалів, тобто за цими характеристиками досліджуваний амфібол відрізняється від типових лужних різновидів – рибекіту та арфведсоніту.

4.2.2 Хімічні особливості амфіболів з маліньїтів.

Всі проаналізовані амфіболи належать до Ca-Na-групи з низьким вмістом алюмінію. При цьому амфіболи з центральної частини ксеноліту згідно з існуючою класифікацією (Bernard E. Leake, Alan R. Woolley 1997) є типовими рихтеритами (см. Додаток В1), окремі сіро-синюваті розсіяні в породі зерна з пойкілітовими включеннями нефеліну, а також дрібні

включення в піроксені та Sr-фторапатиті належать до проміжних різновидів серії рихтерит-рибекіт-арфведсоніт (табл. 4.1, 4.2).

Таблиця 4.1

Хімічний склад (мікрозондові аналізи) амфіболів з маліньїту та ксеноліту в ньому (зразок 13/8-9).

№ пп	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	56,61	57,06	56,95	56,65	55,49	53,64	54,44	54,41	53,76
TiO_2	0,45	0,11	0,36	0,54	0,51	0,49	0,83	0,69	0,98
Al_2O_3	0,08	0,03	0,12	0,28	0,81	0,93	1,01	0,96	1,48
Cr_2O_3	0,05	0,02	0,05	0	0,01	0,05	0,01	0,02	0
FeO	2,52	5,69	1,99	4,25	14,37	15,65	14,59	15,76	15,83
MnO	0,07	0,29	0,18	0,23	0,69	1,03	1,07	1,09	1,08
MgO	24,12	20,77	24,14	22,61	13,31	12,64	13,26	12,03	11,79
CaO	6,97	6,81	6,92	6,88	4,05	4,38	3,86	4,11	5,03
Na_2O	6,62	6,41	6,41	5,87	6,95	7,26	7,26	7,3	6,91
K_2O	2,51	2,81	2,88	2,68	3,81	3,93	3,66	3,63	3,14
Сума	100	100	100	99,99	100	100	99,99	100	100
Кількість катіонів в розрахунку на 13 (Si+Ti+Al+Fe+Mn+Mg)									
Si	7,73	7,92	7,78	7,77	8,02	7,87	7,91	7,95	7,85
Ti	0,05	0,01	0,04	0,06	0,06	0,05	0,09	0,08	0,11
Al	0,01	0,00	0,02	0,05	0,14	0,16	0,17	0,17	0,25
Fe	0,29	0,66	0,23	0,49	1,74	1,92	1,77	1,93	1,93
Mn	0,01	0,03	0,02	0,03	0,08	0,13	0,13	0,13	0,13
Mg	4,91	4,30	4,91	4,62	2,87	2,76	2,87	2,62	2,57
Ca	1,02	1,01	1,01	1,01	0,63	0,69	0,60	0,64	0,79
Na	1,75	1,73	1,70	1,56	1,95	2,07	2,05	2,07	1,96
K	0,44	0,50	0,50	0,47	0,70	0,74	0,68	0,68	0,59
f	0,06	0,13	0,04	0,10	0,38	0,41	0,38	0,42	0,43

Примітки: f – Fe/(Fe+Mg).

1-4 – амфіболи (рихтерити) з ксеноліту в маліньїті; 5-9 – амфіболи проміжні між рихтеритом та Mg-рибекітом розсіяні в маліньїті: 5, 6 – що заміщують клінопіроксен, 7-9 – окремі зерна в основній масі породи.

Аналізи виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (“JEOL”, Японія) в ІГМР, аналітик О.А. Вишневський (нормування на 100%).

Таблиця 4.2

Хімічний склад (мікрозондові аналізи) амфіболів з маліньїту (зразок 86-5-2).

№ пп	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO_2	50,92	51,43	50,39	50,68	50,18	49,51	51,56	52,11	50,94	51,11
TiO_2	1,42	1,23	1,29	1,38	1,42	1,17	1,03	0,93	1,03	1,04
Al_2O_3	1,68	1,45	3,06	2,25	2,14	1,57	1,47	1,21	1,51	1,16
FeO	14,82	16,98	13,17	13,38	16,66	18,46	17,51	17,17	15,32	16,54
MnO	1,24	2,14	1,35	1,16	2,25	2,33	2,0	2,04	1,85	2,07
MgO	13,48	11,28	13,88	14,21	11,02	10,09	10,75	11,11	12,74	11,11
CaO	4,84	3,96	5,24	5,45	5,46	4,33	4,24	4,24	4,7	3,86
Na_2O	5,96	6,12	6,10	5,56	5,46	5,43	6,04	5,97	5,89	5,72
K_2O	2,82	3,3	2,67	2,78	2,71	3,33	3,46	3,45	3,25	4,01
F	3,11	2,5	2,86	3,20	2,24	2,32	2,02	2,29	2,89	2,6
SrO	0	0	0	0,36	0,41	0,3	0	0	0	0,51
Сума	100,29	100,39	100,01	100,05	99,95	98,94*	100,08	100,52	100,12	99,73
Кількість катіонів в розрахунку на 13 (Si+Ti+Al+Fe+Mn+Mg)										
Si	7,56	7,69	7,46	7,46	7,54	7,70	7,76	7,80	7,62	7,73
Ti	0,16	0,14	0,14	0,15	0,16	0,11	0,12	0,10	0,12	0,13
Al	0,29	0,26	0,53	0,57	0,48	0,26	0,26	0,21	0,27	0,19
Fe	1,84	2,12	1,63	1,63	2,19	2,41	2,20	2,15	1,92	2,13
Mn	0,16	0,27	0,17	0,14	0,29	0,33	0,25	0,26	0,23	0,26
Mg	2,99	2,52	3,06	3,05	2,34	2,20	2,41	2,48	2,84	2,57
Ca	0,77	0,63	0,83	0,81	0,73	0,67	0,68	0,68	0,75	0,62
Na	1,72	1,78	1,75	1,63	1,70	1,79	1,76	1,73	1,71	1,75
K	0,53	0,63	0,51	0,50	0,57	0,63	0,66	0,66	0,62	0,69
F	1,46	1,18	1,34	1,50	1,25	0,76	0,96	1,08	1,37	1,13
f	0,38	0,46	0,35	0,35	0,48	0,52	0,48	0,46	0,40	0,45

Примітки: f – Fe/(Fe+Mg). * – в суму також входить ZrO_2=0,1 мас. %.

10-19 – амфіболи проміжні між рихтеритом та Mg-рибекітом розсіяні в маліньїті. 10-14 – окремі зерна в основній масі породи; 15, 18, 19 – що заміщують клінопіроксен, 16, 17 – включення в Sr-фторапатиті.

Аналізи виконано за допомогою скануючого електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), аналітик В.В. Шаригін.

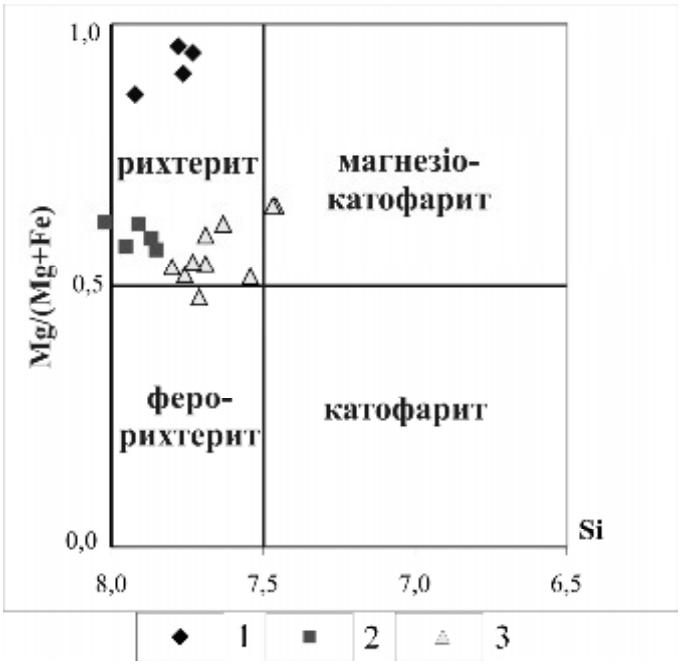

Рис. 4.8. Положення амфіболів з маліньїтів та ксеноліту на класифікаційній діаграмі натрієво-кальцієвих амфіболів . Амфіболи: 1 – з ксеноліту із маліньїтів; розсіяні в маліньїтах: 2 – зразок 13/8-9, 3 – зразок 86-5-2.

Ці амфіболи розташовуються на іншій діаграмі в полі рихтериту та на межі з магнезіокатофоритом та ферорихтеритом. Кілька амфіболів за своїм хімічним складом потрапляють в поле магнезіокатофориту, а один – в поле ферорихтериту (рис. 4.8.). Власне лужних безкальцієвих амфіболів в маліньїтах не виявлено.

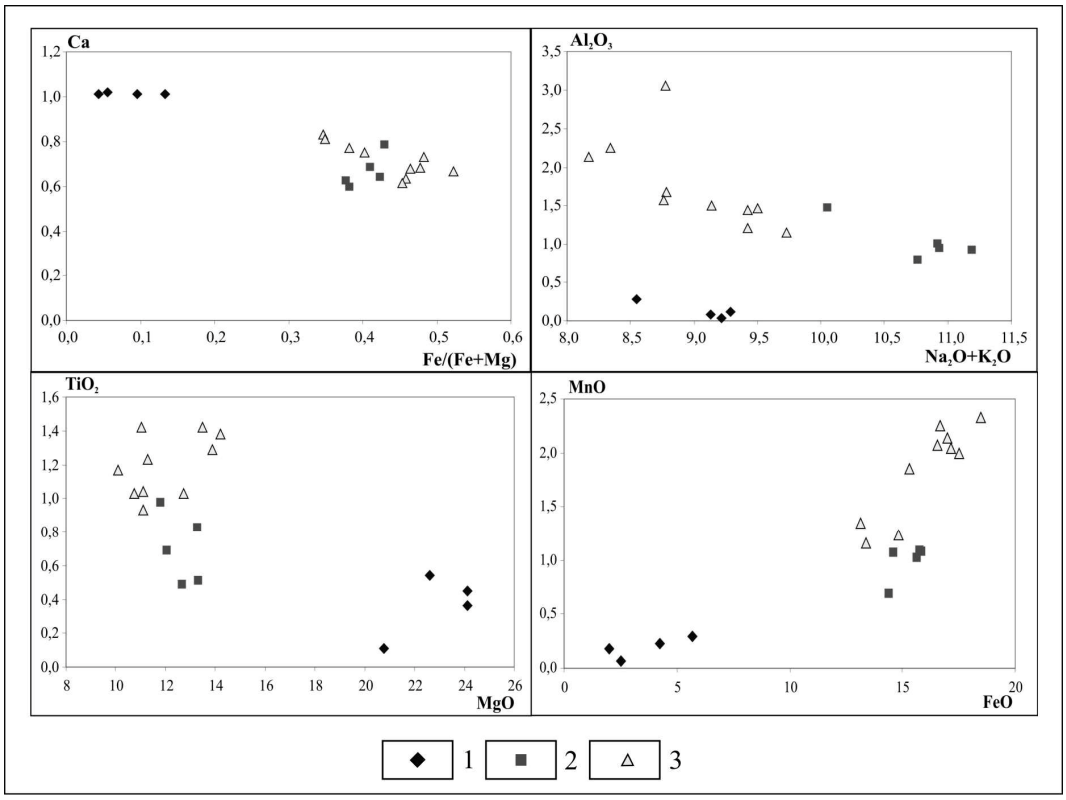

Рис. 4.9. Положення амфіболів з маліньїтів та ксеноліту на класифікаційній діаграмі натрієво-кальцієвих амфіболів. Амфіболи: 1 – з ксеноліту із маліньїтів; розсіяні в маліньїтах: 2 – зразок 13/8-9, 3 – зразок 86-5-2.

Амфіболи з ксеноліту та основної маси маліньїтів суттєво відрізняються за своїм хімічним складом (рис. 4.9.). Залізистість (Fe#) в перших становить 0,06-0,13, а в других – 0,35-0,52. Амфіболи ксеноліту характеризуються високим вмістом MgO (20,8-24,1 мас. %) та низьким FeO (2,0-5,7 мас. %). В амфіболах з маліньїтів ці показники становлять 10,1-14,2 та 13,2-18,5 мас. % відповідно. В амфіболах ксеноліту також спостерігається підвищений вміст CaO – 6,8-7,0 мас. % в порівнянні з 3,9-5,5 мас. % в цих мінералах маліньїтів. Всі інші показники (TiO_2, Al_2O_3, MnO, Na_2O, K_2O) в амфіболах маліньїтів вище, ніж в однойменних мінералах ксеноліту. В амфіболах ксеноліту також зафіксовано Cr_2O_3.

Амфіболи в маліньїтах характеризуються підвищеним вмістом лугів, марганцю, титану, заліза, що є характерним для лужних порід, в той же час підвищений вміст магнію, кальцію та наявність хрому в одноіменних мінералах ксеноліту вказують на первинний склад вихідних порід – очевидно ультрабазитів.

Однією з найбільш цікавих особливостей всіх досліджуваних амфіболів є досить високий в них вміст калію – в рихтеритах ксеноліту від 2,5 до 2,9 мас. % K_2O, а в більш залізистих проміжних між рихтеритом і рибекіт-арфведсонітом (маліньїтів) – від 2,7 до 4,0 мас. % K_2O. Ca-Na-амфіболи з таким вмістом калію в породах УЩ виявлено вперше. Дещо вищий вміст K_2O (4,9 мас. %) було зафіксовано в лужному (але практично безкальцієвому) амфіболі в так званих псевдолейцитових лампроїтах (їх називають також тингуяїтами) Руської Поляни (Гейко Ю.В., Орлова М.П., Филоненко В.И. 1991). Зважаючи на високу калієвість маліньїтів, можна було б очікувати і на більш високий вміст K_2O в досліджуваних амфіболах, а також у нефелінах (які коротко розглядаються нижче) (Кривдик С.Г., Ткачук В.И. 1990; Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016). Проте, як відмічалося вище, ці амфіболи все ж таки виявилися з найвищим вмістом K_2O серед Ca-Na-амфіболів серед різних порід УЩ. Досліджувані амфіболи мають загалом вищий вміст фтору (3,3 мас. %) порівняно зі слюдами маліньїтів.

4.3 Фельдшпатоїди

Фельдшпатоїди маліньїтах та ювітах представлені нефеліном, канкринітом (два різновиди) та содалітом.

4.3.1 Нефелін

Нефелін є головним фельдшпатоїдом досліджуваних маліньїтів та ювітів, вміст якого становить близько третини об'єму порід. Проте цей фельдшпатоїд в маліньїтах порівняно з іншими породоутворювальними мінералами (піроксени, слюди, амфіболи й навіть содаліт) має найменші розміри (найчастіше не більше 0,1 мм).

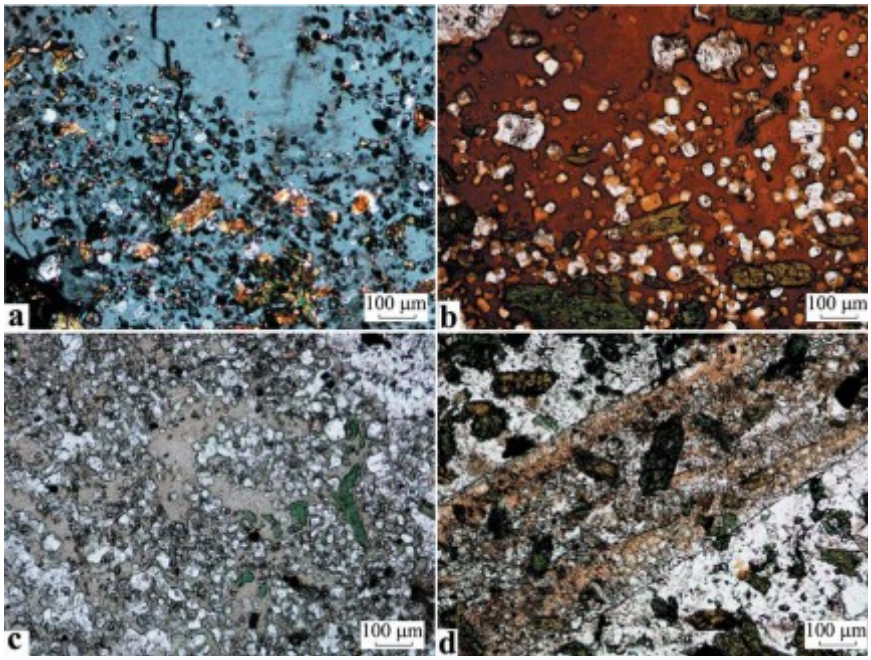

Рис. 4.10. Вкраплення нефеліну
в калішпаті (рис. 1a), слюдах (b), амфіболах (c), гетценіті (d). Фото шліфів: a – при схрещених
ніколях, b–d – у наскрізному світлі

Як правило, він утворює ідіоморфні з дещо заокругленими («оплавленими») контурами пойкілітові вкраплення в інших мінералах: калішпаті (рис. 4.10.a), слюдах (b), амфіболах (c), гетценіті (d), магнетиті. Рідше пойкілітові вкраплення нефеліну фіксуються у фенокристах піроксенів, по краях зональних зерен або дуже рідко – в мікролітах.

Крім того, у деяких мінералах (частіше в гетценіті) нефелін спостерігається у мікроскопічних міаролоподібних вкрапленнях, що складаються з агрегатів пізніших мінералів – цеолітів, стронціаніту, бурбанкіту, флюориту, залізистої слюдки, інколи REE-ніоботитанатів. Нефелін може брати участь у формуванні цих мікроміарол або безпосередньо з ними контактувати (можливо, як зовнішня оболонка цих мікроміарол).

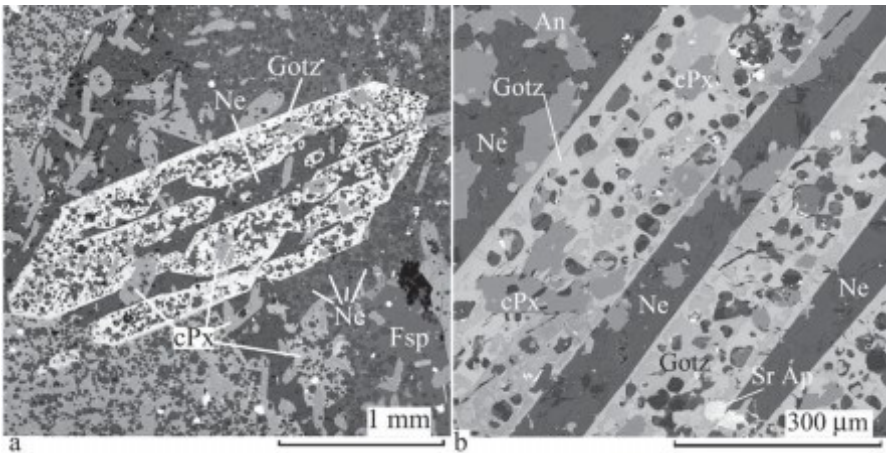

Рис. 4.11. Нефелін у маліньїтах (зображення у відбитих електронах):
a – загальний вигляд зерна гетценіту із численними вкрапленнями нефеліну та інших мінералів, b – фрагмент зерна гетценіту (Gotz) з дрібними пойкілітовими й субпаралельними видовженими кристалу смугами нефеліну (Ne) та численними вкрапленнями інших мінералів: стронцієвого фторапатиту (Sr Ap), cPx (клінопіроксену діопсид-геденбергіт-акмітого складу). В основній масі породи – нефелін та аніт (Ann)

У деяких кристалах гетценіту нефелін виділяється у вигляді видовжених смуг, паралельних видовженню кристалів гетценіту (рис. 4.11). Місцями ці лінійно витягнуті смуги ускладнюються розгалуженнями (роздувами). Таким проростанням нефеліну й гетценіту важко дати однозначну інтерпретацію. Можливо, гетценіт кристалізувався одночасно із цим пізнішим нефеліном (рання генерація представлена дрібними пойкілітовими вкрапленнями) з утворенням субпаралельних проростань цих двох мінералів. Певною мірою ці проростання нагадують епітакситові структури.

Як видно з результатів мікрозондових досліджень (см. Додаток В2), ці дві умовно виділені генерації нефеліну суттєво відрізняються за хімічним складом. Якщо для нефелінів І генерації характерним є підвищений або навіть високий (як для такого типу мінералу) вміст заліза (до 3,6 % $FeO_{заг}$, а в

перерахунку на Fe_2O_3 – 4,0 %), то нефелін II генерації майже стерильний щодо заліза. Наявність заліза в складі нефеліну підтверджується численними мікрозондовими аналізами. Це було зафіксовано ще з перших мікрозондових досліджень (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І.. 2016).

За результатами пізніших мікрозондових досліджень виявлено зональний розподіл заліза в нефеліні, на прикладі двох більших кристаликів нефеліну (см. Додаток В2, ан. 38, 39 і 44, 45) виявлено підвищення вмісту заліза від центру до периферії зерен – від 2,1 до 2,9, і від 3,5 до 3,6 – у вкрапленнях нефеліну в калішпаті й біотиті відповідно. Ще вищий вміст FeO (4,6 %) виявлено у вкрапленні нефеліну у магнетиті, але, можливо, це зумовлено частковим захопленням пучком мікрозонда магнетитової матриці. Зауважимо при цьому, що підвищений вміст заліза наявний і в тих нефелінах I генерації, які містяться як пойкілітові вкраплення у мінералах, в яких залізо відсутнє (калішпат) або ж його концентрація нижче такої в нефеліні (гетценіт). Нефелін із видовжених смуг, що утворює проростання з гетценітом (рис. 4.11), за своїм хімічним складом (наявністю FeO 1,6–3,1 %) відповідає I генерації (см. Додаток В2, ан. 16, 17, 42) як і дрібні вкраплення в гетценіті (см. Додаток В2, ан. 41, 43). Цей факт свідчить про багатостадійність процесу утворення нефеліну в маліньїтах.

В розрахунках на мінальний склад залізо було винесено в гіпотетичний компонент (мінал) $NaFe^{3+}SiO_4$, хоча, можливо, залізо має тенденцію до з’єднання в мінал KFe_3+SiO_4.

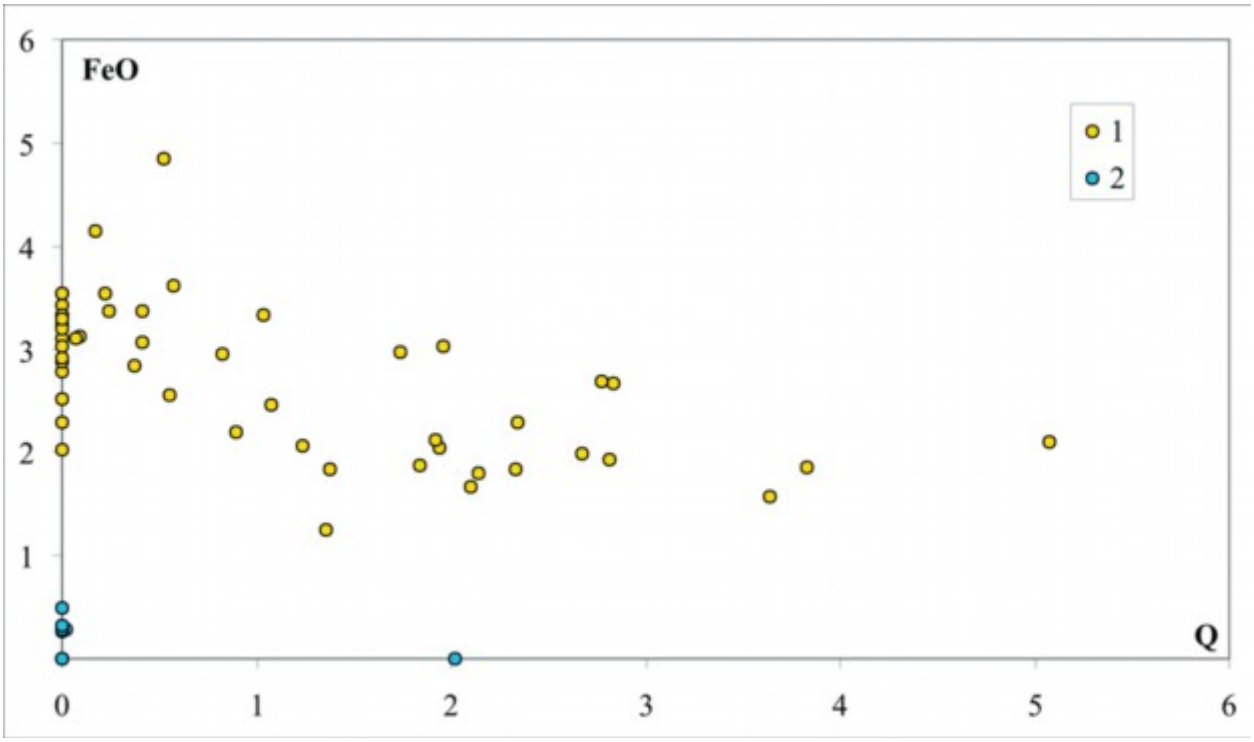

Рис. 4.12. Нефеліни I (1) та II (2) генерацій на діаграмі Q – FeO загальне

Цікаво, що в проаналізованих нефелінах без заліза розраховується й значно нижчий (до повної відсутності) і кремнеземистий мінал (Q), що демонструється на (рис. 4.12). Взагалі й для нефеліну I генерації розрахований кремнеземистий мінал (Q) є досить невисоким – до 5,1 (11,9 – в одній точці). Вміст цього міналу, згідно з відомим нефеліновим геотермометром, підвищується зі зростанням температури.

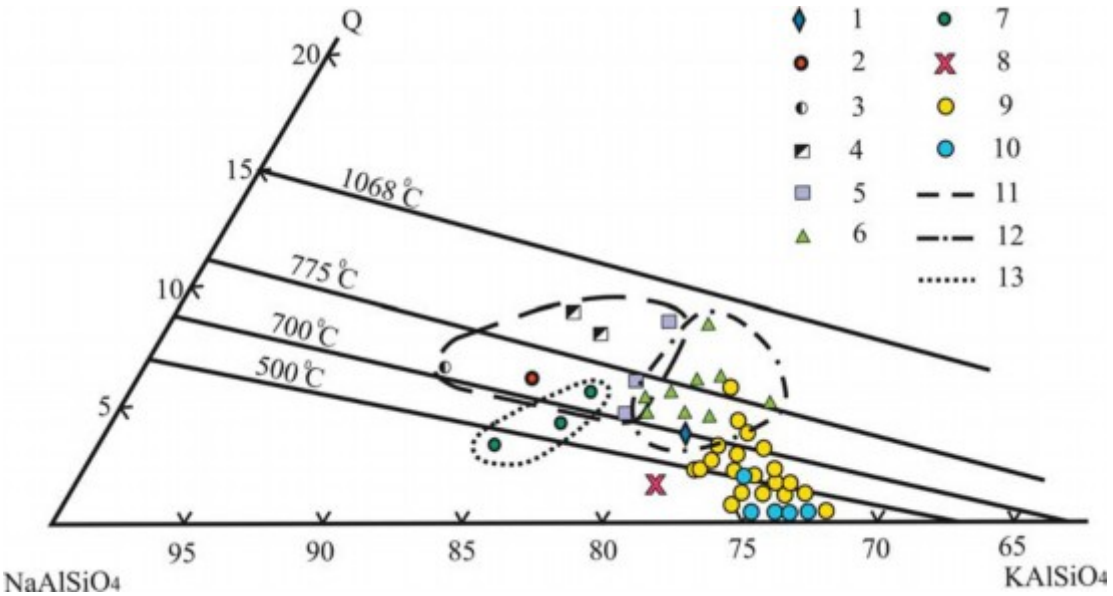

Рис. 4.13. Компонентний склад нефелінів (%) з лужних порід УЩ (узято з праці (Кривдик С. Г., Ткачук В. И. 1990) з виправленням автора та винесенням нових даних)
1 – середній (теоретичний) склад нефеліну, за Й. Морозевичем; нефелін з порід Чернігівського масиву (2, 3): 2 – іоліт-мельтейгітів, 3 – канацитів; Проскурівський масив (4, 5): 4 – іоліт-мельтейгіти, 5 – ювіти; 6 – Октябрський масив; 7 – Малотерсянський масив; маліньїти Покрово-Киріївського масиву (8–10): 8 – монофракція нефеліну (хімічний аналіз) (Кривдик С. Г., Ткачук В. И. 1990), 9 – нефелін І генерації (мікрозондовий аналіз), 10 – ІІ генерація (мікрозондовий аналіз). Межі полів складу нефелінів по масивах: 11 – Чернігівському та Проскурівському; 13 – Октябрському; 13 – Малотерсянському

Тобто в цьому випадку це є хоча й непрямим підтвердженням більш низькотемпературних умов кристалізації нефеліну ІІ генерації (рис. 4. 13).

Низький вміст (1,8 %) кремнеземистого міналу в нефеліні з маліньїту Покрово-Киріївського масиву було також отримано раніше в результаті хімічного аналізу розчинної частини концентрату нефеліну й калішпату (Кривдик С. Г., Ткачук В. И. 1990), але за мінливості складу нефеліну з маліньїтів Покрово-Киріївського масиву цей результат можна вважати середнім. Значна частина точок складу нефелінів І генерації з маліньїтів Покрово-Киріївського масиву розміщується у високотемпературній області діаграми, між ізотермами 700–750 °С (рис. 4.13.). Порівняно із цими показниками для інших масивів Приазов’я нефеліни Покрово-Киріївського масиву за температурою утворення близькі до таких із Малотерсянського масиву. Температури утворення нефелінів з порід Чернігівського, Октябрського, а також Проскурівського масивів є вищими. Водночас значна

кількість точок потрапляє в інтервали менших температур, тоді як нефеліни II генерації потрапляють в поле мінімальних температур

Досліджувані нефеліни мають підвищений вміст K_2O порівняно з нефеліном лужних порід інших масивів УЩ (Кривдик С. Г., Ткачук В. И. 1990). Проте, можна було сподіватися на ще вищий вміст калію в маліньїтах, якщо зважати на наявність у ньому майже чистого калішпату, слюд і збагачених калієм амфіболів (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016). Загалом же, якщо не зважати на порівняно високий вміст заліза, досліджувані нефеліни близькі за складом до так званого стандартного нефеліну Морозевича. В нефеліні майже відсутній кальцій. Наявність у деяких аналізах до 1,0–1,1 % CaO пов'язана, можливо, з канкринітизацією нефеліну або захопленням пучком мікрозонда сусідніх багатих кальцієм фаз.

Нефелін в деяких ділянках ювітів псевдоморфно частково або повністю заміщується серицитом або буруватим шпреуштейном (агрегатом серициту та гідроксидів заліза, можливо, цеолітів). Раніше вживали термін «ліберинітизація» нефеліну, вважаючи, що дрібнозерниста слюда, яка заміщує нефелін, належить до натрієвого різновиду. Проте, як показали пізніші дослідження, ця слюда є мусковітом (серицитом). Нефелін в ювітах порівняно часто заміщується канкринітом. Содаліту, виявленого в маліньїтах, в ювітах не спостерігалося. Содаліт, підтверджений у маліньїтах мікрозондовими дослідженнями (Пономаренко О.М., Кривдік С.Г., Дубина О.В. 2012), також присутній в ювітах, але кількість його дуже незначна і взаємовідношення з нефеліном не з'ясовано Вибіркові результати мікрозондового дослідження хімічного складу нефеліну ювітів представлені у (см. Додаток В3). Компонентний склад його відповідає (мас. %): Ne – 70-75, Ks – 22-25, Q – 0-2,58. В нефеліні ювітів, як і в цьому ж мінералі із маліньїтів, що досліджувався нами раніше (Пономаренко О.М., Кривдік С.Г., Дубина О.В. 2012), фіксується наявність заліза від 0,61 до 2,7 мас. %. Вміст FeO в нефеліні I генерації маліньїтів є набагато більшим (до 4,85 мас. %). Взагалі

хімічний склад нефеліну ювітів є близьким до так званого стандартного нефеліну Морозевича, але з дещо підвищеним вмістом калію (до 8,0 мас. % K_2O).

4.3.2 Содаліт

є другим і, очевидно, первинним фельдшпатоїдом маліньїтів, про це свідчать ідіоморфні форми кристалів. Вміст цього мінералу в породі незначний, але на відміну від дрібного нефеліну, хоч і рідко, у маліньїтах спостерігаються досить крупні (до 1,2 мм) шестигранні або ромбічні зрізи кристалів цього мінералу.

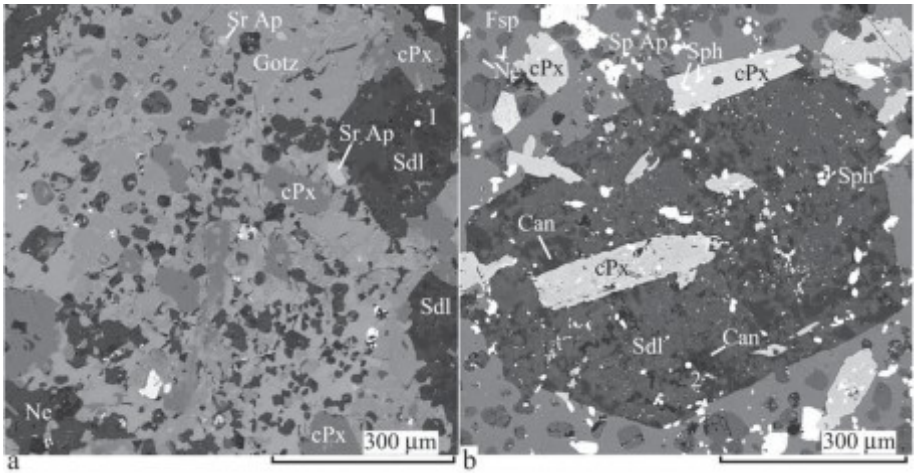

Рис. 4.14. Содаліт (зображення у відбитих електронах):
a – ромбічний зріз зерна содаліту (Sod), украпленого в гетценіті (Gotz) з численними вкрапленнями інших мінералів: нефеліну (Ne), клінопіроксену діопсид-геденбергіт-акмітого складу (cPx), Sr-фторапатиту (Sr Ap) тощо. У зерні содаліту точка 1 зі складом канкриніту; b – крупне зерно содаліту ділянками з канкринітом (Can) і цеолітом (2), у содаліті вкраплення клінопіроксену діопсид-геденбергіт-акмітого складу та інших дрібних мінералів, зокрема – сфену (Sph); основна маса породи складається з калішпату (Fsp), нефеліну, клінопіроксену діопсид-геденбергіт-акмітого складу з дрібнішою вкрапленістю сфену та Sr-фторапатиту

На рисунках один з них украплений у гетценіті (рис. 4.14.a), а другий – в основній масі породи (рис. 4.14.b). Останній захоплює як украплення дрібніші зерна піроксену, титаніту й канкриніту. Канкриніт, можливо, утворився в процесі заміщення нефеліну. Содаліт було також зафіксовано в основній масі породи, але генезис його не з’ясований. Він, імовірно, кристалізувався пізніше й незалежно від нефеліну, але раніше гетценіту.

Судячи з фігур зрізів, содаліт кристалізувався у вигляді характерних для нього ромбододекаедричних кристалів. За хімічним складом проаналізований содаліт є стандартним (стехіометричним), мікрозондові аналізи добре або задовільно розраховуються на формулу цього мінералу (см. Додаток В3). Результати аналізів содаліту з цих порід ми наводимо вперше. Рідше содаліт фіксується під час мікрозондових досліджень в ювітах (повідомлення В.В. Шаригіна).

4.3.3 Канкриніти

Канкриніти трапляються порівняно часто, але ці мінерали надійно діагностовано тільки за допомогою мікрозондового аналізу (см. Додаток В3). Їх проаналізовано в окремих точках кристалів содаліту (рис. 4.14.a, ан. 1, 2) або в основній масі породи (рис. 4.14.b). В обох випадках канкриніт утворює псевдоморфози по нефеліну. Слід зауважити, що в маліньїті наявні як типові карбонат-канкриніти (з CaO), так і сульфат-канкриніти (з калієм) – вишневіти.Останні зафіксовано тільки в основній масі породи, де, очевидно, вони заміщують нефелін.

Загалом в маліньїті є три види фельдшпатоїдів та один їхній різновид (вишневіт). Нефелін і содаліт є первинними мінералами. Принаймні в содаліті не видно залишкових мірмекітоподібних фаз калішпату, як це спостерігалося в содаліті з пегматоїдних маріуполітів Октябрського масиву, де нефелін заміщується одночасно канкринітом і содалітом (Кривдик С. Г., Амашукели Ю. А., Дубина А. В. 2011). Зрештою, рання кристалізація нефеліну (його пойкілітові вкраплення в більшості мінералів маліньїтів), так само наявність содаліту й лужних піроксенів та амфіболів, визначає досліджувані маліньїти як агпаїтові породи з характерною акцесорною мінералізацією (гетценіт, катаплеїт). Імовірно, агпаїтовий склад вихідного розплаву зумовив входження заліза в первинний нефелін (як $NaFe_3+SiO_4$ або KFe_3+SiO_4 мінали). Є підстави вважати, що в процесі субсолідусних

перетворень нефеліну це залізо може входити до складу егірину, який часто спостерігається як вкраплення в нефелінах багатьох лужних порід, зокрема Хібінського масиву (Костылева-Лабунцова Е. Е., Боруцкий Б. Е., Соколова М. Н., Шлюкова и др. 1978).

Слід зауважити, що в нефелінах із цього масиву вміст FeO досягає 2,3 %, у перерахунку на Fe_2O_3 – 2,7 %, тобто значно менше, ніж у нефеліні з маліньїтів (до 3,6 % FeO). Імовірно, що утворення такого ексолюційного егірину відбувається сполученням згаданого залізистого мінералу з «надстехіометричним» кременистим мінералом (який є в більшості природних нефелінів) за схемою $NaFe_3+SiO_4$ + SiO_2 + $NaFe_3+Si_2O_6$. Проте в нефелінах маліньїтів цього не спостерігається. Зауважимо, що піроксени в цих породах мають переважно проміжний між діопсид-геденбергітом та егірином склад, а власне егірин трапляється досить рідко як дрібні вкраплення в інших мінералах, зокрема в Sr-апатиті. Роль залізистого мінералу в нефеліні в аспекті застосування його для мінералогічного геотермометра не з’ясовано. З наведених вище даних (см. Додаток В3) видно, що в пізніших нефелінах (II генерація) з мікроміаролових агрегатів вміст заліза знижується до такого, що не фіксується приладом. Якщо розраховувати цей залізистий мінал, то паралельно знижується вміст кремнистого мінералу (SiO_2 частково йде на формування $NaFe_3+SiO_4$), вміст якого (разом з кальсилітовим мінералом), як вважається, залежить від температури. Отже, можливо, що входження заліза в нефелін також позитивно корелюється з температурою.

4.2 Цеоліти й цеолітоподібні мінерали

Є вторинними продуктами заміщення нефеліну або ж кристалізуються разом з іншими пізнішими мінералами (стронціаніт, бурбанкіт, високозалізисті слюди, флюорит тощо) у вигляді дрібнозернистого агрегату як мікроскопічні міаролоподібні утворення (рис. 4.15.a, b).

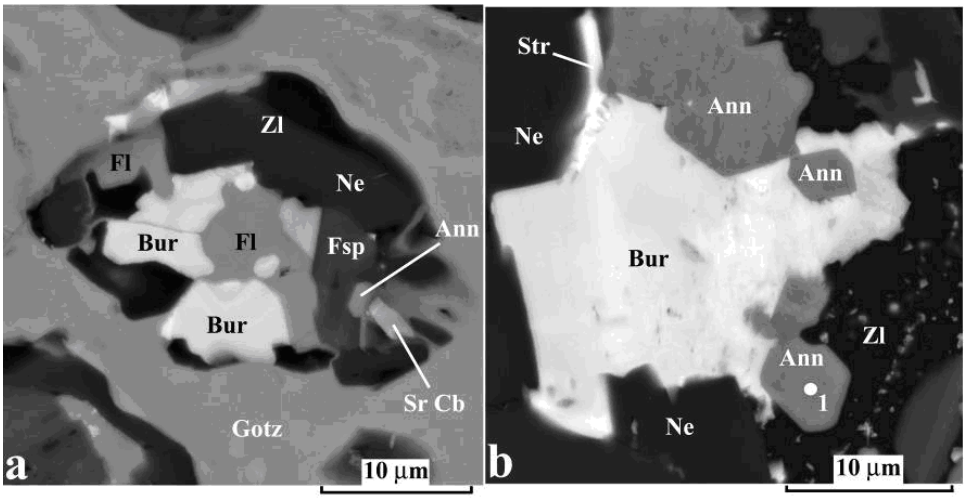

Рис. 4.15. Пізніші мінерали в дрібних міаролоподібних виділеннях (зображення у відбитих електронах):
а – мікроскопічне міаролоподібне виділення в гетценіті (Gotz), складається з цеоліту (т. 2; табл. 2, ан. 27), бурбанкіту (Bur), флюориту (Fl), нефеліну (т. 1; табл. 1, ан. 21), калішпату (Fsp), високозалізистого аніту (An), Sr-карбонату (Sr Cb); b – міаролоподібне виділення в гетценіті, складено цеолітом (т. 5; табл. 2, ан. 22), бурбанкітом, високозалізистим анітом, стронціанітом (Str), нефеліном (т. 3, 4, табл. 1, ан. 60, 61)

Більшість аналізів цих мінералів добре або задовільно розраховується за формулою натроліту (см. Додаток В4). Крім того, виявлено Na-Al-силікат, який розраховується за формулою анальциму (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І.. 2016).

4.3Оксиди заліза, титану і мангану

4.3.1 Магнетит

досліджувався в двох зразках маліньїтів – 86-5-21 і 13-8-9, мінерал розповсюджений рідко. Частіше він представлений поодинокими мікроскопічними, в більшості кородованими зернами, які нерідко заміщуються піритом. Магнетит також фіксується в центральній частині крупних кристалів клінопіроксенів у вигляді пойкілітових включень. Мікрозондовими дослідженнями визначено, що в більшості досліджуваних зерен магнетиту зі зразка 13-8-9, вміст TiO_2 низький. Зафіксовано одне зерно з високим вмістом двооксиду титану (18,85%) та MnO (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Мікрозондові аналізи титаномагнетиту, магнетиту з маліньїту та ксеноліту в ньому.

№ пп	1	2	3	4	5
№ зам	4	5	1	2	3
мінерал	титаномагнетит			магнетит	
SiO_2	0,09	0,17	0,15	0,71	0,45
TiO_2	14,04	8,74	18,85	0,43	0,43
Al_2O_3	0,2	0	0,12	0,16	0,38
Fe_2O_3	41,3	47,2	31,62	66,5	66,5
FeO	41,96	39,27	41,88	31,83	32,23
MnO	1,21	0	6,62	0	0,01
MgO	0,29	0	0	0,31	0
CaO	0,43	0,08	0,12	0	0
Na_2O	0	0,28	0	0	0
K_2O	0	0,22	0	0	0
V_2O_3	0	0	0,59	0,03	0
Cr_2O_3	0,49	4,04	0,03	0,02	0
Nb_2O_5	–	–	0,04	–	–
Сума	100,01	100,00	100,01	99,99	100,00

Примітки: результати мікрозондового аналізу, приведено до 100. – Елемент не визначався, Fe_2O_3 в магнетиті розраховано методом компенсації заряду.
1, 2 – центральна частина різних зерен титаномагнетиту з ксеноліту; 3 – дрібне зерно титаномагнетиту з маліньїту, 4, 5 – магнетит з маліньїту, різні частини одного зерна.
Вимірювання проводилося в ІГМР ім. М.П. Семененка на приладах: 1,2 – растровий електронний мікроскоп JSM-6700F, обладнаний енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (“JEOL”, Японія), аналітик О.А. Вишневський.
3-5 – рентгенівський мікроаналізатор JXA-733 (“JEOL”, Японія), аналітик Л.І. Канунікова.

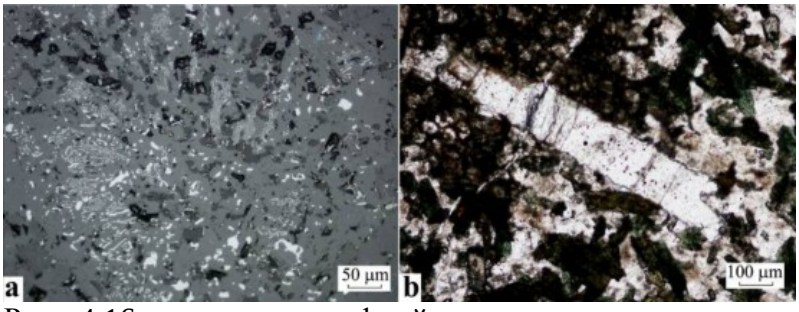

Рис. 4.16. a – ксеноморфний титаномагнетит в агрегаті флогопіту з ксеноліту (відбите світло), b – велике видовжене зерно апатиту в маліньїті (наскрізне світло).

Трохи більша еконцентрація магнетиту в ксеноліті, де він ксеноморфно розташовується серед лусочок флогопіту (рис. 4.16 а) у вигляді звивистих зерен неправильної форми. Згідно з результатами мікрозондових досліджень, вміст TiO_2 у титаномагнетиті становить 9-14%, він також збагачений хромом (до 4% Cr_2O_3) (табл. 4.3). На нашу думку, це разом з високим вмістом магнію в слюдах та амфіболах може свідчити про первинну ультрабазитову природу цього перетвореного (під впливом лужного розплаву) ксеноліту.

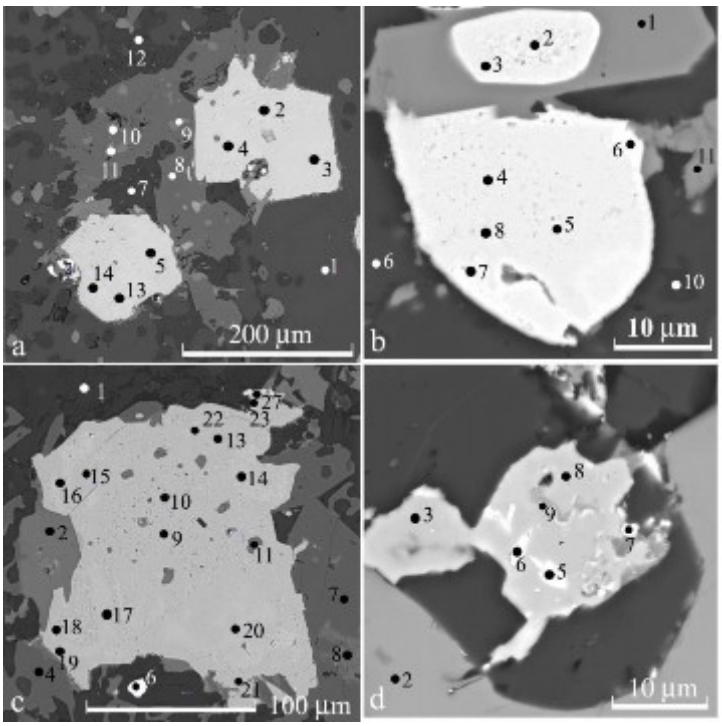

Рис. 4.17. Магнетит із маліньїтів (зображення у відбитих електронах): a – два кристали магнетиту (т. 2-5, 13, 14) в оточенні силікатної основної маси маліньїту: егірин (8), нефелін (7, 12), калішпат (1) і дрібної вкрапленості Sr-фторапатиту (11), титаніту (9, 10); b – два крупніших зерна магнетиту (2, 3, 4, 5, 7, 8), одне з них включене в центральній частині видовженого кристалу титаніту (1), силікатні навколишні мінерали – вишневіт (9), натроліт (10) і біотит (11), на краю крупнішого зерна магнетиту облямівка ZnS (6); c – крупне зерно магнетиту (9, 13-22) з мікроскопічними включеннями нефеліну (10), титаніту (11), Sr-фторапатиту (13), основна маса породи складається з нефеліну (1), калішпату, аніту (2, 8), егірину (4, 7), сфалериту (6), на верхньому краю зерна магнетиту (справа) – світлі мікроскопічні зерна циркону (23, 27); d – пірофаніт-нефелінове міаролоподібне включення в гетценіті: вмисний гетценіт (сіре); нефелін (2); пірофаніт (3, 8), ніобати (5, 6, 7) та ільменіт (9).

Магнетит в іншому зразку 86-5-2 також спостерігається досить рідко і переважно у вигляді мікроскопічних включень в інших породоутворювальних мінералах. Проте трапляються відносно крупні (>200µm) ідіоморфні або субідіоморфні кристалики цього мінералу (рис 4.17.a), в яких можуть міститись дрібні або мікроскопічні включення інших мінералів (нефеліну, Sr-фторапатиту, сфену). Наявність таких включень може свідчити про сингенетичність магнетиту головному (магматичному) етапу формування маліньїтів.

Цікавими виявилися взаємовідношення магнетиту і титаніту. В одному випадку спостерігалося видовжене полігональне включення магнетиту в титаніті (рис. 4.17.b), тоді як в інших зернах магнетиту спостерігалися дрібні

включення титаніту (рис. 4.17.c). При цьому включення магнетиту в титаніті набуває форми негативного кристалу – його грані паралельні таким титаніту (рис. 4.17.b). Імовірно, що включення титаніту (ближче до ізоморфної форми) в магнетиті також подібне до вміщувального кристалу магнетиту (рис. 4.17.c). Очевидно, що ці дані свідчать про наявність двох генерацій титаніту і магнетиту в маліньїтах, або ці мінерали кристалізувалися одночасно з включеннями один в одному.

Набагато більшої концентрації магнетит набуває у ксеноліті, де він ксеноморфно розташовується серед лусочок флогопіту та табличок Mg-рихтериту у вигляді звивистих зерен неправильної форми. Докладно мінералого-петрографічний опис досліджуваного ксеноліту надано в нашій публікації (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016). Нами було проаналізовано магнетит із ксеноліту (см. Додаток В2, ан. 27, 28). Цей магнетит відрізняється за хімізмом від однойменного мінералу з основної маси маліньїту передусім більш низьким вмістом MnO та підвищеним вмістом Cr_2O_3.

Хімічний склад магнетиту зі зразка 86-5-2 представлений в (см. Додаток В2), точки вимірювання відображені на рис. 4.17. Серед головних особливостей хімізму досліджуваних магнетитів з маліньїтів виділяються такі: високий вміст MnO (до 9,4 мас. %), TiO_2 (до 17,7 мас. %) та дуже низькі (не фіксуються приладом) значення MgO і Al_2O_3. Також наявний підвищений вміст V_2O_3 (0,3-1,8 мас. %), фіксується в усіх точках вимірів магнетиту. В одному аналізі зафіксовано підвищений вміст ZnO (1,7 мас. %), що може бути пов’язано з твердим розчином цинкової шпінелі (ганіту або франклініту $ZnFe_2O_4$) в магнетиті. Проте не виключається, що під час мікрозондових аналізів, було захоплено мікроскопічні включення сфалериту, який нерідко трапляється в маліньїтах, а в одному випадку він виділявся по краю зерна магнетиту (рис. 4.17.b).

В магнетитах маліньїтів дуже низький вміст хрому (за винятком одного аналізу – 2,9 мас. % Cr_2O_3), який зазвичай не фіксується під час

мікрозондових досліджень. В той же час в двох аналізах магнетиту з ксеноліту визначено 4,0 і 0,5 мас. % Cr_2O_3, чим вони відрізняються від типових магнетитів маліньїту. В магнетиті з ксеноліту, на відміну від цього мінералу маліньїтів, низький ванадій (вміст цього оксиду нижчий за чутливість приладу), наявні в невеликій кількості MgO та CaO (до 0,3 та 0,4 мас. % відповідно). Зазначимо, що тільки в одній з точок спостереження магнетиту з маліньїтів фіксується підвищений вміст CaO (0,6 мас. %). Це можна пояснити захопленням цього елементу з сусідніх мінералів, але в конкретному випадку (рис. 4.17.b, точка 6) кальцієві мінерали не спостерігаються.

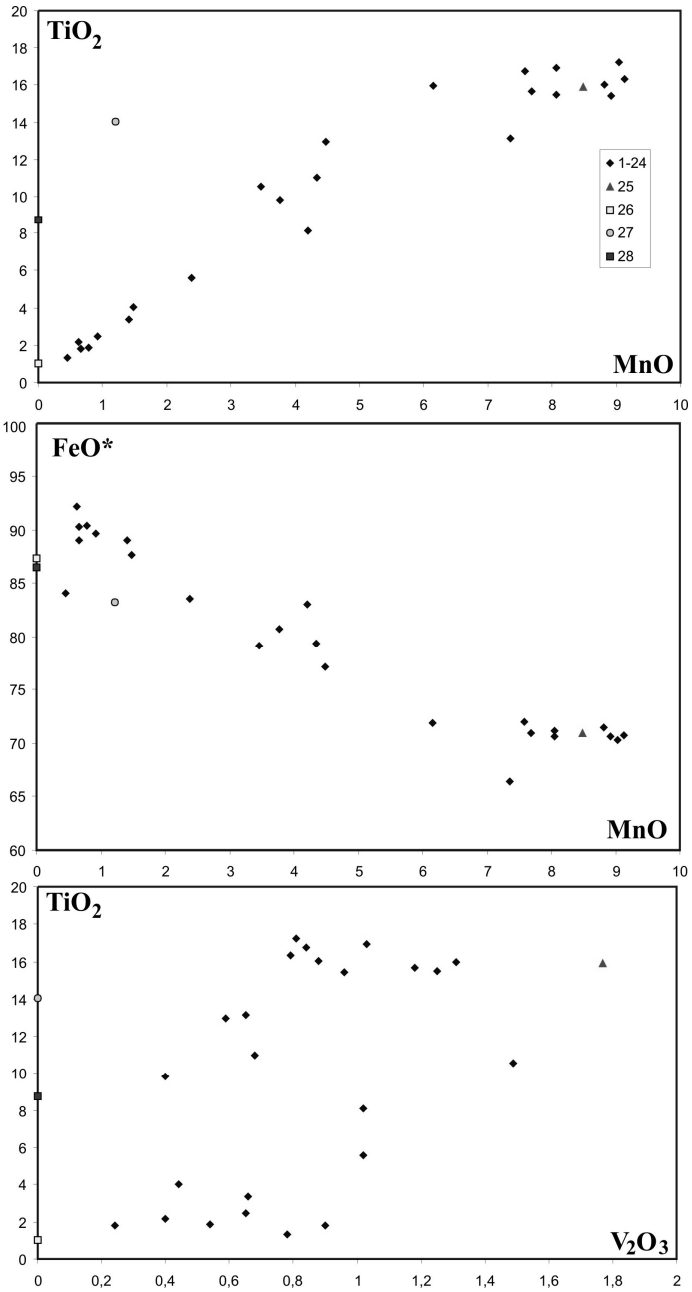

Рис. 4.18. Особливості хімічного складу магнетиту з маліньїтів (в мас. %).

З наявних результатів мікрозондових досліджень проявляються такі, не зовсім властиві для магнетиту, особливості хімізму цього мінералу в маліньїтах:

1) одночасно високий вміст TiO_2 та MnO, між якими спостерігається чітка .позитивна кореляція (рис. 4.18.a), в той же час негативна кореляція цих оксидів із залізом (рис. 4.18.b), за відсутності кореляції з ванадієм (рис. 4.18.c);

2) дуже неоднорідний розподіл цих оксидів в межах одного зерна, практично незалежно від позиції точки аналізу – центральна чи крайова

частина зерен (табл. 4.18.). Очевидно, що останнє зумовлено розпадом твердих розчинів в магнетиті, де можуть бути наявні мікроскопічні не виявлені під час звичайного сканування фази Ti-Mn-складу в суттєво магнетитовій матриці. Можливо, Ti-Mn-фаза має склад пірофіліту ($MnTiO_3$) або оксидів серії $FeTiO_3$-$MnTiO_3$, які трапляються як окремі мінерали в маліньїтах. Для з'ясування цього питання, можливо, необхідно провести додаткові дослідження за умов значно більшого збільшення. Відзначимо, що мікрозондові дослідження, результати яких наведено в (табл. 4.3), проводилися зі збільшенням від 215 до 2700 разів.

Мінерали серії ільменіт-пірофаніт ($FeTiO_3$-$MnTiO_3$) в маліньїтах трапляються дуже рідко і, звичайно, розміри їхніх зерен дуже дрібні – найкрупніші з них досягають лише 20μm. Під час мікрозондових досліджень вони були виявлені як включення разом з іншими мінералами – нефеліном пізньої генерації, стронціанітом в гетценіті (рис. 4.18.d). При цьому частіше трапляються манганові члени цієї серії. До того ж, в пірофаніті фіксуються ділянки Mn-ільменіту, а в самому мінералі є значна домішка $FeTiO_3$ (табл. 4.3).

Мінерали серії ільменіт-пірофаніт характеризуються підвищеним вмістом ніобію (Nb_2O_5 до 2,3 мас. %) і низьким вмістом цинку (до 0,5 % ZnO). Інших можливих ізоморфних домішок (наприклад, Mg) не виявлено. В одному зерні пірофаніту виявлено мікроскопічні фази ніобату, близького за складом до оксипірохлору. В двох з п'яти мікрозондових аналізів проявляється надлишок TiO_2 (розраховано як рутиловий мінал) або надлишок Fe (розраховано на гематитовий мінал) (табл. 4.3). Можливо, що серед титанатів присутні «лейкоксенові» фази (псевдобрукіт, псевдорутил або Nb-рутил). Крім того, в одному випадку було зафіксовано як мікроскопічне включення в гетценіті недіагностований оксид Ba, Mn і Ti (ан. 7, табл. 4.5).

Загалом досліджувані мінерали серії $FeTiO_3$-$MnTiO_3$ та інші титанати мають такі характерні для лужних порід особливості складу як високий вміст Mn і Nb, хоча вони мають також і низький вміст Zn.

На перший погляд є дещо незвичним паралельне зростання вмісту титану і мангану в магнетиті. Як це прийнято вважати, збільшення вмісту титану відображає підвищення температури мінералоутворення (відомий геотермометр Бадингтона – Ліндслі), тоді як роль мангану не зовсім зрозуміла (скоріше, він є індикатором нижчої температури). Проте, як це відомо з літератури і за даними наших попередніх досліджень (Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. 2014; Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. 2014), підвищений та високий вміст Mn і Zn в породоутворювальних та акцесорних мінералах є характерною ознакою багатьох лужних порід (т.зв. Zn-Mn-тренд еволюції). Високий вміст Mn і Zn характерний для магнетиту (до 4,0 мас. % MnO) і навіть амфіболу (до 7 мас. % MnO) з дайкових егіринових мікрофойяїтів Октябрського масиву (б. Тунікова) (Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. 2014.; Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. 2014).

Високий вміст Mn в магнетиті з маріуполітів відомий ще з часів Й. Морозевича. Дослідження останніх років (Возняк Д.К., Кривдік С.Г., Кульчицька Г.О., Вишневський О.А. 2015) показали, що в магнетиті з маріуполіту наявні ексолюційні вростки мінералів серії $MnTiO_3$ – $FeTiO_3$, які, ймовірно, є і в досліджуваних магнетитах, зважаючи на високий вміст TiO_2 і MnO та нерівномірний їхній розподіл (табл. 4.3).

Проте в розрахунках міналів ми пропонуємо наступні ізоструктурні мінали, як ульвошпінель (Fe_2TiO_4 та $MnFe_2O_4$). Як відомо, ільменіт ($FeTiO_3$) та, очевидно, піrофаніт ($MnTiO_3$) не є ізоструктурними з магнетитовою (шпінелевою) фазою і формуються в процесі субсольвусних перетворень з частковим окисненням заліза.

Специфічність хімізму магнетиту виразно проявляється, якщо його порівняти зі складом однойменного мінералу з інших (нелужних) порід Покрово-Киріївського масиву. Так, наприклад, проаналізований мікрозондом магнетит з двох сублужних дайкових порід характеризується також високим вмістом титану (15,5-18,4 мас. % TiO_2), проте MnO не фіксується взагалі, або

його вміст не перевищує 0,4 мас. % (такий же низький – Al_2O_3 і MgO). Тобто, тільки в лужних породах (досліджуваних маліньїтах) магнетит набуває високої концентрації мангану з одночасно високим вмістом титану.

4.4 Слюди

флогопіт-біотитової серії характерні в більшій або меншій кількості практично для всіх типів порід Покрово-Киріївського масиву (перидотитів, піроксенітів, габро, дайкових аналогів цих порід, маліньїтів та нефелінових сієнітів). Проте хімічний склад цих мінералів залишається до останнього часу майже не дослідженим. Було опубліковано всього два хімічних аналізи монофракцій слюд з нефелінових сієнітів (Бутурлинов Н.В. 1979; Гаценко В.О., Луньов Є.С. 2015), кілька мікрозондових аналізів флогопітів (тетраферіфлогопітів) з маліньїту та ксеноліту в ньому було вперше опубліковано в статті (Кривдик С.Г., Ткачук В.И. 1990). В той же час, слюди є поширеними в дайкових породах і в маліньїтах. Вони містять інформацію щодо умов кристалізації порід, що підкреслює актуальність дослідження цих мінералів.

4.4.1 Слюди з дайкового сублужного габроїда

Слюди з дайкового сублужного габроїда досліджені вперше за участі автора. Належність до сублужного ряду цієї породи підтверджується як її валовим хімічним складом (мас. %): (SiO_2=41,0, Na_2O=2,2, K_2O=1,0) (Гаценко В.О., Луньов Є.С. 2015; Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, и др. 2015), так і наявністю характерних для такого ряду порід породоутворювальних мінералів: титанистого (до 4,8 мас. % TiO_2) піроксену (т. з. титанавгіту), а також другорядного керсутиту (6,4 мас. % TiO_2). Вміст слюди (до 7 мас. %) в дайковому габроїді ще більше підвищує лужність породи. Завдяки підвищеному вмісту титаномагнетиту (до 20 мас. %), наявності карбонату,

слюди і хлориту, порода недонасичена кремнеземом (нефелін- або лейцитнормативна). За вмістом кремнезему та лугів дайкові габроїди потрапляють на TAS діаграмі в поле лужних пікробазальтів (Гаценко В.О., Луньов Є.С. 2015), але вміст альбітизованого плагіоклазу близько 30 % (40-45 % в основній масі) свідчить про належність цього габроїду до родини основних порід.

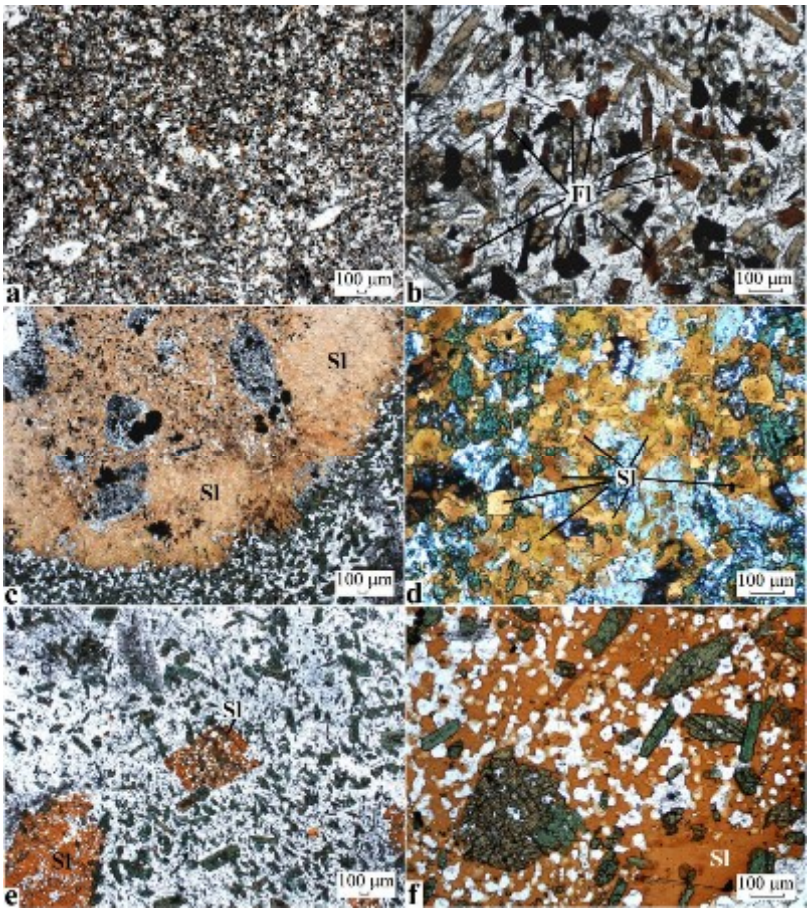

Рис. 4.19. Слюди з досліджуваних порід в шліфах (наскрізному світлі): a – сублужний порфіровидний габроїд; b – флогопіт (Fl) в основній масі габроїду; c – найбільший ксеноліт в маліньїті; d – слюда (Sl) в ксеноліті меншого розміру; e – порфірові вкрапленики слюди в маліньїті; f – зерно слюди з пойкілітовими включеннями нефеліну та зеленого клінопіроксену, одиничними – магнетиту.

Слюда є первинним пізньомагматичним мінералом, що кристалізується в основній масі. Вона представлена дрібними лусочками (0,1-0,2 мм) таблитчастої та неправильної форми, що слабо плеохроюють в яскравих оранжево-бурих кольорах. Слюда розташовується в основній масі порфіроподібного габроїду в оточенні альбіту, разом з дрібними зернами титаномагнетиту, трохи більшими – клінопіроксену та керсутиту

(рис. 4.19.a, b). Карбонат частково заміщує плагіоклаз основної маси, а також повністю, разом з хлоритом – клінопіроксен порфіроподібних вкраплеників.

4.4.2 Слюди ксеноліту з маліньїту

Слюди ксеноліту з маліньїту у вигляді дрібнозернистого майже мономінерального агрегату складають крайову його частину. В центральній частині слюда разом з магнетитом оточує овальні включення, які містять слабо забарвлений амфібол та магнетит (рис. 4.19.c). У ксенолітах меншого розміру слюда є одним з головних мінералів разом з клінопіроксеном діопсид-геденбергіт-акмітового ряду, калішпатом, блакитно-сірим амфіболом та магнетитом (рис. 4.19.d). Жовто-оранжеві слюди з ксеноліту часто проявляють зворотну схему абсорбції ($N_p>N_g$), тобто належать до тетраферифлогопіту. В лусочках слюди майже немає пойкілітових включень, цим тетраферифлогопіт ксеноліту суттєво відрізняється від слюди з маліньїту.

4.4.3 Слюди маліньїту

Слюди маліньїту, що спостерігаються в зразках та під мікроскопом за помірного збільшення (25-100 разів), розташовуються в загальній масі породи, створюючи крупні порфіроподібні поодинокі виділення ромбоподібної, прямокутної чи неправильної форми (рис. 4.19.e) з численними пойкілітовими включеннями: дрібними та мікроскопічними – нефеліну, середніх розмірів – зеленого клінопіроксену (рис. 4.19.f), рідше – титаніту, магнетиту та Sr-фторапатиту. Слюда з маліньїту має інтенсивне забарвлення в червонувато-бурих відтінках, що є значно густішим за таке в слюді ксеноліту, пряму схему абсорбції, іноді спостерігається практично однаковий плеохроїзм по N_g і N_p. Такі слюди віднесено до І ранньої генерації.

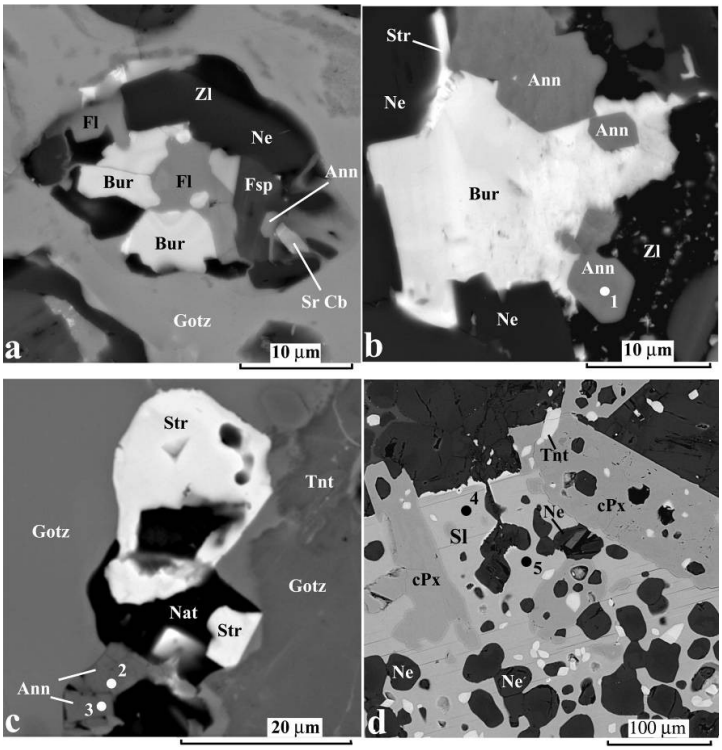

Рис. 4.20. Слюди II (a-c) і I (d) генерацій (зображення у відбитих електронах):
a – мікроскопічне міаролоподібне включення в гетценіті (Gotz), складається з цеоліту (Zl), бурбанкіту (Bur), флюориту (Fl), нефеліну (Ne), калішпату (Fsp), високозалізистого аніту (Ann), Sr-карбонату (Sr Car); b – міаролоподібне виділення в гетценіті, складено цеолітом, бурбанкітом, високозалізистим анітом, стронціанітом (Str), нефеліном; c – міаролоподібне включення в гетценіті складається з аніту стронціаніту, натроліту (Nat) і титаніту (Tnt); d – слюда (Sl) в зростанні з клінопіроксеном (cPx) з дрібними пойкілітовими включеннями нефеліну та титаніту. У верхній частині фото крупніше зерно нефеліну з основної маси маліньїту.

Детальні спостереження за умов великого збільшення під час мікрозондових досліджень виявили наявність у маліньїтах дрібних лусочок слюд, що кристалізуються в мікроскопічних міаролоподібних включеннях (частіше в гетценіті) разом з такими пізніми мінералами як цеоліти, флюорит, карбонати Sr і REE, Na пізнішим (II генерації) нефеліном (рис. 4.20). Ці мікроскопічні більш залізисті слюди було виділено у II генерацію.

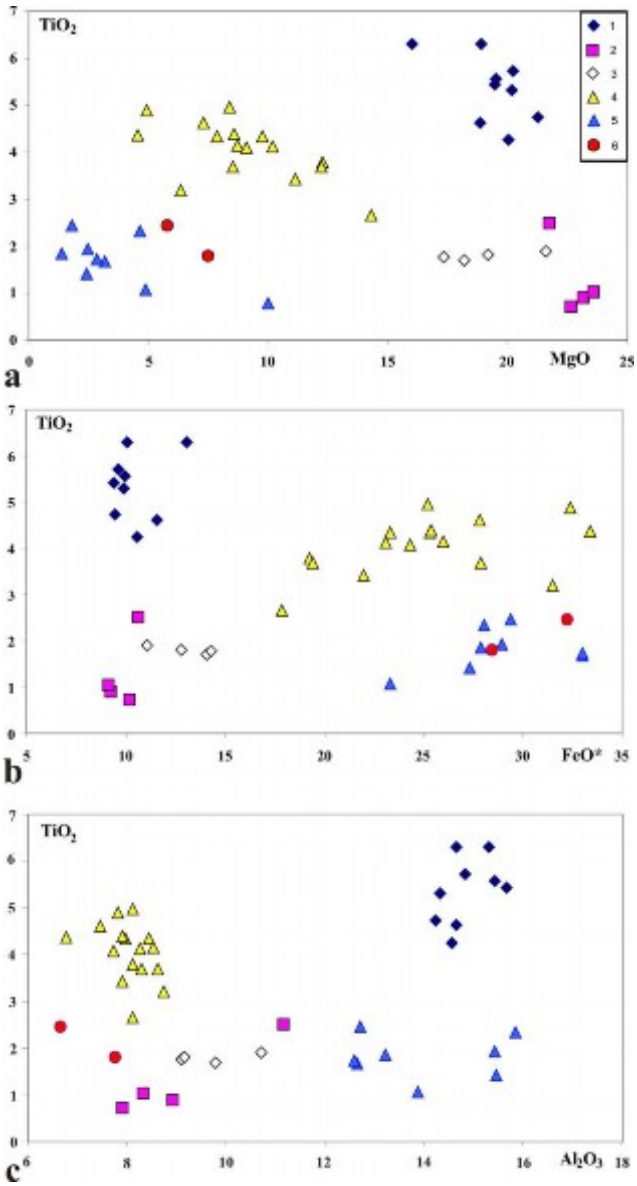

Рис. 4.21. Співвідношення TiO_2 з MgO, FeO* та Al_2O_3 в слюдах. Умовні позначки. Слюди: 1 – з дайкового сублужного габроїду, 2 – з ксеноліту з маліньїту, 3 – I генерації з маліньїту (зразок 13/8-9), 4 – I генерації з маліньїту (зразок 86-5-2), 5 – II генерації з маліньїту (зразок 86-5-2), 6 – з нефелінових сієнітів.

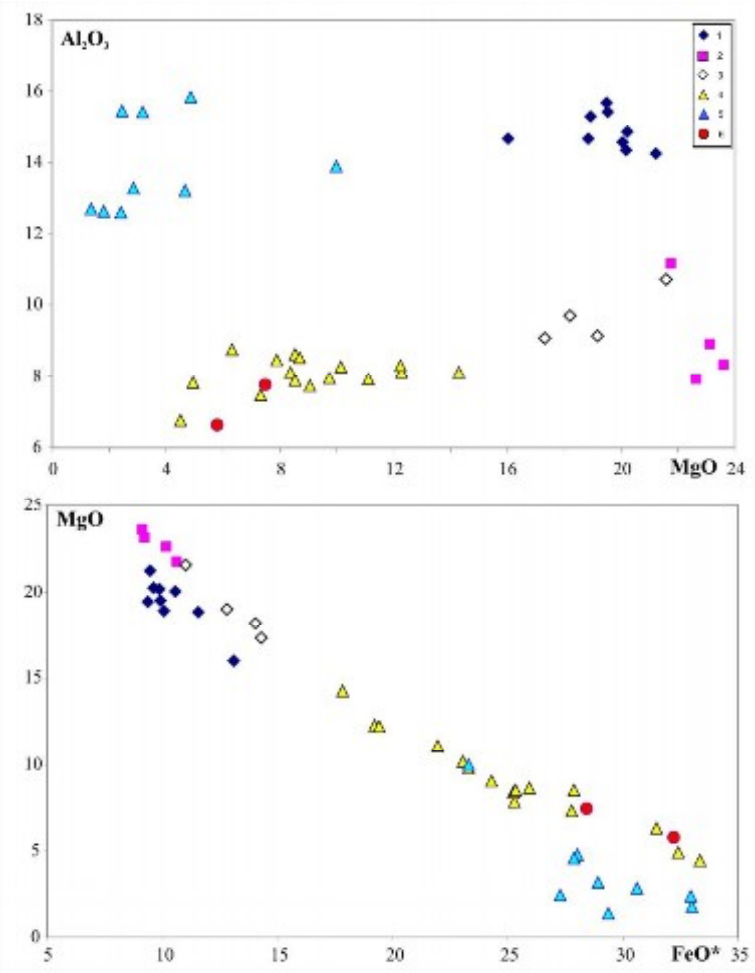

Рис. 4.22. Співвідношення Al_2O_3-MgO, MgO-FeO* в слюдах Умовні позначки. Слюди: 1 – з дайкового сублужного габроїду, 2 – з ксеноліту з маліньїту, 3 – I генерації з маліньїту (зразок 13/8-9), 4 – I генерації з маліньїту (зразок 86-5-2), 5 – II генерації з маліньїту (зразок 86-5-2), 6 – з нефелінових сієнітів.

Хімічний склад слюд сублужного дайкового габроїда, як показують результати мікрозондових досліджень (см. Додаток В5), варіює в досить вузькому інтервалі, а на діаграмах (рис. 4.21, 4.22) вони займають досить компактне відокремлене поле.

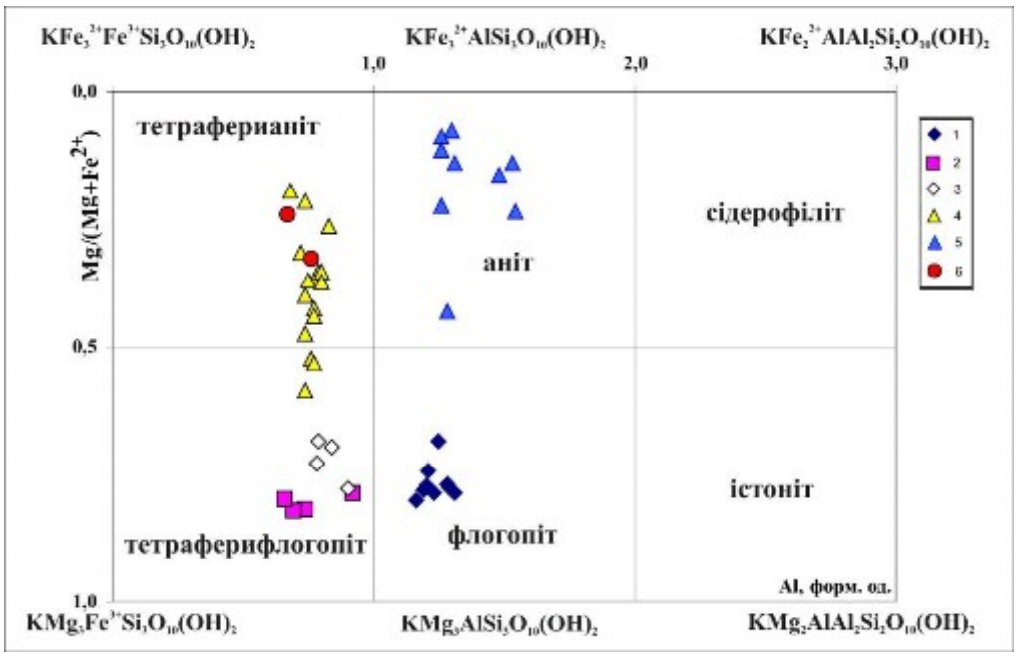

Рис. 4.23. Відображення складу слюд на діаграмах в координатах аніт-флогопіт-сідерофіліт-істоніт Умовні позначки. Слюди: 1 – з дайкового сублужного габроїду, 2 – з ксеноліту з маліньїту, 3 – I генерації з маліньїту (зразок 13/8-9), 4 – I генерації з маліньїту (зразок 86-5-2), 5 – II генерації з маліньїту (зразок 86-5-2), 6 – з нефелінових сієнітів.

Ці слюди, згідно з існуючою класифікацією (Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y., et all. 1998), можна назвати титанистими (до 6,3 мас. % TiO_2) флогопітами (рис. 4.23). Як видно з розрахованих формул (см. Додаток В5), алюміній практично повністю заповнює тетраедричні позиції (сума Si+Al наближається чи становить 4 або дещо перевищує останню цифру). Для флогопітів характерні підвищений вміст TiO_2, Al_2O_3, MgO (відповідно занижений FeO), низький Na_2O. Фтор не визначався. Залізистість флогопітів (Fe/(Fe+Mg)=Fe#) змінюється в інтервалі 0,2-0,3.

Загалом можна сказати, що флогопіти з дайкової породи є високотитанистими і помірноглиноземистими високотемпературними мінералами. Ці флогопіти відрізняються від основної маси слюд маліньїтів підвищеним вмістом TiO_2, MgO, Al_2O_3. Вміст FeO нижче, ніж у більшості слюд маліньїтів.

Слюди ксеноліту із маліньїту характеризуються високим вмістом MgO (21,7-23,6 мас. %) – це найвищі значення серед слюд, що представлені в цьому дослідженні, Fe# слюд ксеноліту становить 0,2. Вміст всіх інших оксидів у слюдах ксеноліту понижений чи низький (Додаток В6). На

класифікаційній діаграмі ці слюди потрапляють у поле тетраферіфлогопітів (рис. 4.23), хоча зворотна схема абсорбції в них спостерігається рідко.

Таблиця 4.4

Результати мікрозондові аналізів високозалізистих слюд (II генерації) з маліньїтів (зразок 86-5-2).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	36,06	33,16	34,63	36,60	34,34	36,16	36,06	34,23	35,45
TiO_2	0,80	1,07	2,31	1,84	2,45	1,64	1,91	1,42	1,73
Al_2O_3	13,92	15,79	13,07	12,67	12,63	15,16	15,34	12,57	13,26
FeO	23,35	27,94	27,56	29,26	32,95	28,42	27,07	32,88	30,61
MnO	1,85	1,53	3,63	1,55	1,60	0,91	1,37	1,66	1,87
MgO	10,0	4,84	4,60	1,37	1,80	3,12	2,45	2,39	2,84
CaO	0,0	1,59	0,0	3,56	0,00	0,0	0,80	0,0	0,0
BaO	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,0	0,40	0,0
Na_2O	0,0	0,20	0,0	1,06	0,28	1,68	3,23	0,02	0,49
K_2O	9,51	9,38	9,55	7,37	9,25	8,41	7,26	9,67	9,26
ZrO_2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05	0,0
F	0,0	0,0	0,15	0,21	0,21	0,0	0,0	0,21	0,0
Сума	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5
Розрахунок на 7 катіонів (Si+Al+Ti+Fe+Mn+Mg)									
Si	2,82	2,75	2,85	3,17	2,91	3,00	3,04	2,90	2,97
Ti	0,06	0,07	0,15	0,12	0,16	0,10	0,12	0,09	0,11
Al	1,28	1,54	1,26	1,30	1,26	1,48	1,53	1,26	1,31
Fe	1,53	1,93	1,93	2,12	2,33	1,97	1,90	2,32	2,14
Mn	0,12	0,10	0,26	0,11	0,12	0,06	0,10	0,12	0,13
Mg	1,17	0,60	0,56	0,18	0,23	0,39	0,31	0,30	0,35
Ca	0,0	0,14	0,0	0,33	0,0	0,06	0,07	0,0	0,0
Ba	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,02	0,00
Na	0,0	0,03	0,0	0,0	0,05	0,00	0,53	0,0	0,08
K	0,95	0,99	1,01	1,01	1,00	0,94	0,78	1,04	0,99
F	0,0	0,0	0,04	0,06	0,06	0,0	0,0	0,06	0,0
Fe/(Fe+Mg)	0,57	0,76	0,78	0,92	0,91	0,83	0,86	0,89	0,86

1 – включення в дрібному зеленому (егіриновому) піроксені; 2 – включення в гетценіті (зростки біотиту та нефеліну); 2 – включення в дрібному зеленому піроксені; 3 – в контакті з цеолітом (натролітом); 4, 5 – дрібні лусочки слюди в контакті з цеолітом (натролітом) (мікроміаролоподібний агрегат дрібнозернистих мінералів: стронціаніту, цеоліту, слюд, включених в гетценіті; 6 – дрібна слюда в основній масі; 7 – дрібна слюда серед натроліту, контактує з магнетитом; 8, 9 – дрібні лусочки слюди, включені в бурбанкіт або на контакті бурбанкіту з цеолітами.

Аналізи виконувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), в ІГМ СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін. 1, 2, 4, 6, 7, 9 – скан; 3, 5, 8 – мікрозонд.

Перераховано на 95,5%.

Слюди маліньїтів виявилися більш різноманітними. Для слюд як першої, так і другої генерації характерні варіації вмісту MgO та FeO в широкому інтервалі значень (табл. 4.4, см. Додаток В7; рис. 4.21 a, b), причому вміст FeO в слюдах II генерації завжди суттєво переважає над MgO (FeO/MgO=2,3-21,3). Для слюд I генерації переважання не таке велике для

зразка 86-5-2 (1,3-7,4) з діапазоном варіації Fe# від 0,4 до 0,8, а для більш магнезіального зразка, що містить ксеноліт, це відношення дорівнює 0,5-0,8 (Fe#=0,2-0,3), тобто магній переважає над залізом, а вміст MgO (17,3-21,6 мас. %) перевищує цей показник у флогопітах з дайкового габроїда.

Цікаво, що якщо в слюдах I генерації спостерігається досить чітка зворотна кореляція між MgO та FeO, як це характерно для більшості слюд інших порід, то в слюдах II генерації вона проявлена досить слабо (рис. 4.22 b), очевидно, через низький вміст MgO.

У слюдах I генерації, які розповсюджені в основній масі маліньїтів, спостерігається підвищений вміст TiO_2 (до 5 мас. %), FeO (рис. 4.21 b) та фтору (до 3,3 мас. %), занижений вміст Al_2O_3 (рис. 4.21c) та MgO (рис. 4.22). Серед різновидів I генерації проявляється низька глиноземистість (Al < 1,0 в формулі) і тільки більш крайньозалізисті різновиди II генерації значно збагачуються алюмінієм.

Ймовірно, наявність підвищеного титану (і, можливо, тривалентного заліза) в таких слюдах є причиною інтенсивного бурувато-червонуватого забарвлення. Ці хімічні особливості зумовлюють розташування слюд I генерації в полі тетраферианітів (рис. 4.23). Як видно з розрахованих формул, в цих слюдах кількість катіонів Al менше 1,0, тоді як Si – більше, або рідше близько 3,0. При цьому частіше сума Si+Al становить менше 4,0. Проте в таких слюдах не проявляється зворотна (тетраферифлогопітова) схема абсорбції, хоча такий ефект можна було б очікувати. Остання проявляється тільки в магнезіальних флогопітах з суттєво слюдистого ксеноліту в маліньїті (Додаток В6, ан.1-4). З цього можна зробити припущення, що дефіцит катіонів (Si + Al) в тетраедрах таких низькоглиноземистих слюд доповнюється переважно не Fe^{3+}, а Ti^{4+} (Коваленко Н.И. Кашаев А.А., Знаменский Е.Б., Журавлева Р. М. 1968). Подібний висновок було зроблено раніше для слюд з карбонатитів Чернігівського масиву (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965). Зазначимо, що такий же низький вміст

глинозему і високий кремнезему характерний і для слюд з нефелінових сієнітів, розглянутих нижче.

Для слюд II генерації характерні низькі та занижені значення TiO_2 (0,8-2,5 мас. %), MgO, F та підвищений, відносно слюд I генерації, вміст Al_2O_3 (12,6-15,9 мас. %) і 1,3-1,5 катіонів Al в формулі вони відповідають анітам (рис. 4.23).

Для слюд I генерації також характерний підвищений вміст MnO, в деяких аналізах зафіксований BaO (до 0,9 мас. %), останнє відмічалося нами у попередніх дослідженнях (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016).

Два хімічні аналізи монофракцій слюд (названі біотитами) з нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву (Додаток В6, ан. 9, 10), які запозичені із літературних джерел (Бутурлинов Н.В. 1979; Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965). Ці мінерали репрезентовані різновидами з високим вмістом заліза ($FeO+Fe_2O_3$=28,4-32,2 мас. %). Також для цих слюд характерний помірний вміст TiO_2 (1,5-2,5 мас. %) та підвищений MnO (3,4-3,6 мас. %). Усі інші показники в них є пониженими: MgO – 5,8-7,5 мас. %, Al_2O_3 – 6,7-7,8 мас. %, F – 0,2-0,4 мас. %, що є характерним для мінералів пізніх диференціатів лужних розплавів.

За особливостями хімічного складу слюди з нефелінових сієнітів дещо подібні до слюд I генерації маліньїтів та потраплять в поле тетраферіанітів (рис. 4.23). Але, за нашими спостереженнями під мікроскопом нефелінових сієнітів (ювітів), слюди з цих порід мають пряму схему абсорбції (як і слюди з маліньїтів). За високою залізистістю слюди нефелінових сієнітів подібні до слюд маліньїтів II генерації, проте, відрізняються від останніх низьким вмістом алюмінію та досить високим вмістом MnO. Результати останніх мікрозондовиих досліджень слюд з ювітів підтвердили ці висновки.

Згаданий вище біотит (опубліковано два хімічних аналізи) (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965; Бутурлинов Н.В. 1979). Цей мінерал тільки умовно можна назвати біотитом або анітом, позаяк, в ньому дуже

низький (як для такого мінералу) вміст Al_2O_3 (6,65 і 7,75%). В розрахованих на 7 катіонів кристалічних формулах однієї з цих слюд виявляється дефіцит суми катіонів (Si+Al<4) для заповнення тетраедрів, а в другій вона складає 3,99. Разом з тим ці слюди мають бурувато-червонувате забарвлення і пряму схему абсорбції ($N_g>N_p$), тобто тетраедри не повинні заповнюватися тривалентним залізом, за цими характеристиками ці слюди (проаналізовані класичним хімічним аналізом) виявилися схожими на такі, які виконані за допомогою мікрозондового аналізу. Подібні низькоглиноземисті, але більш магнезіальні слюди наявні в маліньїтах (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016). Однак на даний час залишаються не зовсім зрозумілими такі особливості хімізму цих слюд, як низький вміст алюмінію та відсутність зворотної схеми абсорбції. Можливо, як це зазначалось вище, дефіцит катіонів в тетраедрах таких подібних слюд компесується переважно Ti^{4+}, а не Fe^{3+}.

Ще одна цікава закономірність хімізму слюд: фтор характерний для більш магнезіальних різновидів. Він понижується (аж до повної відсутності) з підвищенням залізистості в тому числі в слюдах з ювітів. Імовірно, це пов’язано з пониженням температури, оскільки фтор не входить до складу високозалізистих анітів, які кристалізуються в мікроміаролах навіть разом з флюоритом (тобто коли система була насичена фтором). Крім того, можливо в процесі формування маліньїтів і ювітів з підвищенням залізистості системи має місце розподіл фтору між слюдами та флюїдом-розплавом, як це визначено експериментально для системи залізистий біотит – гранітний розплав (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. 2016).

4.5 Калієвий польовий шпат

Разом з фельдшпатоїдами й піроксенами є головним породоутворювальним мінералом маліньїтів та ювітів. Ці мінерали

утворюють матрицю (структурний рисунок) породи. Польові шпати маліньїтів представлені винятково калієвим типом, який в попередніх публікаціях називається ортоклазом або санідином (Бутурлинов Н. В. 1979; Елисеев Н. А., Кушев В. Г., Виноградов Д. П. 1965). Очевидно, польові шпати потребують додаткових рентгеноструктурних досліджень. Калішпати в маліньїтах наявні у вигляді крупних ксеноморфних оптично гомогенних зерен із численними пойкілітовими вкрапленнями нефеліну та усіх інших мінералів. За даними мікрозондових аналізів, вони представлені майже чистим калієвим типом з невеликим вмістом BaO (в одному аналізі 5,6 %) і Na_2O. Проте в них завжди фіксується $FeO_{заг}$. (до 1,1 %), але його значно менше, ніж у нефеліні. Імовірно, що в мікроміаролах калішпат, як і нефелін, має менше заліза, ніж в основній масі породи (з пойкілітовими вкрапленнями нефеліну). Власне, суттєво калієвий склад польового шпату та наявність слюд визначають належність маліньїтів та ювітів до Na-K-серії.

4.6 Акцесорні мінерали.

4.6.1 Кальцієвий ринкіт (гетценіт)

Кальцієвий ринкіт (гетценіт), його також називали попередні дослідники Ca-ринколітом, є досить поширеним (3-5%) другорядним мінералом маліньїтів.

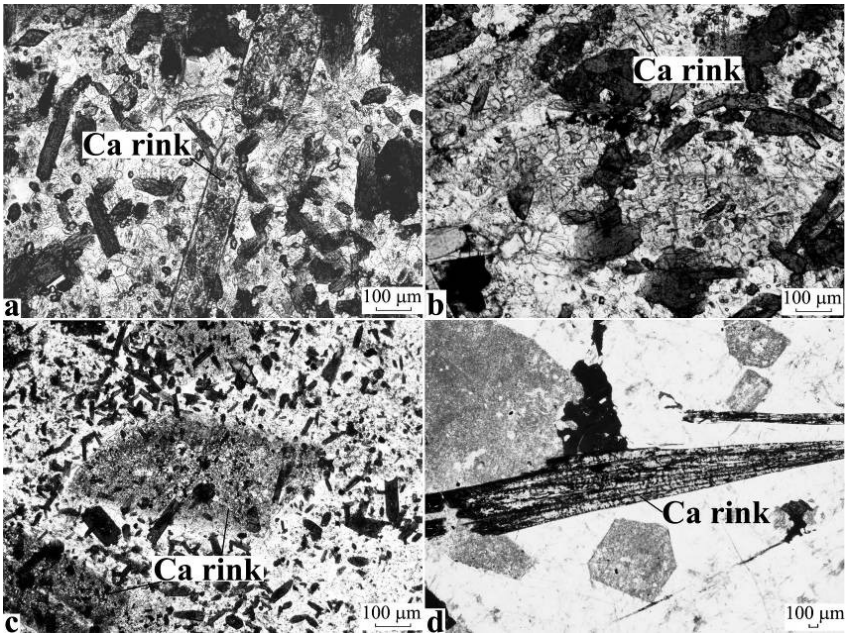

Рис. 4.24. Кальцієвий ринкіт (Ca rink) у маліньїті (a-c) та нефеліновому сієніті (d).

Найчастіше спостерігаються його порівняно крупні (до 2-3 мм) видовжено-таблитчасті кристали з численними дрібними пойкілітовими включеннями нефеліну, клінопіроксену, рідше флогопіту (рис. 4.24). Часто чітко проявляється зональність і аномальне інтерференційне забарвлення в жовтих і синюватих відтінках (подібних до таких, наприклад, в цоїзиті). В шліфах мінерал майже безбарвний або слабо рожевуватий, жовтуватий чи зональний – з буровато-жовтою зовнішньою оболонкою (рис. 4.24 c). Він має досить неоднорідний хімічний склад (табл. 4.24), головними оксидами є SiO_2, CaO, Na_2O і TiO_2, а також F (останній в наших аналізах не визначався). Ca-ринкіт, а також споріднений з ним Ca-ринколіт в деяких лужних масивах (наприклад, Хібінському) є одним з концентраторів REE і Nb (які теж не визначалися в наших аналізах). Проте раніше опубліковані (Вальтер А.А.,

Еременко Г.К., Стремовский А.М. 1963; Елисеев Н.А., Куншев В.Г., Виноградов Д.П. 1965) хімічні аналізи гетценіту (ринкіту) з нефелінових сієнітів (а не з маліньїтів) показують порівняно низький вміст в цьому мінералі REE_2O_3 (1,7-2,4%) і Nb_2O_5 (0,6-0,9%), що набагато нижче, ніж в подібному мінералі (Ca-ринколіті) з Хібін (Костылева-Лобунцова Е.Е., Боруцкий Б.С., Соколова М.Н., и др. 1978).

Таблиця 4.5

Мікрозондові аналізи та мінальний склад кальцієвого ринкіту з маліньїту.

№ пп	1	2	3	4	5	6	7
№ зам	31	34	15	19	18	49	
SiO_2	35,46	36,04	39,01	37,95	28,02	31,26	32,14
TiO_2	10,73	11,43	9,25	10,6	7,92	2,8	9,16
Al_2O_3	0,4	0,29	0	0,11	0,83	15,63	1,5
FeO	1,35	0,45	0,68	0,69	3,24	0,77	0,78
MnO	0,28	0,41	0,84	0,76	0,19	0,06	0,6
MgO	0	0,02	0,13	0	0,17	0	0,16
CaO	41,05	43,55	41,5	41,8	55,82	35,47	34,2
Na_2O	9,45	7,71	8,34	7,86	3,39	10,18	6,36
K_2O	1,11	0,04	0,18	0,23	0,42	3,8	0,24
Cr_2O_3	0,18	0,05	0,09	0	0	0,02	0
Сума	100,01	99,99	100,02	100	100	99,99	99,74*
Кількість катіонів у формулі в розрахунку на 4 Si							
Si	4	4	4	4	4	4	4
Ti	0,91	0,95	0,71	0,84	0,85	0,27	0,86
Al	0,05	0,04	0	0,01	0,14	2,36	0,14
Ca	4,96	5,18	4,56	4,71	8,54	4,86	4,84
Na	2,07	1,65	1,66	1,66	0,94	2,54	1,53
K	0,16	0,01	0,02	0,03	0,08	0,62	0,04

Примітка: * – в суму входять також (%): Zr_2O_3 2,90, TR_2O_3 2,42, Nb_2O_5 0,90, Ta_2O_5 0,01, SrO 3,80, F 6,3, ThO_2 0,12, H_2O^+ 0,80.
1, 2 – середина зерна, майже ідеально розрахувалися на формулу Ca-ринколіта з Хібін $NaCa_4(Ca_{1,2}Na_{0,8})Ti[Si_2O_7]_2[F,OH,O]_4$ [11]; 3-4 – край зерна, задовільно розрахувалися на цю формулу; 5 – середина зерна, з надто високим вмістом CaO, можливо, захоплений пучком мікрозонду флюорит, або висококальцієвий різновид ринкіту (частина кристалу); 6 – середина зерна, з низьким вмістом титану та високим алюмінію (можливо захоплений пучком мікрозонду нефелін або КПШ), 7 – хімічний аналіз Ca ринколіту (ринкіту) з незміненого сієніту Покрово-Киріївського масиву.

Із шести аналізів мінералу чотири розрахувалися катіонним методом (на 4Si) задовільно на ідеалізовану (середню) формулу кальцієвого ринкіту з Хібін (Костылева-Лобунцова Е.Е., Боруцкий Б.С., Соколова М.Н., и др. 1978).–$NaCa_4(Ca_{1,2}Na_{0,8})Ti(Si_2O_7)_2(F,OH,O)_4$. При цьому у двох з них (табл.

4.5, ан. 1, 2) близько 5 (4,96 і 5,18) катіонів Ca, приблизно 2 (2,07 і 1,65) катіони Na, а Ti наближається до 1 (0,95-0,91). В двох інших аналізах кількість катіонів Ca становить 4,56 і 4,71, Na – 1,66 і 1,66 та дещо менше Ti – 0,71 і 0,84. Подібні кристалохімічні формули в розрахунку на 2Si було опубліковано раніше (Костылева-Лобунцова Е.Е., Боруцкий Б.С., Соколова М.Н., и др. 1978). в трьох хімічних аналізах з подібних мінералів (названих Ca-ринколітами) з нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву. В той же час в одному з наших аналізів виявився надто високий вміст CaO (55,8%, що відповідає 8,54 ф.о. в розрахунку на 4Si) за пониженого Na_2O (3,39%, що відповідає 0,94 ф.о.). Можливо, в цьому випадку пучком зонду було захоплено флюорит, який часто утворює включення в Ca-ринкіті. Проте не виключається, що це може бути висококальцієвий ринкіт, як центральна частина кристалу цього мінералу.

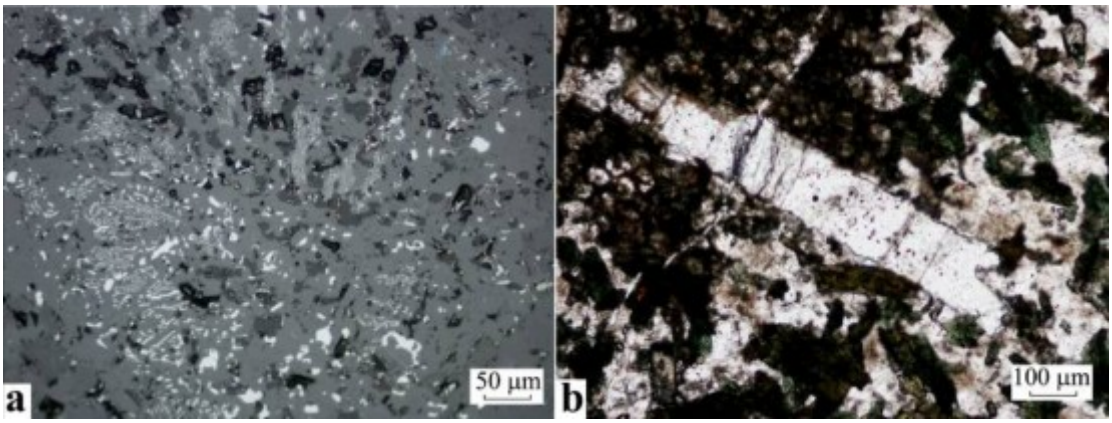

Рис. 4.25. a – ксеноморфний титаномагнетит в агрегаті флогопіту з ксеноліту (відбите світло), b – велике видовжене зерно апатиту в маліньїті (наскрізне світло).

Апатит присутній в маліньїтах та ювітах у вигляді ідіоморфних до голчастих мікрокристаликів, які є включеннями в КПШ, клінопіроксені, сфені, рідше – в інших мінералах. В породі трапляються поодинокі крупні видовжені (більше 1 мм) зерна апатиту (рис. 4.25 b). Нормативний вміст апатиту в маліньїтах становить близько 0,5%. Мінерал характеризується підвищеним та високим вмістом стронцію (до 20% SrO) (В. В. Шаригін, С. Г. Кривдік 2017).

Флюорит фіксується як поодинокі безбарвні зерна неправильної форми розміром до 0,4 мм, частіше набагато меншого розміру, що

концентруються у ксенолітах (рис. 4.10 d). Частіше флюорит спостерігається в ювітах, тоді як в маліньїтах (разом з ксенолітами) цього мінералу доволі мало. Проте наявність флюориту в нефелінових породах є важливою у мінерагенічному аспекті. Разом з гетценітом, флюорит є головним мінералом-концентратором фтору. Є підстави вважати, що Покрово-Киріївське родовище генетично пов'язано з лужними породами.

Sr-фторапатит – акцесорний мінерал маліньїтів, проте його дрібні включення в інших мінералах трапляються досить часто. Інколи він утворює крупні (до 300 μm) кристали. Вміст SrO в мінералі варіює в межах 14-21%, а TR_2O_3 досягає 3,1%. Інколи спостерігається зростання Sr-фторапатиту з фторапатитом. При цьому у фторапатиті дещо менше TR_2O_3 (1,4-1,6%), ніж у Sr-фторапатиті. Високі концентрації SrO наближають його до флюоркафіту.Проте лише детальні структурні дані дозволять визначити, до якого саме мінерального виду супергрупи апатиту відноситься цей високостронцієвий мінерал із маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., та ін. 2016)

Стронціаніт, ймовірно, головний мінерал Sr у маліньїтах. Зазвичай спостерігається в мікроміаролових включеннях разом з іншими більш низькотемпературними мінералами (бурбанкіт, цеоліти, флюорит). В стронціаніті завжди фіксується значна домішка CaO – від 2 до 10%, тобто мінерал належить до кальціостронціаніту.

Бурбанкіт-(Sr) як і стронціаніт – характерний мінерал мікроміаролових виділень (як правило, вони спостерігаються в гетценіті). Вміст SrO становить 28-40%, Na_2O 4,3-14%, а TR_2O_3 від 7 до 20% (в останніх можливі включення рідкісноземельних силікатів типу бритоліту). Характерний низький вміст BaO – 0,04-0,7%.

Бастнезит-(Ce) і **бастнезит-(La)** трапляються досить рідко як мінерали мікроміарол. В одному випадку було зафіксовано різновид з перевагою La над Ce (37 La_2O_3 і 19 Ce_2O_3), в іншому – навпаки (32 Ce_2O_3 і 21 La_2O_3).

Фторбритоліт-(Ce) – також рідкісний мінерал. Зафіксовано одне мікроміаролове виділення в нефелін-калішпатовій основній масі маліньїту, а друге – дещо крупніше (8x4 μm) в асоціації з фторапатитом. Мінерал має типові для церієвого бритоліту особливості (Ce>La>Nd, Y не зафіксовано), вміст (%) SiO_2 – 22 і 24; P_2O_5 – 0 і 1,85; ThO – 0,23 і 0,70, відповідно, F – 1,56-1,58%.

Ніоботитанати і **ніобати**. Серед них виявлено три мінерали: два з них Ti-титаноніобати групи ешиніту і один – з супергрупи пірохлору. Ti-ніоботитанати спостерігаються як дрібні розеткоподібні утворення в мікроміаролах в асоціації з цеолітом, флюоритом, або ж як включення в катаплеїті, а пірохлоровий мінерал – як включення в пірофаніті. Очевидно, можна виділити два TR-ніоботитанати: 1) з високим вмістом (%) TiO_2 (до 54), низьким Nb_2O_5 (2-6) і TR_2O_3 (5-15), помірним CaO (5-13) і високим Na_2O (1,6-6,40); 2) з високим вмістом (%) TR_2O_3 (до 28), низьким (порівняно з першим) TiO_2 (30-31), помірним Nb_2O_5 (9) і відсутністю Na_2O. Крім того, в другому різновиді виявлено підвищений (найвищий порівняно з іншими мінералами міліньїтів) вміст Y_2O_3 (1,5-3) і ThO_2 (2,8-3,7). Як зазначалося вище, TR-ніоботитанат асоціює (як включення) з катаплеїтом (можливо тому в ніоботитанаті фіксується 1,5-2,5% ZrO_2). Включення ніобату (62% Nb_2O_5 і 1,0% Ta_2O_5) в пірофаніті дуже дрібні (30x40 μm_ і попередньо діагностується як оксипірохлор. Загалом же проаналізовані мінерали ніобію в маліньїтах дуже дрібні і їхня ідентифікація затруднена.

Мінерали Zr трапляються в маліньїтах дуже рідко і мають дрібні розміри, хоча вміст Zr в породі досить значний (1269 ppm). Очевидно переважна частина Zr ізоморфно входить до складу гетценіту і титаніту.

Виявлено усього лише два власних мінерали Zr – катаплеїт і циркон. Якщо катаплеїт можна вважати очікуваним мінералом маліньїтів, як порід перенасичених лугами (агпаїтових), то щодо циркону складається враження, ніби цей мінерал є вторинним і утворює мікроскопічні включення в гетценіті та інших мінералах, або зростки найдрібніших кристаликів.Можна також

припустити, що циркон міг кристалізуватися на ранніх етапах формування маліньїтів, але став нестабільним внаслідок підвищення лужності розплаву.

Катаплеїт загалом добре розраховується на кристалохімічну формулу, головними його складовими оксидами є (%) SiO_2 (40-45), ZrO_2 (29-30), Na_2O (9-10), CaO (1,5-5,30), а також підвищений Nb_2O_5 (1,3-1,40).

Висновки

Враховуючи напрям досліджень, для детального розгляду приймалися лише породоутворювальні і акцессорні мінерали маліньїтів та ювітів. Так, було зроблено декілька важливих висновків щодо особливостей цих мінералів в лужниж породах Покрово-Киріївського масиву. В маліньїті визначено два головних типи зональних кристалів піроксенів : в центрі істотно діопсидового складу з підвищеним вмістом TiO_2 і Al_2O_3, по краях – егірин-діопсидового складу та дрібні мікролітові – егірин-діопсидового складу. В той же час в ювіті також є зональні піроксени більш залізисті, ніж в маліньїті, в основній масі переважають суттєво егіринові піроксени, або акміти.

Вперше проаналізовані амфіболи цих порід. Амфіболи рихтеритового складу, які характерні для досить рідкісних ксенолітів флогопітового складу та лужної серії (рибекит-арфведсонітового складу) в основній масі маліньїту. Цікавою особливістю цих амфіболів є високий вміст калію.

Не менш цікавими виявились слюди маліньїтів та ювітів. Мікрозондові аналізи виявили кілька типів слюд. Три з них головні, у кристалохімічних формулах яких кількість катіонних сумм Al + Si менше 1 і на діаграмі більшість цих слюд потрапляють у поле тетраферианітів. Однак в результаті петрографічних досліджень виявилось, що слюди мають пряму схему абсорбції, і лише в одному з ксенолітів проаналізовано найбільш магнезіальні флогопіти, в яких проявляється зворотня (тетраферифлогопітова) схема абсорбції. В той же час слюди з ювітів виявилися більш залізистими, ніж в

маліньїтах. Вони різко відрізняються від слюд маліньїтів підвищеним вмістом мангану до 5%. Склад цих слюд підкреслює дискретність між маліньїтами і ювітами. Крім того, в маліньїтах проаналізовано пізні залізисті слюди, які виділяються в міаролоподібних включеннях. На відміну від слюд мальньїтів і ювітів ці високозалізисті слюди не містять фтору.

В роботі вперше наведено результати мікрозондових досліджень фельдшпатоїдів з маліньїтів та ювітів. Вперше виявлено содаліт в цих породах, а також вперше проаналізовано два типи канкриніту. Однією з найбільш цікавих виявлась особливість нефеліну. Окрім його підвищеної калієвості спостерігається підвищений або високий вміст заліза. За даними мікрозондового аналізу вміст заліза сягає близько 4% (3,6% FeO). Було показано, що нефелін має зональну будову, а вміст заліза в ньому збільшується від центру до периферії зерен.

Цікавими виявились результати досліджень магнетиту з маліньїтів. Ці мінерали виявились з одного боку високотитанистими та одночасно високомангановіми. Однак структур розпаду твердих розчинів у таких магнетитах не виявлено, що пояснюється нами швидкістю кристалізації в гіпабасальних умовах.

Частково ввійшли в роботу результати досліджень акцесорних мінералів, результати, яких було опубліковано (Шаригін В.В., Кривдік С.Г. 2017). Окрім згаданого пірофаніту виявлено і проаналізовано такі мінерали як високостронцієвий (9-5% SrO) бритоліт, катаплеїт, пірохлор, стронціаніт і флюорит, детально досліджено гетценіт, бурбанкіт та ін.

РОЗДІЛ 5
ПЕТРОХІМІЯ

Окрім власне агпаїтних порід, майже всі породи, що складають Покрово-Киріївський масив, є сублужними або лужними.

Таблиця 5.1

Таблиця 2. Хімічний склад маліньїтів (1-9) та нефелінового сієніта (10).

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	47,09	47,4	48,08	47,61	47,46	47,46	47,41	46,71	45,98	49,86
TiO_2	2,76	2,18	2,8	2,19	2,35	2,08	2,41	2,46	2,91	0,74
Al_2O_3	16,85	18,11	16,8	17,44	16,27	17,15	17,03	16,79	16,68	20,58
Fe_2O_3	5,53	5,35	5,88	–	6,24	5,26	6,17	6,04	6,01	–
FeO	3,5	3,09	2,63	8,25	3,15	3,29	3,15	3,58	3,58	5,58
MnO	0,32	0,26	0,25	0,31	0,32	0,37	0,21	0,32	0,34	0,29
MgO	2,89	2,4	1,82	1,68	2,46	2,33	2,33	2,48	2,21	0,55
CaO	5,89	5,07	5,26	5,02	5,61	5,64	5,61	5,96	6,05	2,31
Na_2O	6,33	7,43	8,96	7,6	7,11	7,56	7,67	7,78	7,64	7,04
K_2O	6,49	6,26	6,33	6,81	6,43	6,75	6,7	6,26	6,32	9,84
P_2O_5	–	0,27	–	0,25	0,28	0,19	0,26	0,24	0,33	0,07
BaO	0	0,32	0	–	–	–	–	–	–	–
S	–	0,22	–	0,07	0,11	0,06	0,06	0,03	0,02	0,03
CO_2	–	0,21	–	0,07	–	–	–	–	–	0,22
H_2O^-	0,35	0	0,14	0	0,03	0,06	0,12	0,15	0,21	0
В.п.п.	2,7	1,29	1,44	1,7	1,91	1,47	1,19	1,36	1,27	2,5
Сума	100,7	99,86	100,39	99,00	99,73	99,67	100,32	100,16	99,55	99,61
Na_2O+K_2O	12,82	13,69	15,29	14,41	13,54	14,31	14,37	14,04	13,96	16,88
Na_2O/K_2O	0,98	1,19	1,42	1,12	1,11	1,12	1,14	1,24	1,21	0,72
F	0,76	0,78	0,82	0,83	0,79	0,79	0,80	0,80	0,81	0,91
К агп.	1,13	1,12	1,34	1,22	1,23	1,23	1,25	1,23	1,24	1,23

Примітки: – компонент не визначався. $F = Fe_2O_3+FeO/(Fe_2O_3+FeO+MgO)$.

1 – маліньїт, середній склад [3], 2 – маліньїт [9], 3 – маліньїт [7]. Маліньїти, зразки: 4 – 86-5/1, 5 – 86-5, 6 – 86-5/2, 7 – 88-1, 8 – 88-1/1, 9 – 88-1/2, 10 – нефеліновий сієніт, зразок 504-84.

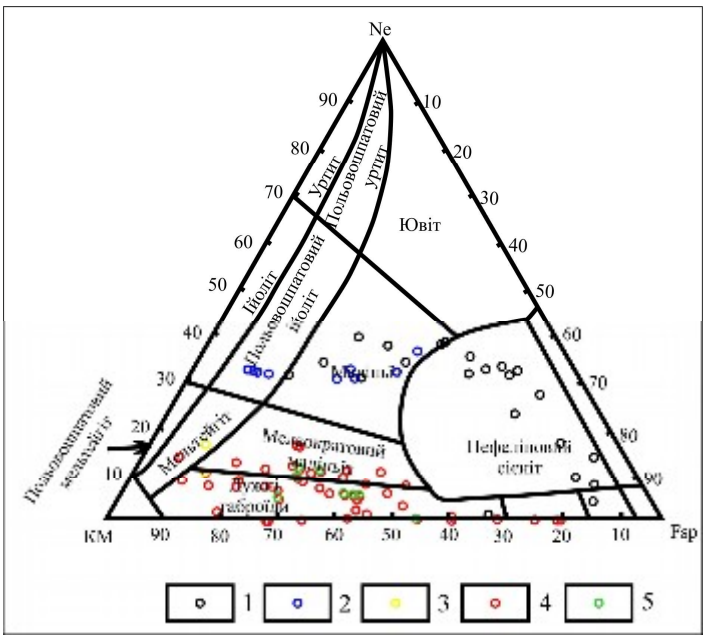

Рис. 5.1. Діаграма мінералогічного складу порід Покрово-Киріївського масиву (за даними авторських аналізів): 1 – ювіт; 2 – маліньїт; 3 – породи з дайок (зразок 325-86); 4 – породи з дайок; 5 – піроксеніт.

Так, згідно з діаграмою мінерального складу (рис. 5.1) і за вмістом головних петрогенних оксидів (табл. 5.1, см. Додаток Б.1) маліньїти та ювіти, що досліджуються, належать до групи основних порід (SiO_2 46-48%) лужного ряду і частково (до 52%) до польовошпатових ійолітів (власне ювіти в літературі визначаються як польовошпатові ійоліти). Ювітіи на цих діаграмах розташовуються в полі нефелінових сієнітів з сумою Na_2O та K_2O від 12,8 до 15,3%. Високий вміст лугів зумовлений такими головними породоутворювальними салічними мінералами як калішпат, нефелін, содаліт, а також лужними клінопіроксенами, якусь частку додають і другорядні мінерали: флогопіт, амфіболи та Са-ринколіт. В маліньїті частіше спостерігається незначне переважання натрію над калієм, хоча в середньому складі цих порід за даними (*Бутурлинов Н.В.* 1979)калій дещо переважає над натрієм (табл. 5.1, см. Додаток Б.1).

Переважна більшість ювітів за хімічним складом також належить до групи основних порід (SiO_2 – 47,6-51,4, в середньому 49,6%) і тільки в поодиноких аналізах вміст SiO_2 збільшується до 52,7% (табл. 5.1, см. Додаток Б.1, рис. 3.1) Від маліньїтів ювіти відрізняються вищим вмістом калішпату, а також значно нижчим вмістом несумісних елементів- домішок та їх

мінералів. На діаграмі SiO_2 – (Na_2O+K_2O) (TAS) (рис. ***3.1***) маліньїти та ювіти розташовуються в полі основних (за вмістом кремнезему (50%)) лужних порід, що власне є характерним для такого типу порід.

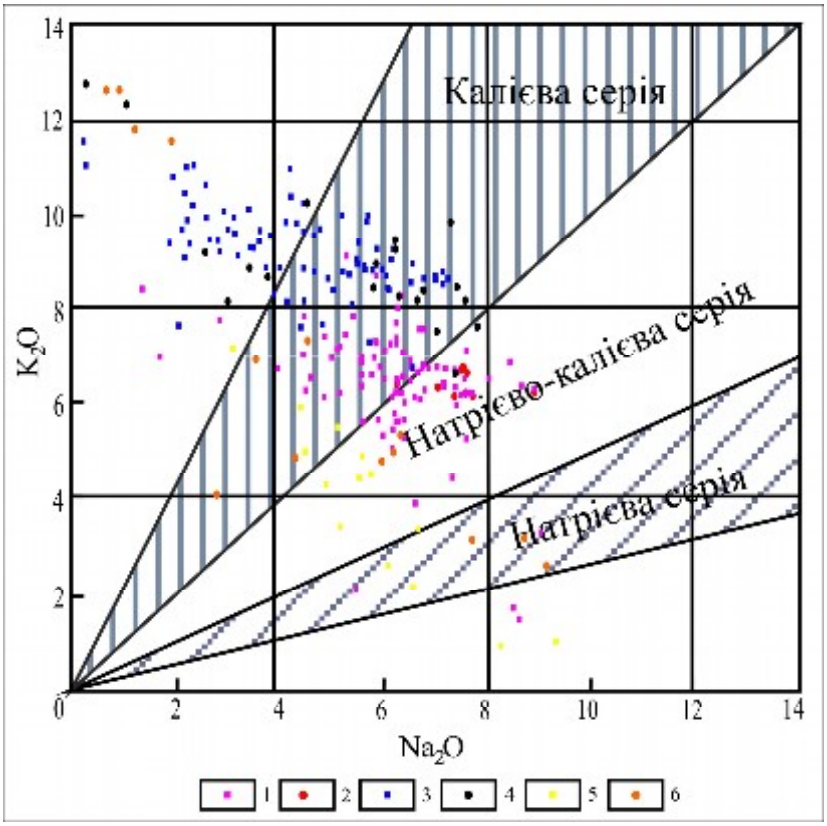

Рис. 3.2. Діаграма співвідношення вмісту Na_2O і K_2O в лужних породах Покрово-Киріївського масиву: 1 – хімічний склад маліньїтів згідно з літературними даними; 2 – хімічний склад маліньїту за даними автора; 3 – хімічний склад ювітів згідно з літературними даними; 4 – хімічний склад ювітів за даними автора; 5 – хімічний склад фонолітоподібних порід згідно з літературними даними; 6 – хімічний склад епі- та псевдолейцитових порід згідно з літературними даними.

На діаграмі (рис. 3.2.) Na_2O – K_2O досліджувані породи знаходяться в межах натрій-калієвої та калієвої серій, остання характерна для більшості ювітів.

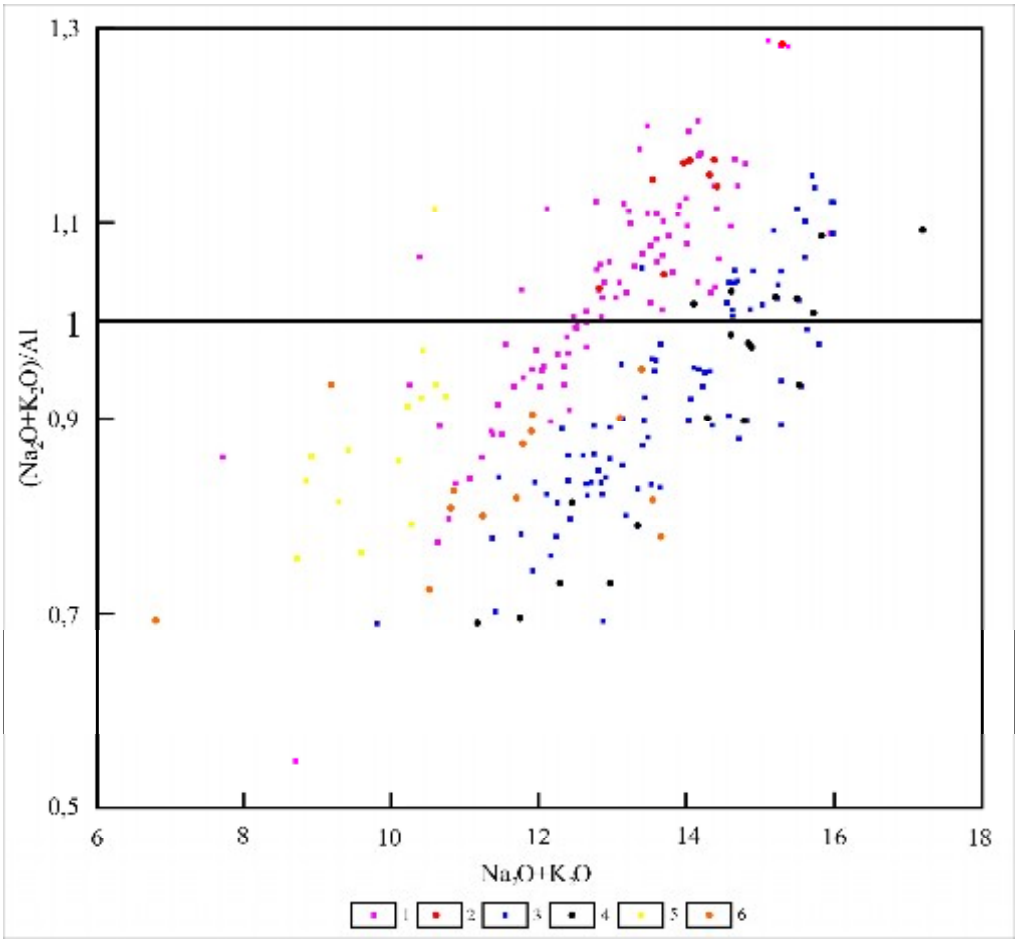

Рис.3.3. Діаграма агпаїтності лужних порід Покрово-Киріївського масиву: 1 – хімічний склад маліньїтів згідно з літературними даними; 2 – хімічний склад маліньїту за даними автора; 3 – хімічний склад ювітів згідно з літературними даними; 4 – хімічний склад ювітів за даними автора; 5 – хімічний склад фонолітоподібних порід згідно з літературними даними; 6 – хімічний склад епі- та псевдолейцитових порід згідно з літературними даними.

Незмінені (свіжі) породи маліньїти та ювіти, як правило, різною мірою перенасичені лугами з коефіцієнтом агпаїтності до 1,3. (рис. 3.3.) За цим коефіцієнтом та особливостями хімізму мінералів вони належать до фельдшпатоїдних агпаїтових сієнітів. Як маліньїти, так і ювіти мають типові пойкілітові структури (включення нефеліну в інших мінералах) та подібні до рисчоритів Хібінського масиву (деякі дослідники, наприклад, В.С. Мельников, називали маліньїти Покрово-Киріївського масиву рисчоритами). Ці породи подібні і за характером акцесорної мінералізації (Na-бурбанкіт, гетценіт, високостронцієвий апатит тощо.) В процесі вторинних змін (заміщення нефеліну мусковітом та/або цеолітами) в породах знижується коефіцієнт агпаїтності, зменшується вміст натрію і зростає вміст К.

За вмістом кремнезему та лугів ювіти Покрово-Киріївського масиву належать до лужного ряду (Na_2O+K_2O 12,3-17,2) (табл. 5.1, см. Додаток Б.1). Коефіцієнт агпаїтності ((Na+K)/Al) свіжих зразків ювітів більший від одиниці, сягає в окремих аналізах 1,1. В змінених (шпреутштейнізованих) ювітах він понижується до 0,70-0,80. При цьому в цих породах відбувається пониження вмісту натрію та підвищення калію. Варіації вмісту сумарного заліза та MgO в свіжих й частково змінених ювітах є незначними (4,4-7,7 та 0,3-1,9 мас. % відповідно). Тобто, ці породи характеризуються загалом невеликою і приблизно сталою кількістю фемічних мінералів (піроксену та біотиту).

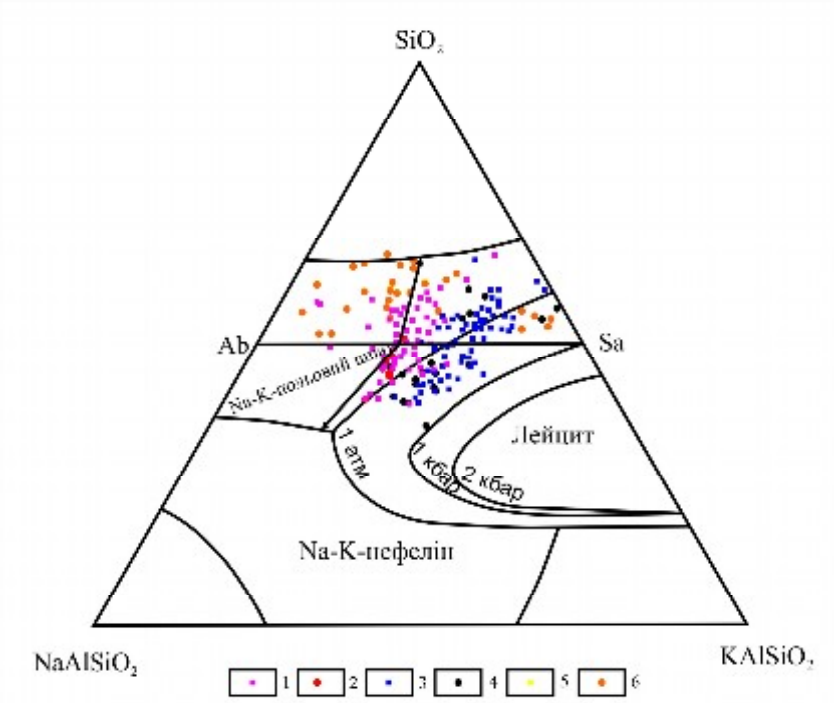

Рис.3.4. Діаграма $NaAlSiO_2$ – $KalSiO_2$ – SiO_2 в лужних породах Покрово-Киріївського масиву: 1 – хімічний склад маліньїтів згідно з літературними даними; 2 – хімічний склад маліньїту за даними автора; 3 – хімічний склад ювітів згідно з літературними даними; 4 – хімічний склад ювітів за даними автора; 5 – хімічний склад фонолітоподібних порід згідно з літературними даними; 6 – хімічний склад епі- та псевдолейцитових порід згідно з літературними даними.

Найбільш інформативною виявилася діаграма нефелін – кальсиліт – кремнезем (рис. 3.4.). З цієї діаграми, а також з таблиці результатів хімічних аналізів порід (табл. 5.1, см. Додаток Б.1) видно, що деяка частина маліньїтів та переважна кількість ювітів є лейцитнормативними породами, а за умов тиску 1атм – 1 кбар з розплавів такого складу може кристалізуватись лейцит.

Вочевидь, згадувані в літературі епі- та псевдолейцитові породи Покрово-Киріївського масиву формувалися за таких умов (приповерхневі гіпабісальні дайки або безпосередньо на поверхні землі як ефузиви). Звичайно епі- та псевдолейцитові породи мають низький вміст натрію і високий калію, що пояснюється вторинними змінами. На жаль, ці породи нами не досліджувались через брак репрезентативних зразків.

Фемічні мінерали маліньїтів виявилися, як того можна було б очікувати, значно менш залізистими (а піроксени менш лужними) порівняно з однойменними мінералами (піроксени, слюди) більш лейкократових нефелінових сієнітів та ювітів, з яких було проаналізовано і опубліковано всього кілька аналізів цих мінералів (піроксени, біотити). Результати наших досліджень мінералів цих порід наводилися вище.

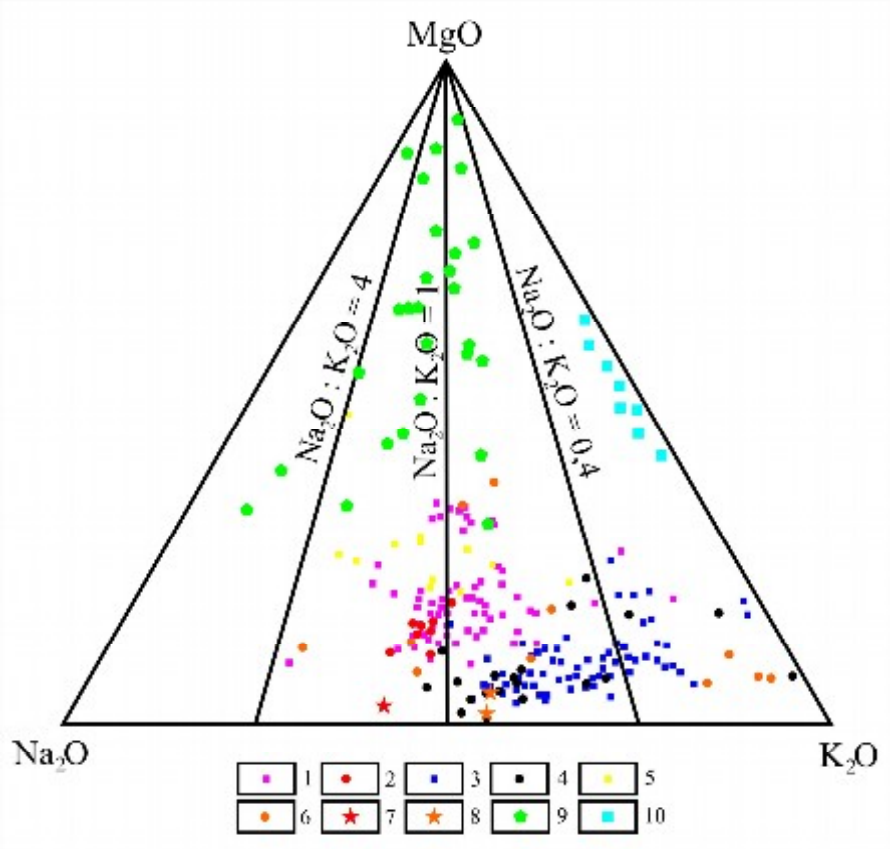

Рис. 3.5. Положення порід масиву на діаграмі Mg-Na-K: 1 –маліньїти згідно з літературними даними; 2 –маліньїти; 3 – ювіти згідно з літературними даними; 4 – ювіти за даними автора; 5 – фонолітоподібні породи згідно з літературними даними; 6 – епі- та псевдолейцитові породи згідно з літературними даними;7 – звичайні нефелінові фоноліти; 8 – лейцитові фоноліти (Італія); 9 – базальтоїди; 10 – лампроїти.

Відсутність або незначна кількість хімічних аналізів мінералів маліньїтів та ювітів в публікаціях попередніх дослідників зумовлена, безперечно, складним їх проростанням (пойкілітові структури).

Згідно з аналізом діаграми Na_2O – K_2O – MgO (рис. 3.5), лужні породи Покрово-Киріївського масиву більше подібні до звичайних фонолітів, ніж до лампроїтів. Також видно, що ювіти мають більший вміст калію, ніж маліньїти, що все ж таки наближує їх до поля лампроїтів.

Як відомо з результатів попередніх дослідників (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965) та наших спостережень в шліфах, у більш лейкократових нефелінових сієнітах та ювітах структури порід стають крупнозернистими до пегматоїдних.

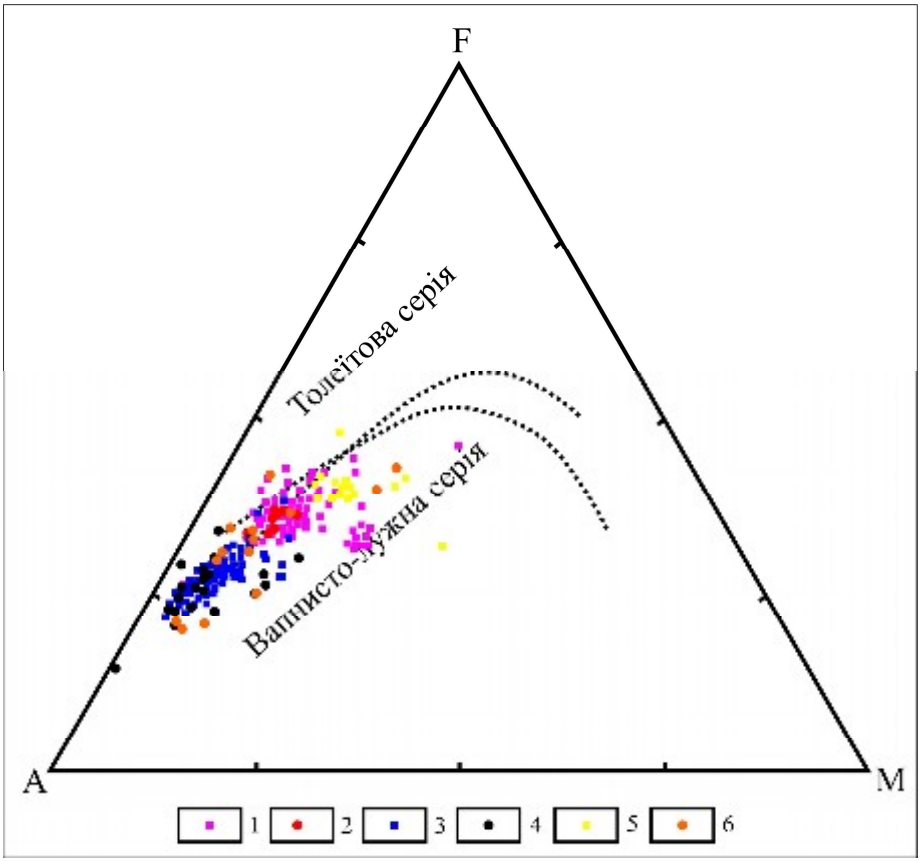

Рис. 3.6. Діаграма АФМ лужних порід Покрово-Киріївського масиву: 1 – хімічний склад маліньїтів згідно з літературними даними; 2 – хімічний склад маліньїту за даними автора; 3 – хімічний склад ювітів згідно з літературними даними; 4 – хімічний склад ювітів за даними автора; 5 – хімічний склад фонолітоподібних порід згідно з літературними даними; 6 – хімічний склад епі- та псевдолейцитових порід згідно з літературними даними.

При цьому значно збільшується розмір зерен нефеліну, поодинокі ідіоморфні виділення якого знаходяться в оточенні калішпату. Чистими

стосовно включень нефеліну стають зерна піроксенів (суттєво егіринового складу), біотиту та Са-ринкіту, що дає можливість виділяти мономінеральні фракції цих мінералів.

Як допоміжну наведено діаграму AFM, (рис. 3.6) на якій видно, що майже всі ефузивні та інтрузивні породи Покрово-Киріївського масиву, за винятком деяких вулканітів, розташовуються нижче ліній розмежування між толеїтовою і вапнисто-лужною серіями. Разом з наведеними вище результатами петрографічних досліджень, це свідчить про належність серії порід Покрово-Киріївського масиву до лужних і сублужних рядів.

Основна маса маліньїту характеризується складними проростаннями мінералів і, передусім, пойкілітовими включеннями нефеліну в калішпаті, флогопіті, амфіболі, Са-ринкіті і піроксені. Однойменні мінерали (амфіболи і флогопіт) ксеноліту і вміщувального маліньїту досить відмінні за хімізмом. Зрештою, всі мінерали маліньїтів (за винятком поодиноких) проаналізовані вперше. Практично новими для України виявились амфіболи з підвищеним або високим вмістом калію – магнезіорихтерити та магнезіально-залізисті різновиди рихтерит-рибекіт-арфведсонітової серії.

Вміст TiO_2 в маліньїтах середній для порід основної групи (2,08-2,91%). Як зазначалось раніше, титан в породах зумовлений насамперед наявносттю сфену. Ще один носій титану в породах – гетценіт (до 11,5% TiO_2), але зважаючи на невеликий вміст цього мінералу – до 5%, внесок його значно менший.

Залізистість маліньїтів становить 0,76-0,83%, є досить високою для основних порід. Це пов’язано з тим, що головним фемічним мінералом маліньїтів є клінопіроксен, в якому спостерігається суттєва перевага заліза над магнієм. Вміст CaO становить 5-6%. Головним носіями цього оксиду є клінопіроксен та сфен, але сфен в породах не перевищує 10%, а в клінопіроксені відсоток CaO не більше 20%. Вміст P_2O_5 в маліньїтах не перевищує 0,33%, що відповідає 0,6-0,7% нормативного апатиту в породах.

За результатами мікрозондових досліджень головні мінерали ксеноліту в маліньїті представлені флогопітом та рихтеритом Власне цей ксеноліт заміщений рихтерит-флогопітовим дрібнозернистим агрегатом і має зональну будову (в центрі переважає рихтерит, а головну і периферійну частину ксеноліту складено, головним чином, флогопітом). Виходячи з високомагнезіального складу рихтеритів і флогопітів з цього перетвореного ксеноліту, наявності в ньому у незначній кількості хромистого титаномагнетиту та загалом низької титанистості флогопіту і рихтериту (і породи в цілому), можна припустити, що первинний склад цього ксеноліту відповідав перидотиту, очевидно, сублужного ряду, а не габро або піроксенітам, які утворюють окремі інтрузії в Покрово-Киріївському масиві. В той же час перидотити мають обмежене поширення.

Крім того, в масиві описано так звані еруптивні брекчії або кімберлітоподібні породи з уламками (ксенолітами) лужних порід та перидотитів і дунітів з магнезіальними олівінами (Гоншакова В.И. и др. 1973). Можливо, перетворений ксеноліт в маліньїті, мінерали якого досліджувалися нами, відповідав за первинним складом таким брекчіям або уламкам з них.

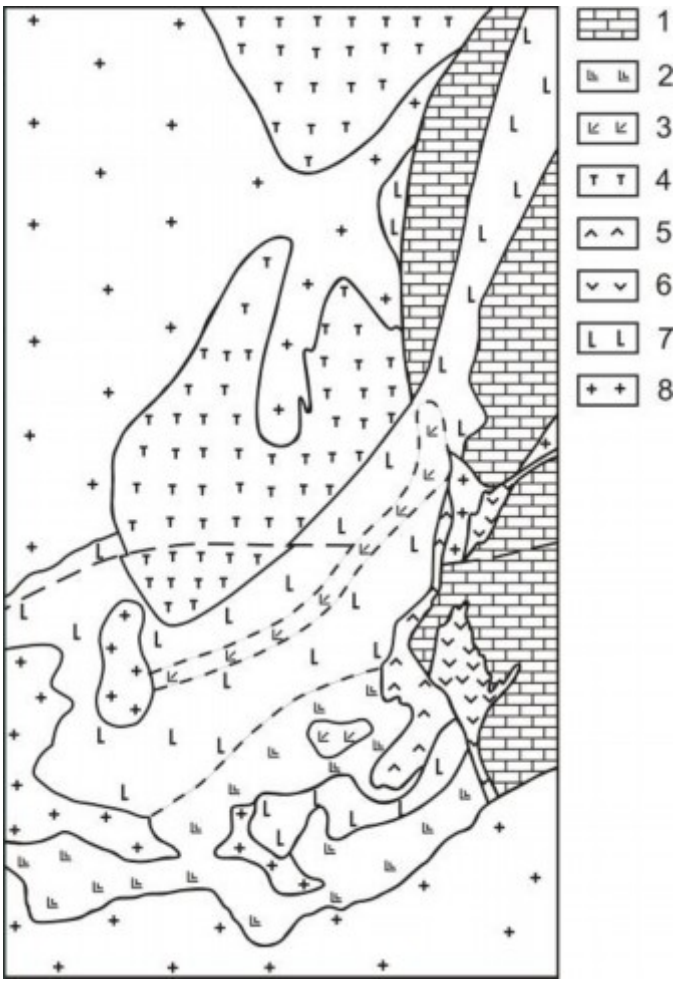

Рис. 3.7. Схема геологічної будови Покрово-Киріївського масиву за [1].
Умовні позначення: 1 – нижньокам'яновугольні відклади; 2 – маліньїти, нефелінові сієніти (ювіти); 3 – вулканічні брекчії з уламками лужних порід; 4 – піроксеніти та габроїди; 5 – трахіти; 6 – андезіти та трахіандезіти; 7 – базальти та базальтоїди; 8 – докембрійські граносієніти та граніти.

Ймовірність цього може підтверджуватися ще й тим, що ці брекчієві утворення зображуються в полі маліньїтів на геологічних схемах Покрово-Киріївського масиву (Бутурлинов Н.В. 1979) (рис. 3.7).

Залізистість ювітів ($F=(FeO+Fe_2O_3)/(FeO+Fe_2O_3+MgO)$) є доволі високою – 0,81-0,96 (за винятком двох аналізів), вона вища, ніж у маліньїтах (0,76-0,83), тобто ювіти є більш пізніми диференціатами. Водночас вміст нефеліну і калішпату може змінюватися в ширшому інтервалі значень – Na_2O+K_2O – 12,3-17,2 мас. %, що пояснюється неоднорідним розподілом та локальною кумуляцією нефеліну. В досить широких межах змінюється вміст CaO, який обумовлений наявністю піроксенів, але варіації цього оксиду в самих піроксенах є досить значними.

В ювітах, як для суттєво салічних порід, спостерігається помітний вміст TiO_2 (до 1,4 мас. %), що пояснюється наявністю в породах гетценіту, сфену, пірофаніту та підвищеного вмісту TiO_2 в оболонці фенокристів піроксенів (егіринового складу, що відмічалося вище) й слюдах. Попри високий вміст мангану в слюдах ювітів вміст цього оксиду в породах майже такий і в маліньїтах (до 0,38 та 0,37 мас. % відповідно). Лише в одній пробі зафіксовано 0,62 мас. % MnO. Це пояснюється невеликою кількістю слюд в ювітах, водночас головний носій мангану в породах – пірофаніт наявний тут в акцесорних кількостях. Незначний вміст P_2O_5 (до 0,16 мас. %) зумовлений присутністю акцесорного апатиту, якого в ювітах значно менше, ніж в маліньїтах.

Висновки

Виходячи з детального аналізу маліньїтів та ювітів, а саме:

1. Маліньїти та ювіти слід відносити до порід агпаїтової серії. В свіжих породах коефіцієнт агпаїтності завжди більше 1. Ці породи належать до натрової та калій-натрової серій.

Слід зауважити що маліньїти та ювіти мають найбільш чітко виражену пойкілітову структуру, що є характерною для агпаїтових порід. Особливо вона притаманна маліньїтам. Пойкілітові включення нефеліну наявні практично у всіх типах мінералів – польових шпатах, слюдах, амфіболах, рідше в піроксенах, а також у Са-рінколіті. Така структура характерна для лужних порід.

2. Маліньїти та ювіти розташовуються в полі основних (за вмістом кремнезему (50%)) лужних порід, що власне є характерним для такого типу порід.

3. Деяка частина маліньїтів та переважна кількість ювітів є лейцитнормативними породами, а за умов тиску 1атм – 1 кбар з розплавів такого складу може кристалізуватись лейцит.

4. Майже всі ефузивні та інтрузивні породи Покрово-Киріївського масиву, за винятком деяких вулканітів, розташовуються нижче ліній розмежування між толеїтовою та вапнисто-лужною серіями. Разом з результатами петрографічних досліджень, це свідчить про належність серії порід Покрово-Киріївського масиву до лужних і сублужних рядів.

5. На діаграмі Na_2O – K_2O досліджувані породи знаходяться в межах натрій-калієвої та калієвої серій, це характерно для більшості ювітів.

РОЗДІЛ 6
ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ

Як лужні породи (агпаїтової серії) маліньїти та ювіти, що формувалися в рифтогенних обстановках, характеризуються властивим для такого типу порід високим та підвищеним вмістом таких несумісних елементів як Zr, REE, Nb, Y, акцесорні мінерали яких представлені бастнезитом, бритолітом, титаноніобатами, катаплеїтом тощо. Для них також є характерним високий вміст Sr, що фіксується у таких мінералах як стронціаніт, бурбанкіт, Sr-апатит. За високим вмістом стронцію маліньїти дуже подібні до рисчоритів Хібінського масиву.

Загалом же в геохімічному аспекті ювіти вивчені недостатньо. Було опубліковано (Ред. В.И. Гоньшакова. 1973) лише середній вміст (з чотирьох проб) головних елементів-домішок та один аналіз, виконаний методом ICP MS (О.М. Пономаренко та ін. 2012). Подібні але дещо відмінні результати щодо елементів домішок було опубліковано раніше (Ред. В.И. Гоньшакова. 1973). В роботі (О.М. Пономаренко та ін. 2012) було проведено 2 аналізи ICP MS, а також 5 аналізів РФА.

За результатами цих аналізів ювіти та маліньїти характеризуються підвищеним або високим вмістом таких несумісних елементів-домішок як Nb, Zr, REE, Ba, Sr, Rb. Проте в ювітах вміст цих та деяких інших елементів-домішок нижчий, ніж у маліньїтах, що не зовсім зрозуміло, якщо зважати на те, що перші є більш диференційованими породами порівняно з другими. В хондрит-нормованих спектрах REE проявляється незначна позитивна Eu-аномалія (1,04 в ювітах і 1,07 в маліньїтах) (рис. 4.1).

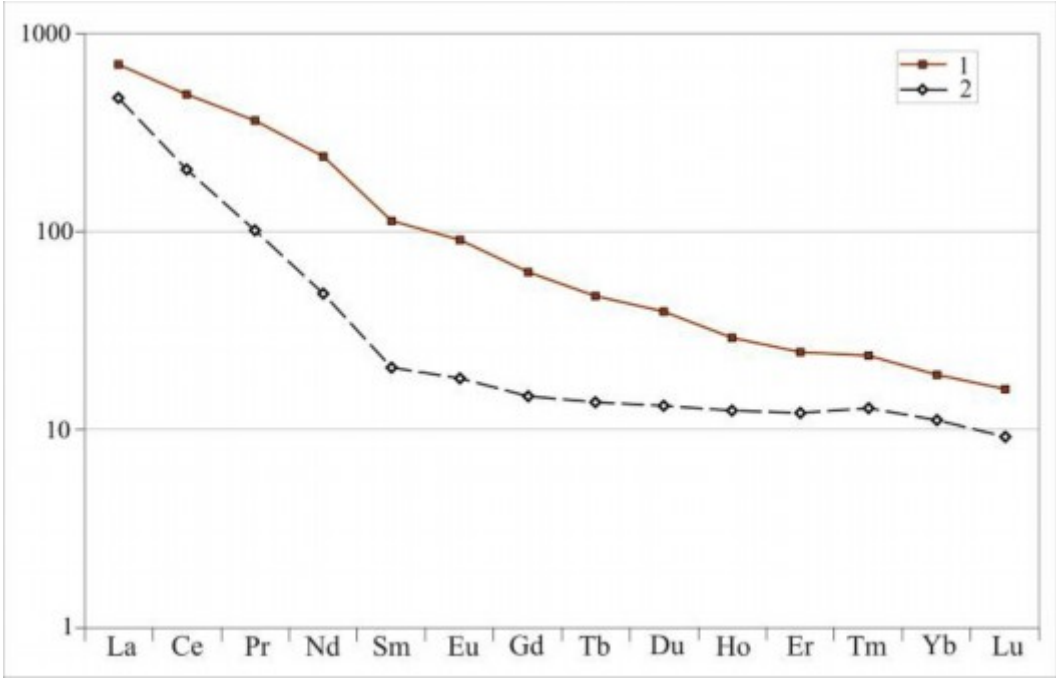

Рис 4.1. Хондрит-нормовані спектри РЗЕ: 1 –маліньїти; 2 – ювіти.

Маліньїти, як це властиво лужним породам, характеризуються найбільш високою концентрацією Nb, Zr, REE, Ba і Sr в порівнянні з іншими сублужними і лужними породами розглянутого району. За даними (В.И. Гоньшакова 1973) середній вміст Nb в них становить 530 ppm, а в нефелінових сієнітах - 300. Трохи нижче концентрація Nb - 293 і 275 ppm відповідно, в цих породах, наведена в (Бутурлинов Н.В. 1979). Ці дані близькі до таких, отриманих за методом ICP MS - 290 і 210 ppm, відповідно (О.М. Пономаренко та ін. 2012).

Маліньїти, як це властиво лужним породам, характеризуються найбільш високою концентрацією Nb, Zr, REE, Ba і Sr в порівнянні з іншими сублужними і лужними породами розглянутого району. За даними (В.И. Гоньшакова 1973.) середній вміст Nb в них становить 530 ppm, а в нефелінових сієнітах – 300. Трохи нижча концентрація Nb – 293 і 275 ppm відповідно, в цих породах, наведена в (Бутурлинов Н.В. 1979). Ці дані наближаються до даних, отриманих за методом ICP MS – 290 і 210 ppm відповідно (О.М. Пономаренко та ін. 2012).

Виявлено більш високий, ніж в опублікованій літературі, вміст REE і Sr у маліньїті і ювіті (О.М. Пономаренко та ін. 2012). При цьому в маліньїті концентрація REE, Y, Nb, Ta, Zr, Hf, Sr, Ba вища, ніж в більш лейкократових нефелінових сієнітах (ювіт), в той час як в роботі Н.В. Бутурлінова концентрація цих елементів вища у нефелінових сієнітах. В даному випадку може бути значна плутанина, маліньїти – це теж нефелінові сієніти

(меланократові). Подібна висока концентрація зазначених елементів наводилася (В.И. Гоньшакова 1973; Бутурлинов Н.В. 1979) для фонолітоїдних та епі- і псевдолейцитових порід, які, очевидно, є вулканічними і дайковими аналогами маліньїтов і нефелінових сієнітів. На жаль, колекції епілейцитових порід ми не маємо, тому не змогли вивчити їх петрохімію і геохімію. В хондрит-нормованих спектрах REE маліньїтів і ювітів виявлені незначні позитивні європієві аномалії – 1,07 і 1,04 відповідно (О.М. Пономаренко та ін. 2012).

Що стосується грорудитів, то їх геохімічні особливості розглядалися раніше (Дубина О. В. 2013; Кривдік, С. Г. 1996; Е. М. Шеремет, С. Г. Кривдик и др 2014). Крім того, дані K-Ar-датувань по рибекіту грорудитів можуть свідчити про їх однаковий вік з інтрузивними породами Покрово-Киріївського масиву. В високотитанистих грорудитах майже такий же високий або близький до середнього вміст (ppm) Nb (240-486), Zr (1400-1500), REE (738), як і в маліньітах. Трохи нижче концентрація цих елементів в більш лейкократових амфіболових низькотитанистих грорудитах. Однак в грорудитах різко знижується концентрація Sr і Ba, що характерно для такого типу порід.

Також досліджувався ізотопний склад стронцію в апатиті з рудного піроксеніту, значення відношення Sr^{87}/Sr^{86} відношення в становить 0, 70536. Це може трактуватися як часткова контамінація коровим матеріалом. Виділити апатит з лужних порід для таких досліджень нам не вдалось через те, що у важкій фракції шліхів апатит концентрується разом з флюоритом. Високий вміст стронцію та відсутність європієвих аномалій трактується як один з критеріїв незначної фракціонованості лужних порід.

Найменш вивченими в геохімічному відношенні є габро Покрово-Киріївського масиву. У монографії (В.И. Гоньшакова 1973) відсутні будь-які дані, а в дисертації Н. В. Бутурлінова (Бутурлинов Н.В. 1979) відзначається більш високий вміст (ppm) Nb (80), REE (200) і Sr (680) і більш низький Cr, Ni порівняно з піроксенітами. По одному з аналізів ICP MS (О.М.

Пономаренко та ін. 2012) меланократового габро (не зовсім представницького для масиву) видно, що в ньому близькі або дещо нижчі у порівнянні з рудним піроксенітом концентрації Nb, REE, Y, V, Zr, Co, Ni, але, як і слід було очікувати, вищий вміст Sr і Rb. В спектрі REE (132 ppm) також відсутня європієва аномалія (0,97).

Слюдяні пікрити, як жильні (дайкові), було віднесено до «першої фази» (Ред. В.И. Гоньшакова 1973) або до Приазовського комплексу (Бутурлинов Н.В. 1979) незважаючи на високий вміст MgO (23-24% MgO) і властиву ультрабазитам концентрацію (ppm) Cr (1250) і Ni (700). Слюдяні пікрити проявляють геохімічну спорідненість з лужними породами, мають підвищений вміст Nb (30), REE (280), Zr (260), Sr (1620) (Ред. В.И. Гоньшакова. 1973; Бутурлинов Н.В. 1979; Гоньшакова, В. И. 1976). В цьому відношенні вони мають схожість з кімберлітами (в тому числі Приазовськими).

Неоднозначною залишається приналежність лімбургітів і авгітитів (виділяють вулканічні і дайкові аналоги) до першого (Приазовського) або другого (ефузивного) комплексу. Так, наприклад, Н. В. Бутурлінов вважає, що ці породи є в двох названих комплексах. Це свідчить про проблемність виділення комплексів магматичних порід в зоні зчленування УЩ і складчастого Донбасу і послідовність їх формування, що відзначалося (Бутурлинов Н.В. 1979.) вище. Слід відзначити лише, що Н.В. Бутурліновим жильні та ефузівні лімбургіти і авгітити розглядаються окремо в названих двох комплексах відповідно істотно не відрізняються за геохімічними особливостями.

Високотитанистий (9,20% TiO_2) дайковий авгіт с. Андріївка, який за хімізмом подібний рудним піроксенітам Покрово-Киріївського масиву, характеризується також підвищеним вмістом Nb і REE (Глевасский, Е. Б. 1985), що об'єднує їх із піроксенітами Покрово- Киріївского масиву.

За геохімічними та петрохімічними особливостями піроксеніти (в тому числі їх рудні різновиди) і габро Хомутовського масиву досить подібні до

однотипних порід Покрово-Киріївського масиву. Судячи за даними спектрального аналізу (Кравченко Г. Л. 1999), піроксеніти і габро Хомутовського масиву характеризуються підвищеним вмістом (ppm) Nb (50 і 80 відповідно), Zr (260 і 180), Ba (400 і 500) при високому і підвищеному вмісті Cr (2000 і 250), Ni (250і 70), тобто в геохімічному відношенні вони подібні або ідентичні однойменним породам Покрово-Киріївського масиву.

Разом з тим опубліковані (Дубина О.В., Кривдік С.Г. 2013; Дубина А.В., Кривдик С.Г., Шарыгин В.В. 2014) дані щодо вмісту несумісних елементів не зовсім узгоджуються з можливою моделлю кристалізаційної диференціації формування більш ранніх маліньїтів та пізніших ювітів. В перших значно більше (ppm) Nb (290 і 184 відповідно), REE (1035 і 493), Y (72 і 37), Zr (1269 і 844), Th (26 і 16), проте в ювітах зменшується концентрація Ba (2910 і 799), Sr 3340 і 2444) та збільшується Rb (156 і 288). Тобто в ювітах з одного боку відбувається зменшення концентрації таких сильно несумісних елементів як Nb, Zr, REE, Y, а з другого – збільшується вміст Rb (разом з K_2O). Крім того, в спектрах рідкісних земель ювітів порівняно з маліньїтами трохи зменшується і Eu-аномалія (Eu/Eu^* 1,07 і 1,04 відповідно). Зменшення вмісту Sr і Ba, а також Eu-аномалії та зростання залізистості фемічних мінералів в ювітах узгоджується з моделлю кристалізаційної диференціації, тоді як зменшення концентрації Nb, Zr, REE і Y ніби не підтверджує її. Звичайно, для з'ясування цього питання необхідні додаткові геологічні та геохімічні (включаючи ізотопні) дослідження. Подібний, але більш контрастний розподіл Zr, REE, Y, Sr і Ba можно бачити і в сієнітах Південно-Кальчицького (разом з Азовським родовищем) та Яструбецькому сієнітових масивах (Дубина О.В., Кривдік С.Г. 2013; Дубина А.В., Кривдик С.Г., Шарыгин В.В. 2014) Крім того, в маліньїтах з'являється акцесорний флюорит, кількість якого збільшується в нефелінових сієнітах (ювітах). Є підстави вважати, що Покрово-Киріївське родовище флюориту генетично пов'язане з лужними породами однойменного масиву.

Висновки

Маліньїти та ювіти Покрово-Киріївського масиву (що характерно для агпаїтних порід) збагачені такими несумісними елементами як Zr, REE, Nb, Y, акцесорні мінерали яких представлені бастнезитом, бритолітом, титаноніобатами, катаплеїтом тощо. Для них також характерним є високий вміст стронцію, що фіксується у стронціаніті, бурбанкіті, стронцієвому апатиті. Також в хондритнормованих спектрах рідкісних земель наявні незначні позитивні європієві аномалії, що свідчать про відсутність інтенсивного польовошпатового фракціонування в процесі формування досліджуваних лужних порід.

РОЗДІЛ 7
ФОРМАЦІЙНА НАЛЕЖНІСТЬ

Внаслідок різноманітності порід Покрово-Киріївського масиву – від перидотитів (верлітів), піроксенітів і габроїдів до лужних – нефелінових сієнітів та лейцитових порід і, ймовірно, грорудитів, а також наявності плутонічних дайкових, вулканічних аналогів цих порід, важко або неможливо однозначно визначити належність цього масиву до якогось конкретного комплексу (формації). Слід зауважити, що часто вживаний в радянській петрологічній літературі термін «формаційна належність» не узгоджується з прийнятим у зарубіжній літературі поняттям «формація», яке для плутонічних (нестратифікованих) порід взагалі не вживається. Очевидно, з подібних міркувань виходили автори відомої монографії, в якій розглядається Покрово-Киріївський масив (Ред. В.И. Гоньшакова 1973), виділяючи в ньому один доволі об'ємний комплекс – лужноультраосновний-лужнобазальтоїдний. Проте терміном «лужноультраосновний комплекс» звичайно називають складні масиви з безпольовошпатовими лужними породами (якупірангіти, ійоліт-мельтейгіти), а також карбонатами. В зарубіжній літературі такі масиви названі «карбонатовими комплексами».

Серед девонських магматичних сублужних і лужних порід досліджуваного району є різновиди, які за вмістом SiO_2 змінюються від ультраосновних до кислих. При цьому переважаючими серед них є різноманітні базальтоїди, габроїди і піроксеніти (мафіти і ультрамафіти). В той же час безпольовошпатові лужні породи частіше відсутні або мають обмежене поширення. Так, наприклад, достовірно не виявлено породи якупірангіт-уртитової серії, хоча іноді вони згадуються (Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. 1965) як перетворені ксеноліти піроксенітів або габроїдів. Є лише одна публікація про знахідку змінених мелілітовмістких порід – бергалітів (Гладких, В. С. 1972).

Девонські вулканічні і дайкові породи представлені різними сублужними базальтоїдами – пікритами з титанавгітом, олівін-піроксеновими базальтами, лімбургітами, авгititами. Окрім згаданих бергалітів відсутні (або ще не виявлені) ефузивні аналоги безпольовошпатових лужноультраосновних порід – нефелініти.

Плутонічні породи Покрово-Киріївського масиву представлені переважно сублужними (без нефеліну) піроксенітами (з підпорядкованим поширенням верлітів) і габро, а породи лужного ряду – нефеліновими сієнітами (маліньїти, ювіти). У зоні зчленування відзначалися знахідки ефузивних карбонатитів (Стадник, В. О. 1978), однак карбонатити (інтрузивні) серед плутонічних порід Покрово-Киріївського масиву не виявлено. В літературі згадуються тільки карбонатизовані лужні і сублужні породи, названі деякими дослідниками (Шраменко, И. Ф. 1992) аполейцитовими, апосієнітовими та іншими подібними утвореннями (карбонатитами або карбонатитоподібними породами).

Отже, як серед плутонічних, так і серед вулканічних порід Покрово-Киріївського масиву і зони зчленування УЩ зі складчастим Донбасом, а також в невеликих масивах східної частини Приазовського мегаблоку (Зірка, Хомутовський, Приморський, Маріупольський) різко переважають плагіоклазові безнефелінові або рідше нефелінвмісні габроїди і піроксеніти. Зрідка трапляються безпольовошпатові лужноультраосновні породи. Останні, як відомо, характерні для лужних ультраосновних або карбонатитових комплексів. Через переважання в цих масивах та серед вулканітів сублужних порід габроїдних і базальтоїдних типів визнається більш коректним відносити їх до виділеної раніше (Кривдик, С. Г. 1990) габро-сієнітової формації або комплексу.

Як зазначалося вище у відомій монографії (под. ред. В. И. Гоньшаковой. 1973), всі девонські породи зони зчленування УЩ зі складчастим Донбасом об'єднані в лужноультраосновний-лужнобазальтоїдний комплекс. Можливо такі вулканіти слід відносити до

власне лужнобазальтоїдного комплексу, а плутонічні породи – до габро-сієнітового. Поширення порід лужноультраосновного (карбонатитового) комплексу досить обмежене і до них можна впевнено відносити тільки бергаліти і ефузивні карбонатити.

Як відомо, для типових карбонатитових (лужноультраосновних) комплексів характерні ранні безпольовошпатові лужні породи серії якупірангіт-ійоліт (рідше трапляється уртит), а також мелілітоліти. В той же час більш пізні породи – нефелінові і лужні сієніти є як в лужноультраосновних, так і в габро-сієнітових комплексах. Ці однойменні (однотипні) породи в двох різних комплексах мають свої петрологічні, мінералогічні та геохімічні особливості (Дубина, О. В. 2014; Кривдик, С. Г. 1990; Кривдік, С. Г. 2005). Звичайно, з цієї загальної закономірності є деякі винятки (можливо через недостатню вивченість). Так, наприклад, в Тикшозерному масиві (Карелія), де переважають сублужні габро і піроксеніти, описані карбонатити (Кирнарский, Ю. М. 1990; Сафронова, Г. П. 1982). Згадуються карбонатити (Е. М. Коваль, С. Н. Стрекозов, В.Н. Загнитко и др. 1988; Шраменко, И. Ф. 1992.) в Октябрському та Малотерсянському масивах УЩ, які відносяться до габро-сієнітової формації. Однак ці «карбонатити» в більшості випадків відрізняються від типових карбонатитів і частіше являють собою карбонатизовані меланократові породи (піроксеніти, лампрофіри) або сієніти, що відзначається і авторами (Шраменко, И. Ф. 1992), які виділяють ці теоретичні карбонатити (метасоматичного генезису). Звичайно, в принципі може мати місце просторове суміщення масивів двох комплексів – лужноультраосновного і габро-сієнітового. Таке передбачається для Малотерсянского і, ймовірно, для Октябрського масивів (Загнитко, В. Н. 1993). Однак, як зазначалося вище, обсяг порід (безпольовошпатових лужних ультрабазитів), характерних для лужноультраосновної формації в зоні зчленування УЩ зі складчастим Донбасом, вельми незначний за явного переважання базальтоїдів і безнефелінових габроїдів та піроксенітів.

Як відомо, карбонатитовим комплексам, крім зазначеного вище набору характерних порід, властива інтенсивна фенітизація вміщувальних порід (найчастіше різних гранітоїдів, рідше кварцитів, пісковиків, аргілітів). В монографії, присвяченій вивченню зони зчленування (под. ред. В. И. Гоньшаковой 1973) породи, що приймаються за фенітизіовані породи – піроксеніти, які нібито переходять в маліньїтоподібні породи, що, загалом, не відповідає прийнятому поняттю фенітів. Згадується наявність егірину в перетворених вміщувальних гранітоїдах, але не наводиться навіть короткого опису цих фенітів.

Слід відзначити, що в процесі фенітизації алюміній практично завжди залишається інертним компонентом, тому цьому процесу інтенсивно піддаються тільки кварцовмісткі породи: за рахунок кварцу утворюється альбіт (заміщенням вихідних плагіоклазів), а також егіриновмісні, істотно егіринові піроксени та лужні амфіболи (за рахунок розкладання вихідних темноколірних мінералів – біотитів, амфіболів, гранатів з використанням необхідного додаткового SiO_2 за рахунок кварцу). Якщо фенітизуються кварцити або істотно кварцові пісковики, то в них утворюються лужні амфіболи і піроксени за повної відсутності лужних польових шпатів і альбіту. Це пояснюється відсутністю (або вельми низьким вмістом) алюмінію в кварцитах і, відповідно, незначним вмістом польових шпатів в апокварцитових фенітах. Фенітізація настільки характерна для карбонатитових комплексів, що вони завжди оточені фенітовим ореолом, потужність якого порівняно з діаметром цих комплексів та досягає іноді 3-5 км.

Феніти утворюються навколо інтрузивних тіл практично всіх порід карбонатитових комплексів (силікатних і власне карбонатитів) навіть у тих випадках, коли потужність останніх становить перші сантиметри або навіть міліметри. В той же час в Покрово-Киріївському масиві нічого подібного достовірно не виявлено. Відзначимо, що навіть дайкові нефелінові сієніти Октябрського масиву (габро-сієнітової формації) не супроводжуються

апогранітоїдними фенітами, як це характерно для Чернігівського (Приазов'я), Проскурівського і Антонівського (Дністровсько-Бузький район) лужноультраосновних масивів.

Не було можливості спостерігати екзоконтактові зміни гранітів в ореолі інтрузивних тіл лужних нефелінових сієнітів (маліньїтів і ювітів) Покрово-Киріївського масиву, де могли б виникнути феніти і згадується поява егірину, хоча про масштаби перетворень цих гранітів конкретно не говориться (Под. ред. В. И. Гоньшаковой 1973). Однак, досліджувалися перетворення досить великого останця (або «рифа») гранітів серед інтрузій габро і піроксенітів. Цей ксеноліт гранітоїдів перетинається численними дайками з виразними зонами загартування, які, за даними петрографічних досліджень та хімічним складом, відповідають порфіровим габроїдам (безплагіоклазових дайкових порід не спостерігалося). При цьому перетворення гранітів проявилися в незначній зміні польового шпату, появі темних плям, складених дрібнозернистим магнетитом і амфіболами актинолітового складу або магнетитом і слюдкою типу селадоніту. Місцями утворюється кальцит, альбіт і гранат чисто андрадитового складу ($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$). Ці перетворення зовсім не схожі на такі в процесі фенітізації і дещо нагадують (хоча є і певні відмінності) мінералоутворення в скарнових породах.

Висновки

Отже, в Покрово-Киріївському масиві та зоні зчленування явно переважаючими є сублужні базальтоїди, піроксеніти і габро за участі нефелінових сієнітів, епілейцитових порід, трахітів і грорудитів та вельми незначного розвитку безпольовошпатових лужноультраосновних порід (достовірно відомі тільки бергаліти). Подібні породи (плутонічні і гіпабісальні) є в невеликих масивах у східній частині Приазовського блоку (Зірка, Хомутовський, Маріупольський, Приморський масиви). Тому,

ймовірно, можна вважати необгрунтованим віднесення цих порід (за рідкісним винятком) до «лужноультраосновного» комплексу. При цьому, звичайно, не слід заперечувати можливості інших знахідок безпольовошпатових лужноультраосновних порід і навіть карбонатитів в цьому районі. Однак, в Покрово-Киріївському масиві, де є нефелінові сієніти, типових карбонатитів покищо не виявлено.

РОЗДІЛ 8
ПЕТРОГЕНЕЗИС

Проблема походження лужних порід завжди викликала жваві дискусії дослідників на різних етапах розвитку петрологічної накуки. Не винятком є і Покрово-Киріївський масив. Більшість дослідників вважають, що маліньїти та ювіти є магматичними породами. Проте висловлювалися припущення, що маліньїти утворилися в результаті фенітизації піроксенітів та габроїдів (Юрченко 1973). На думку автора, про магматичний генезис маліньїтів та ювітів свідчать петрологічні, геохімічні та мінералогічні ознаки. В самому Покрово-Киріївському масиві також наявні ефузивні та дайкові еквіваленти (фонолітоїди, фоноліти, псевдолейцитові дайки цих порід), хоча останні дещо відрізняються від повнокристалічних ювітів і маліньїтів. За структурою та мінеральним складом досліджувані маліньїти та ювіти аналогічні або повністю ідентичні одноіменним породам в інших лужних комплексах, магматичний генезис яких обґрунтовано відомими дослідниками (маліньїти – аналоги рисчоритів Хібін, ювіти – аналоги ювітів комплексу Фен). Не викликає сумніву також генезис епі- та псевдолейцитових порід Покрово-Киріївського масиву, що споріднені з маліньїтами та ювітами.

За петрологічними, мінералогічними та геохімічними даними в досліджуваних лужних породах проявляються тренди еволюції мінералів (піроксенів, амфіболів, слюд, фельдшпатоїдів), що характерні для магматичних комплексів. На жаль, мінералогічні геотермобаротермометри для лужних порід практично не розроблені. Наприклад, егірини та лужні амфіболи можуть бути наявними як у плутонічних, так і в ефузивних лужних породах, а також в лужних метасоматитах. Виявилися непридатними як мінералогічні геотермометри також низькоглиноземисті слюди маліньїтів та ювітів. Не з’ясовано залежність входження кількості заліза в нефелін від температури кристалізації. Те ж саме стосується високого вмісту мангану в магнетитах. (Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. 1976).

В розрахунках на мінальний склад нефеліну залізо було внесено в гіпотетичний компонент (мінал) $NaFe_3+SiO_4$, хоча, можливо, залізо має тенденцію до з'єднання в мінал KFe_3+SiO_4. Як видно, вміст кременистого і калієвого міналів, згідно з відомим нефеліновим геотермометром, підвищується зі зростанням температури, щодо залізистого мінералу таких досліджень не проводилося. Є підстави вважати, що були наявні більш низькотемпературні умови кристалізації нефеліну II генерації з низьким вмістом FeO або його відсутністю (рис. 4.13). Низький вміст (1,8 %) кремнеземистого мінералу в нефеліні з маліньїту Покрово-Киріївського масиву було також отримано раніше в результаті хімічного аналізу розчинної частини концентрату нефеліну й калішпату (Кривдик С. Г., Ткачук В. И. 1990), але за мінливості складу нефеліну з маліньїтів Покрово-Киріївського масиву цей результат важко інтерпретувати. Суттєва частина точок складу нефелінів I генерації з маліньїтів Покрово-Киріївського масиву розміщується у високотемпературній області діаграми між ізотермами 700–750 °С (рис. 4.13). Порівняно із цими показниками для інших масивів Приазов'я нефеліни Покрово-Киріївського масиву за температурою утворення близькі до таких із Малотерсянського масиву. Температури утворення нефелінів з порід Чернігівського, Октябрського, а також Проскурівського масивів є вищими. Водночас значна кількість точок потрапляє в інтервали нижчих температур, тоді як нефеліни II генерації потрапляють у поле мінімальних температур.

Слюди маліньїтів характеризуються низьким вмістом Al_2O_3 (6,4- 8,8 мас. %), підвищеним і високим вмістом TiO_2 (до 4,9 мас. %) та F (до 3,3 мас. %), в них кількість катіонів К більша, ніж Al (K>Al), а сума (Si+Al) = 0,4. Температури кристалізації флогопітів дайкових габроїдів було розраховано за допомогою мономінерального геотермометра (Darrell J. Henry, Charles V. Guidotti. 2002). Вона становить 810-850 ^{0}С. Зважаючи на досить специфічний склад слюд маліньїтів та нефелінових сієнітів, вони виявились непридатними для аналізу класичними геотермометрами. Можна зауважити, що ці температури є нижчими, ніж для дайкових габроїдів. Низька глиноземистість

слюд в маліньїтах, в яких кількість катіонів Al менше ніж K, зумовлена агпаїтовими умовами формування маліньїтів та їхньою підвищеною калієвістю. Подібні або ідентичні за хімізмом слюди описані в агпаїтових породах (ійолітах, мельтейгітах, пегматитах) Хібінського (Костылева-Лабунцева Е.Е., Боруцкий М.Н., Соколова М.Н., та ін. 1978) масиву.

Досить незвичним за хімізмом виявився також магнетит з цих порід. Магнетит в маліньїтах є головним рудним мінералом. Згідно з попередньою публікацією (Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., та ін. 2016) в одному дрібному зерні магнетиту з маліньїту мікрозондовим аналізом було виявлено високий вміст MnO (6,6 мас. %) і TiO_2 (18,9 мас. %). Детальні дослідження іншого зразка маліньїту показали ще вищий вміст MnO 9,4 мас. %) за такого ж високого вмісту TiO_2 (17,7 мас. %). Розподіл MnO і TiO_2 в магнетиті з цих порід вкрай нерівномірний. Як це прийнято вважати, збільшення вмісту титану відображає підвищення температури мінералоутворення (відомий геотермометр Бадингтона – Ліндслі), тоді як роль мангану не зовсім зрозуміла (скоріше, він є індикатором нижчої температури). Проте, як це відомо з літератури і за даними наших попередніх досліджень (Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. 2014; Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. 2014), підвищений та високий вміст Mn і Zn в породоутворювальних та акцесорних мінералах є характерною ознакою багатьох лужних порід (т.зв. Zn-Mn-тренд еволюції) Такий характер хімізму магнетиту обумовлений високою температурою його кристалізації та високою лужністю магматичного розплаву. Магнетити такого складу в Україні досліджено вперше. Для остаточного вирішення проблеми генезису лужних порід необхідно було б провести дослідження включень у мінералах та пошук серед них розплавних включень, визначення їх складу і температур гомогенізації.

Ще однією з проблем є походження агпаїтових магм (Когарко Л.Н. 1977). Є деякі підстави вважати, що агпаїтові розплави Покрово-Киріївського масиву, з яких формувалися маліньїти та ювіти, виникли в проміжних

магматичних камерах у процесі кумуляції глиноземистих піроксенів і частково плагіоклазів (плагіоклазові та піроксенові ефекти (Когарко Л.Н. 1977)). Габроїди і піроксеніти Покрово-Киріївського масиву належать до сублужних порід з низьким коефіцієнтом агпаїтності, в процесі їх кристалізації відбувається екстракція алюмінію та збагачення лугами залишкових розплавів. Як було показано в наших попередніх публікаціях (Кривдік С.Г. та ін. 2016), в дайкових породах габроїдного складу піроксени мають доволі високий вміст глинозему до 6,5%. Паралельно з плагіоклаз-польовошпатовим фракціонуванням (інтрузії піроксенітів та габро) відбувалося збільшення відносної частки лугів у розплаві та накопичення несумісних рідкісних елементів. За таким або подібним механізмом, як вважають відомі вчені, відбувалося формування агпаїтових магм.

Висновки

Головним результатом петрологічних досліджень можна вважати те, що лужні породи Покрово-Киріївського масиву сформувалися в процесі еволюції вихідних недонасичених кремнеземом (нефеліннормативних) розплавів у гіпабісальних умовах, про що свідчать їхні структури, висока окисненість заліза та наявність гіпабісальних, субвулканічних аналогів.

РОЗДІЛ 9
КОРИСНІ КОПАЛИНИ

Рудоносність Покрово-Киріївського масиву. З магматичними породами I фази (піроксенітами) пов'язано родовище титану і вадію. Головним мінералом титану є ільменіт, а ванадію – титаномагнетит. Хоча вміст апатиту в піроксенітах незначний, проте цей мінерал може вилучатись як супутній ільменіту мінерал.

Згідно з генетичною типізацією, Ti-V-прояв відноситься до магматичного ільменіт-титаномагнетитового типу. За промисловою класифікацією руди відносяться до типу титаномагнетитових та ільменіт-титаномагнетитових руд в основних і ультраосновних породах.

За петрографічним складом породи, що містять зруденіння, представлені габро і піроксенітами, а також їх різновидами. Зруденінню в базитах, ультрабазитах Покрово-Киріївського масиву характерно багаторазове шарування смуг рудних, слаборудних і безрудних порід. Переходи від рудних ділянок до безрудних зазвичай поступові. За характером зруденіння руди дрібно- і средньовкраплені, рідше – дрібношлірові. Основна маса титаномагнетиту та ільменіту в рудних ультрабазитах заповнює простір між залізовмісними силікатами. Потужність покладів – 100-600 м, сумарна максимальна потужність по керну свердловин – 230,4 м (Центральна ділянка, св. № 9). Передбачувана довжина рудних тіл – 1 000-1 700 м. Прогнозні ресурси за категоріями $P_1 + P_2$ до глибини 300 м: TiO_2 – 22 000 тис. т, V_2O_5 – 290,5 тис. т (у тому числі: P_1 – 18 570 і 242,3; P – 3 450 і 48,2 відповідно).

За вмістом основного корисного компоненту – TiO_2 руди представлені збіднілими (вміст TiO_2 до 5%), бідними (5-7%), рядовими (7-10%) та багатими (TiO_2 більше 10%). Середній вміст TiO_2 в центральному рудному тілі – 7,57%. За складом корисних і шкідливих домішок руди ванадійвмісні (середній вміст V_2O_5 становить 0,11%), малофосфорні, малосірчисті і

малохромисті, з низьким сумарним складом шлакоутворюючих оксидів (кремнезему, глинозему, оксидів кальцію і магнію).

За фізико-механічними ознаками руди міцні, часто дезінтегровані. У рудному тілі центрального масиву коефіцієнт варіації вмісту TiO_2 становить 39%; при цьому коефіцієнт кореляції вмісту TiO_2 і V_2O_5 – 48%. Руди легкозбагачувані за стандартними технологічними схемами із застосуванням гравітаційних і магнітних методів. В результаті технологічних випробувань двох малооб'ємних проб масою 28 і 36 кг, проведених філією УкрДГРІ (ІМР м. Сімферополь, 1989 р), отримані концентрати і промпродукти з такими показниками: 1) ільменітовий: вихід – 6,3%; вміст TiO_2 – 45,49%, V_2O_5 – 0,27%; вихід TiO_2 – 35,81%, V_2O_5 – 12,1%; 2) титаномагнетитові: вихід – 18%; вміст TiO_2 – 15,52%, V_2O_5 – 0,42%, $FeO_{заг.}$ – 55,9%; вихід TiO_2 – 33,71%, V_2O_5 – 63%. Встановлено, що носіями TiO_2 є титаномагнетит (до 80% TiO_2) та ільменіт.

Проте на даний час найважливішими з корисих копалин, просторово і, очевидно, генетично пов’язаний з Покрово-Кириївським масивом є флюорит. Флюорит є характерим мінералом ювітів цього масиву, менше його у маліньїтах. В обох типах порід характерним мінералом є Са-ринкіт (гетценіт), в якому вміст фтору становить близько 8%. Вважається, що лужні породи та пов’язані з ними флюїди, були джерелом фтору. Взаємодія насичених фтором флюїдів з навколишніми вапняками привела до формування флюоритового родовища. Виділяють два типи флюоритових руд.

Карбонатно-флюоритові руди. Середній мінералогічний склад (%): флюорит – 50-75 (іноді до 90-95); карбонати – 45-20; польові шпати (в основному калієві, рідше – альбіт); кварц; рудні мінерали (в основному, пірит, рідше – сфалерит, галеніт, халькопірит); органіка; інші (барит, целестин тощо). Флюорит, як правило, утворює дрібні (0,008-0,100 мм) кристали, тісно зрощені з кристалами кальциту або переповнені найтоншими кристалами останнього. Іноді утворює великі (до 0,5 см) кристали з ясно вираженою спайність. Зазвичай дрібнокристалічний флюорит ніби-то

«просочує» породи, а більш крупнозернистий утворює прожилки і неправильної форми скупчення. Зрощення флюориту із тонкокристалічним кальцитом настільки тісне, що після всіх стадій збагачення у «хвостах» спостерігається до 20% кальцит-флюоритових агрегатів.

Забарвлення флюориту від майже безбарвного до темно-фіолетового, рідше – зеленого (св. 976). Показники заломлення флюориту 1,425-1,420, густина – 3,2. За даними спектрального аналізу у флюориті дещо підвищений вміст Al (близько 1%), а також Mg і Sr (до 0,1%). У невеликих кількостях в ньому визначені Fe, Ti, Be (до 0,01%). Вміст REE – від 0,002676 до 0,5231% (сума) з переважанням церієвої групи над ітрієвою приблизно в два рази. Хімічний склад флюориту (%): SiO_2 – 0,847; TiO_2 – 0,01; Al_2O_3 – 0,33; Fe_2O_3 – 0,39; MnO – сліди; CaO – 0,42; MgO – 0,42; K_2O і Na_2O – немає; SO_3 – 0,33; P_2O_5 – 0,37; H_2O – 0,35; C – 0,04; CaF_2 – 96,28; ΣTR – 0,08; в.п.п. – 0,33; F – немає.

Карбонатно-польовошпатово-флюоритові руди. Мінеральний склад цих руд більш мінливий, ніж карбонатно-флюоритових, що зумовлено тим, що метасоматично заміщені породи дайкової серії за складом більш різномані, ніж вапняки. Мінералогічний склад руд (%): флюорит – 30-60; польові шпати – 50-20 (переважають калієві); карбонати – 5-7 до 30; сфен (нерідко повністю перетворений в лейкоксен) – до 1; пірит і органіка – десяті частки відсотка. Мінерали не дуже помітно відрізняються від описаних в першому типі руд.

Флюорит утворює агрегати тісно зрощених кристалів (до 0,1 мм), часто в зростках з реліктовими карбонатами (частіше кальцитом) і КПШ. Вуглецева речовина приурочена до ділянок розвитку кальциту. За даними спектрального аналізу в цих рудах відзначені такі елементи (%): Si, Al, Mg, Ca, K, Fe, Na (1 і більше), Ba, Sr, Ti, іноді Pb і Zn (0,1), V , Zr, Cu, Nb, Ga, іноді Be (0,01), Ni, Co, Ag, Mo, Sn (0,001).

З лужними породами може бути пов’язана мінералізація таких рідкісних металів як REE, Nb, Sr та інші мінерали (бастнезит, бритоліт,

пірохлор, стронціаніт тощо), які наявні в маліньїтах та ювітах (Шаригін, Кривдік 2017). Проте рудних концентрацій цих рідкісних елементів поки що не виявлено.

В невеликих кількостях халькопірит та самородна мідь знаходяться в районі Покрово-Киріївського масиву. Халькопірит спостерігається у вигляді тонких прошарків у різноманітних породах докембрію-палеозою разом з піритом, а самородна мідь у вигляді плівок по тріщинах відмічалась серед піроксенітів.

Рудопрояви поліметалів приурочені також до Волноваської зони розломів і представлені галенітом та сфалеритом. Вони пов'язані зазвичай з жильними утвореннями карбонатного та карбонат-кварцового складу і не мають практичного значення.

У с. Кумачеве сульфіди свинцю та цинку спостерігаються у незначних кількостях серед руд плавикового шпату. Часто концентруються в місцях скупчення органічної речовини в системах тріщин. Галеніт знайдено у вигляді вкраплеників розміром 1-2 мм в рудах карбонатно-флюоритового типу, а також в навколишніх гранітах та вапняках.

Сфалерит у вигляді вкраплеників розміром до 1 см знайдено в ортоклазитах. Тут вміст цинку за даними напівкількісного спектрального аналізу рідко становить 0,1-0,3%. Цікавою особливістю ортоклазитів є високий вміст в них берилію, лантану та ніобію.

В районі спостерігаються численні прояви бариту, знайденого у вигляді прожилків у різноманітних породах докембрію-палеозою: гранодіоритах, гранітах, базальтах, відкладах палеозою. Найбільш потужні прожилки бариту (до 10 см) знайдені вздовж лівого берега р. Мокра Волноваха біля гирла б. Комишуваха серед архейських гранітів та гранодіоритів. Переважають прошарки з азимутом падіння 220-230^0 на південний-захід. Барит, окрім самостійного значення, представляє інтерес як індикатор прихованого глибинного поліметалічного зруденіння.

Крім того базальти, що широко розповсюджені в районі, можуть використовуватись як петрургійна сировина. Найкращі за якістю різновиди базальтів, по яких з позитивним ефектом проведені заводські плавки лабораторних проб, відібрані в басейні середньої течії р. Мокра Волноваха.

В зоні зчленування Українського щита зі складчастим Донбасом давно відомі прояви залізних руд, які частково розроблені в минулому. Вони пов'язані з корою вивітрювання базальтів, а саме з утворенням бурих залізняків. Відомі прояви залізних руд, які в минулому частково розроблялися кустарним способом для старих металургійних заводів. Ці залізні руди приурочені до вапняків нижнього карбону поблизу зон розломів (р. Суха та Мокра Волновахи). Прояви бурих залізняків цього типу (склад – гідрогетит та інші гідрокисли заліза, гематит) трасують по простяганню розломів, що обрамляють з півночі Стильський горст. В бурих залізняках визначено кобальт, цинк, свинець, мідь, срібло у кількостях, значно вищих за кларкові, що дає підстави передбачати наявність ендогенної мінералізації у більш глибоких частинах розлому та структурах, що його оточують. В продуктах руйнування базальтових порід спостерігається підвищений вміст кобальту (0,01-0,15%).

Отже, з різними типами магматичних порід Покрово-Киріївського масиву та пов'язаними з ним метасоматитами, а також корами вивітрювання, пов'язана значна частина рудо проявів і родовищ як ендогенного (Ti, V, F, REE, Nb), так і екзогенного походження. (Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, С.Н. Стрекозов, Н.В. Вовкотруб, Л.Д. Сетая, И.Ю. Николаев, Н.Г. Агаркова, А.В. Дубина, В.А. Гаценко, Е.С. Лунев 2015)

Висновки

До Покрово-Киріївського масиву приурочено кілька типів корисних копалин. До піроксенітів – родовища титану (ільменіт), ванадію (головний концентратор титаномагнетит), а також флюориту. Попри всі дискусійні

моменти щодо генезису флюоритового зруденіння, є підстави вважати (як цього дотримуються більшість попередніх дослідників), що флюоритове зруденіння пов’язане з досліджуваними автором лужними породами. Також лужні породи Покрово-Киріївського масиву можуть бути перспективні на зруденіння Zr, REE, Ba, Sr та ін., власні мінерами яких наявні в цих породах.

ВИСНОВКИ

Найбільш важливі висновки за результатами виконаних досліджень наступні:

1. Доведено, що головні типи лужних порід (маліньїти та ювіти) є дискретними інтрузивними породами.

2. В маліньїтах та ювітах виділено два дещо відмінні тренди еволюції хімізму піроксенів: від зональних кристалів з суттєво діопсидовим ядром до егіринів (мікроліти в основній масі).

3. В маліньїтах і ксенолітах в них було виявлено і проаналізовано два типи амфіболів: рихтерити та рибекіт-арфведсоніти. Перші характерні для досить рідкісних ксенолітів флогопітового складу, другі – для основної маси маліньїту.

4. За даними мікрозондових досліджень виявлено три типи слюд. В кристалохімічних формулах більшості з них сума катіонів Al+Si частіше менше 1 і на діаграмі більшість цих слюд потрапляють в поле тетраферифлогопітів-тетраферианітів. Однак, в результаті петрографічних досліджень виявилось, що слюди мають пряму схему абсорбції і лише в магнезіальному флогопіті з суттєво слюдистого ксеноліту проявляється зворотня (тетраферріфлогопітова) схема абсорбції.

5. Вперше проведено мікрозондові дослідження фельдшпатоїдів. Вперше виділено і проаналізовано содаліт і два типи канкринітів (канкриніт і вишненіт). В нефеліні виявлено високий вміст заліза (близько 3,6% FeO), яке розподіляється зонально в цьому мінералі.

6. Виявлено і проаналізовано високотитанистий (до 16% TiO_2) та водночас високомангановий (до 9% MnO) магнетит.

7. Незмінені маліньїти та ювіти належать до порід агпаїтової серії. В свіжих породах коефіцієнт агпаїтності досягає 1,3. За пойкілітовою структурою, включеннями нефеліну в інших мінералах, досліджувані лужні породи подібні до рисчоритів Хібінського масиву.

8. За вмістом і співвідношенням калію і натрію, переважна кількість ювітів і частково маліньїти належать до калієвої серії, а маліньїти переважно до калій-натрієвої.

9. Переважна більшість ювітів і частково маліньїти є лейцитнормативними породами. З розплавів такого складу за умов низького тиску (1 атм – 1кбар.) може кристалізуватися лейцит.

10. Як лужні породи агпаїтового ряду маліньїти та ювіти Покрово-Киріївського масиву збагачені такими несумісними елементами як Zr, REE, Nb, Y, акцесорні мінерали яких представлені бастнезитом, бритолітом, титаноніобатами, катаплеїтом тощо. Для них також є характерним високий вміст стронцію, що фіксується у таких мінералах як стронціаніт, бурбанкіт, стронцієвий апатит.

11. В хондритнормованих спектрах рідкісних земель наявні незначні позитивні європієві аномалії, що свідчать про відсутність інтенсивного польовошпатового фракціонування в процесі формування досліджуваних лужних порід.

12. Результати петрологічних досліджень свідчать про те, що лужні породи Покрово-Киріївського масиву сформувалися в процесі еволюції вихідних недонасичених кремнеземом (нефеліннормативних) розплавів у гіпабісальних умовах, про що свідчать їх структури, висока окисненість заліза та наявність гіпабісальних, субвулканічних аналогів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

Айнберг Л.Ф. Приазовский щелочной массив // Тр. Всесоюз. геол.-развед. об-ния. – 1933. – Вып. 196. – С. 48-64.

Андреева Е.Д., Кононова В.А., Свешникова Е.В., Яшина Р.М. Магматические горные породы. Т. 2: Щелочные породы. – М.: Наука, 1984. – 416 с.

Базит-гипербазитовый магматизма и минерагения юга Восточно-Европейской платформы / Ред. В.И. Гоньшакова. – М.: Недра, 1973. – 296 с.

Барт Т., Рамберг И. Кольцевой комплекс Фен / В кн.: Карбонатиты. – М.: Мир, 1969. – С. 234-262.

Бейли Д.К. Нефелиниты и ийолиты // Щелочные породы. М.: Мир, 1976. – С. 61-78.

Бутурлинов Н.В. Магматизм грабенообразных прогибов юга Восточно-Европейской платформы в фанерозое. Автореф. дис…д-ра геол.-мин. наук. – Киев, 1979. – 52 с.

Бутурлинов Н.В. Дайковые породы Амвросиевского района. – Труды Донецк. Политехн. ин-та, т. 50, сер. геол., вып. 3, Донецк, 1960. – С. 153-199.

Бутурлинов Н.В. Монцонит-порфиры юго-западной части Донецкого бассейна. – Изв. вузов, сер. «Геология и разведка», 1959, №5. . – С. 152-178.

Бутурлинов Н.В. О лампроитах Шахтинского района. – Изв. вузов. сер. «Геология и Разведка», 1959, №11. . – С. 133-145.

Бутурлинов Н.В., Куликовский В.К. Краткая петрографическая характеристика изверженных пород юго-западных районов Донбасса. – Труды Донецк. индустр. ин-та, т. 37, сер. геол., вып. 2. Донецк, 1959. . – С. 164-176.

Бутурлинов Н.В. Петрохимические особенности изверженных пород Донбасса. – Труды Донецк. политехн. ин-та, т. 64, сер. геол., вып. 4. Донецк, 1962. . – С. 68-94.

Бутурлинов Н.В. Шонкинит Юго-западной части Донбасса. – Труды Донецк. индустр. ин-та, т. 37, сер. геол., вып. 2. Донецк, 1959.

Вальтер А.А., Еременко Г.К., Стремовский А.М. О кальциевом ринките из щелочных пород Украины // Докл. АН СССР. – 1963. – 150, № 3. – С. 639-641.

Возняк Д.К., Кривдік С.Г., Кульчицька Г.О., Вишневський О.А. Кристали магнетиту з лейкократового маріуполіту Приазов'я // Геолого-мінералогічний вісник Криворізького національного університету, 2015. – № 1 (33). – С. 5-13.

Гаценко В.О., Луньов Є.С. Нові дані про дайки лужних пікритів та пікробазальтів Покрово-Кіріївського масиву Приазовського мегаблоку Українського щита // Вісник Криворозького університету, 2015. № 1 (33). – С. 42-48.

Гейко Ю.В., Орлова М.П., Филоненко В.И. Псевдолейцитовые лампроиты Украины // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. – 1991. – 120, № 5. – С. 52-55.

Галахов А.В. Петрология Хибинского щелочного массива. – Л.: Наука, 1975. – 256с.

Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья. – Киев: Наук. думка, 1981. – 227 с.

Гоньшакова В.И. и др. Трубки взрыва и дайки кимберлитоподобных пород Русской платформы. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1967 №10. . – С. 133-154.

Гоньшакова В.И. К вопросу о соотношении щелочно-базальтоидной, ультраосновной – щелочной и щелочно-оливин-базальтовой формации устойчивых областей земной коры. – В кн..: Петрология и металлогения базитов. М., «Наука», 1973. . – С. 38-55.

Гоньшакова В.И., Корзун В.П. Особенности проявления щелочно-ультраосновного – щелочно-базальтоидного магматизма на древних платформах (на примере Русской и Сибирской платформ). – В кн.: Земная кора и верхняя мантия, 1968. (Труды XXIII сессии Междунар. геол. конгресса). . – С. 76-89.

Гоньшакова В.И. и др. Петрохимические особенности щелочно-ультраосновного комплекса зоны сочленения Донбасса с Приазовьем. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1968, №9. – С. 123-145.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. – М.: Мир, 1965. – Т. 2. – 408 с.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. – М.: Мир, 1966. – Т. 4. – 481 с.

Джейк А., Люис Дж., Смит К. Кимберлиты и лампроиты Западной Австралии. – М.: Мир, 1989. – 430 с.

Елисеев Н.А., Куншев В.Г., Виноградов Д.П. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. – М.-Л.: Наука, 1965. – 204 с.

Іваницький А. Геогностическое описание Мариупольского округа. – «Горный журнал», 1883, вып. 4, №10. – С. 125-134.

Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агпаитовых магм. – М.: Наука, 1977. – 120 с.

Клемм М. Отчёт о геологических исследованиях на площади между Самарой, Днепром, Конкой, Кальмиусом и Торцом. – Труды о-ва испыт. природы при Харьковск. он-те, т. 8, 1874. . – С. 88-95.

Клемм М. Исследования над кристаллическими породами между реками Днепром и Кальмиусом. - Труды о-ва испыт. природы при Харьковск. он-те, т. 11, 1877. . – С. 113-124.

Кривдик С. Г., Амашукели Ю. А., Дубина А. В. Особенности процесса содалитизации пегматоидных мариуполитов Октябрьского массива (Украина)//Мат. XVIII Междунар. конф. “Рудный потенциал щелочного, ким-

берлитового и карбонатитового магматизма", Минск, 9–16 сентября 2011. – Минск: Право и экономика, 2011. – С. 107–108.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. Zn-Mn-тренд еволюції фемічних мінералів лужних порід України // Зб. наук. праць „Мінералогія: сьогодення і майбуття". Мат. XIII наук. читань ім. академіка Євгена Лазаренка. – Львів, 2014. – С. 88-90.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Амашукелі Ю.А., Дубина О.В. Еволюція хімізму фемічних мінералів в Октябрському масиві лужних порід (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн. – 2014. – № 4. – С. 5-19.

Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1990. – 408 с.

Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. Мінералого-петрологічні особливості маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн. – 2016. – № 2. – С. 52-71.

Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Про контактовий вплив сублужних габроїдів (мафітів) Покрово-Киріївського масиву на вміщувальні граніти // Геол. журн. – 2016, т. № 3.-. С. 21-30.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Високомангановий і високотитанистий магнетит із маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Геохімія та рудоутворення. – 2016, т. № 1. – С. 29-45

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Фельдшпатоїди маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Збірник наукових праць УкрДГРІ – 2016, т. № 2 – С. 82-98.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Слюди Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Геохімія та рудоутворення. – 2016, т. № 2. – С. 5-14.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С. Піроксени Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн.– 2016, т. 38, №3 – С. 24-38.

С. Кривдік, В. Гаценко, Є. Луньов. Амфіболи з маліньїтів Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. зб. - 2016. - № 66, вип. 1. - С. 109-118.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Кушнір С.В. Нефелінові сієніти Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн.– 2017, т. 39, №2 – С. 29-45.

С.Г. Кривдік, В.В. Шаригін, В.О. Гаценко, Є.С. Луньов. Особливості хімічного складу амфіболів з маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Матеріали X наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка 9-11 вересня 2016 р. (м. Львів). – 2016. – С. 59-61.

С.Г. Кривдік, В.В. Шаригін, В.О. Гаценко, Є.С. Луньов. Особливості хімічного складу та форми виділення нефеліну в маліньїтах Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Матеріали X наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка 9-11 вересня 2016 р. (м. Львів). – 2016. – С. 51-53.

С.Г. Кривдік, В.В. Шаригін, В.О. Гаценко, Є.С. Луньов. Нові дані про піроксени з лужних порід Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Матеріали X наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка 9-11 вересня 2016 р. (м. Львів). – 2016. – С. 47-49.

Кривдік С.Г., Ткачук В.І. Грорудити Східного Приазов'я //Мінерал. журн. – 1996. – 18, № 3. – С. 67-83.

Кривдік С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В. Хімізм піроксенів з родовищ (апатит, ільменіт) основних та ультраосновних порід Українського щита // Геол. журн. – 2009. – № 3. – С. 51-59.

Кривдік С.Г., Дубина О.В. Типохімізм мінералів лужно-ультраосновних комплексів Українського щита як індикатор глибинності їх формування // Мінерал. журн. – 2005. – т.27, №1. – с.64-76.

Кривдик С.Г., Глевасский Е.Б., Левина Р.Л. О составе магнезиально-железистых слюд Черниговского карбонатитового комплекса // Минерал. журн. – 1982. – 4, № 2. – С. 78-85.

Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Раздорожный В.Ф. Палеозойские щелочные породы Восточного Приазовья (Украинский щит) // Минерал. журн. – 2006. – 28, № 2. – С. 5-40.

Кривдік С.Г., Дубина О.В. Типохімізм мінералів лужно-ультраосновних комплексів Українського щита як індикатор глибинності їх формування // Мінерал. журн. – 2005. – т.27, №1. – с.64-76

Костылева-Лобунцова Е.Е., Боруцкий Б.С., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива. В 2-х т. – М: Наука, 1978. – Т.2. – 588 с.

Коваленко Н.И. Кашаев А.А., Знаменский Е.Б., Журавлева Р. М. Относительно вхождения титана в слюды: (эксперим. исслед.) // Геохимия. – 1968. – № 11. – С. 1348-1356.

Коваленко Н.И. Кашаев А.А., Знаменский Е.Б., Журавлева Р. М. Относительно вхождения титана в слюды: (эксперим. исслед.) // Геохимия. – 1968. – № 11. – С. 1348-1356.

Коньков Г.Г., Марченко Е.Я. Щелочные породы и карбонатиты в обрамлении Украинского щита // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 252, № 4. – С. 937-941.

Корзун В.П., Махнач А.С. Верхнедевонская щелочная вулканогенная формация Припятской впадины. – Минск: Наука и техника, 1977. – 162 с.

Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Приазовья. – Киев: Наук. думка, 1981. – 432 с.

Лазаренков В.Г. О распределении макроэлементов в щелочных интрузивных породах // Зап. Всесоюз. минералог. о-ва. – 1978. – Ч. 107, вып. 1. – С. 55.

Лебединский В.И. Магматические формации Притятско-Днепровско-Донецкого грабенообразного прогиба. – Докл. АН СССР, т. 174, №3, 1967. – С. 155-178.

Литвин А.Л., Егорова Л.Н., Кульцикая А.А., Мельников В.С., Шаркин О.П. Богатый стронцием бербанкит из нефелиновых сиенитов Приазовья//Минерал. журн. -1998. – 20, №2. – С.12-18.

Лучицький В.И., Лебедєв П.И. Петрография Украины. Л., Изд-во АН СССР, 1934. . – С. 199.

Луньов Є.С. Геохімічні особливості слюд Покрово-Киріївського масиву. // Матеріали X наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка 9-11 вересня 2016 р. (м. Львів). – 2016. – С. 49-51.

Луньов Є.С. Особливості контактових мінеральних перетворень гранітоїдів в оточенні сублужних і лужних порід Покрово-Киріївського масиву // Матеріали VI всеукраїнської молодіжної наукової конференції – школа «Сучасні проблеми геологічних наук» (ІНН «Інститут геології» Київського Національного університету ім. Т.Г. Шевченка, 14-16 квітня 2016 р.). – Київський Національний університет ім. Т.Г. Шевченка (м. Київ). – 2016. – С. 201-203.

Лагутин П.К., Макухина Г.О. К вопросу о возрасте некоторых эффузивов юго-западной части Донбасса. – «Геол. журнал АН УССР», 1958, т. 18, вып. 2.

Ляшкевич З.М. Метасоматиты Восточного Приазовья. – Киев: Наук. думка, 1971. – 210 с.

Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И. и др. – Киев: Наук. думка, 1981. – 432 с.

Минералогия Хибинского массива (минералы). Т. 2 / Костылева-Лабунцева Е.Е., Боруцкий М.Н., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. – М.: Наука, 1978. – 586 с.

Морозевич І.А. О литологическом составе южнорусской кристаллической площади в пределах Мариупольского уезда. – Изв. геол. гом., 1898, т. 12, вып. 3. . – С. 153.

Морозевич І.А. Геологические исследования, произведённые в Мариупольском уезде летом 1899 г. Изв. геол. гом., 1899, т.17 №6. – С. 168.

Морозевич І.А. О некоторых жильных породах Таганрогского округа. – Труды Изв. геол. гом., нов. сер., вып. 8. СПб, 1903. – С. 196.

Мефферт В.Ф. Об условиях залегания ультраосновных жильных пород в Таганрогском округе Войска Донского. Изд. геол. ком., т. 37, № 3–4, 1918. . – С. 160.

Мефферт В.Ф. Детальная геологическая карта Донецкого каменноугольного бассейна. Описание планшета IX–23. М. – Л., Изд. Главн. Геол..-разв. упр., 1931. – С. 190.

Мефферт В.Ф. Вулканизм и явления метаморфизма. – В кн.: Геология СССР, т. 7. Донецкий басейн. М. – Л., Госгеолтехиздат, 1940. – С. 84.

Макухіна Г.О. Титан-авгіт з базальтів південно-західної окраїни Донбасу. – «Геол. журнал АН УРСР», 1956, т. 16, віп. 3. – С. 101-113.

Макухіна Г.О. Девонські кварцові порфіри та їх туфи. «Геол. журнал», 1959, т. 19, вип. 1. – С. 99-116.

Макухіна Г.О. Петрографія дайково-ефузивного комплекссу південно-західного Донбасу. Вид. АН УРСР, 1961. . – С. 213.

Мінерали рідкісних елементів у маліньїтах Покрово-Киріївського масиву (Україна) та їхній петрогенезис / В. В. Шаригін, С. Г. Кривдік // Мінералогічний журнал. - 2017. - Т. 39, № 1. - С. 19-35.

Молявко В.Г., Гасанов Ю.Л. Класифікація та номенклатура магматичних порід: навчальний посібник з курсу «Петрографія». – К.: ВПЦ «Київський університет», 2001. – 58 с.

Орлова М.П., Борисов А.Б., Орлов Д.М. К проблеме лампроитов России // Геохимия, 1995. – № 4. – С. 487-497.

Ормонт Н.П. Пироксены базальтовых пород бассейна р. Мокрая Волноваха и распределение железа в этих породах. – Вестн. Моск. ун-та, 1956, №1– С. 42-65.

Половко Н.И. Баланс вещества при образовании щелочных метасоматитов Криворожско-Кременчугской зоны. – Киев: Наук. думка, 1970. – 140 с.

Трипільська М.І. Про тектоніку та морфологію вулканогенних утворень південно-східної частини Донецького кряжа. – «Геологический журнал АН УССР», 1958 т. 18, віп. 4. – С. 147-164.

Пономаренко О.М., Кривдік С.Г., Дубина О.В. Ендогенні апатит-ільменітові родовища Українського щита (геохімія, петрологія та мінералогія). – Донецьк: Ноулідж, 2012. – 230 с.

Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах М.: Недра, 1976. - 287 с.

Усенко І.С., Бернадська Л.Г., Котловска Ф.І. Нові дані визначеня абсолютного віку пост протерозойських ефузивних порід. «Геологический журнал», 1958, т. 18, вып. 5. – С. 234-278.

Царовский И.Д., Палеозойские малиньиты зоны сочленения Приазовья с Донбассом. Изв. АН СССР, сер. геол., 1961, №7. – С. 241-245.

Царовский И.Д. Псевдолейцитовый тингуаит-порфир района Еланчика. – Докл. АН СССР, т. 149, №4, 1963. – С. 241-245.

Царовский И.Д. Критерии различия явлений метасоматоза и магматизма в щелочных породах. – В кн.: Происхождение щелочных пород. М., «Наука», 1964. . – С. 70-78.

Царовский И.Д. Нефелиновые сиениты среднего Приднепровья и Приазовья. – Труды Лабор. геологии докембрия, вып. 19, 1964. – С. 272-276.

8Цымбал С.Н. Кимберлиты Криворожского рудного района / В кн.: Кировоградский рудный район. Глубинное строение. Тектонофизический

анализ. Месторождения рудных полезных ископаемых / Под ред. В.И. Старостенко, О.Б. Гинтова. – Киев: РПЦ «Галактика», 2013. – 500 с.

Секисова В.С., Шарыгин В.В., Зайцев А.Н., Стрекопытов С. Ликвационные явления при кристаллизации форстерит-флогопитовых ийолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи, Танзания: по данным изучения включений расплава в минералах // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 12, с. 2173—2197.

Фанерозойский магматизм восточного Приазовья Украинского щита и связанные с ним полезные ископаемые (петрология, геохимия и рудоносность) / Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, и др. – Киев: ЦП «Компринт», 2015. – 318 с.

Юрк Ю.Ю., Марченко Е.Я., Гончарова Е.Н. Бритолит из кристаллических пород Восточного Приазовья (УССР) // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 137, № 4. – С. 947-960.

Nomenclature of Amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. Bernard E. Leake, Alan R. Woolley, C. E. S. Arps et all. // Mineral. Magazine. – 1997. – 61, Issue 2. – P. 295–321.

Ferguson A.K. The crystallization of pyroxenes and amphiboles in some alkaline rocks and the presence of a pyroxene compositional gap // Contrib. Mineral. Petrol. – 1978. – 67. – P. 11-15.

Darrell J. Henry, Charles V. Guidotti. Titanium in biotite from metapelitic rocks: Temperature effects, crystal-chemical controls, and petrologic applications // Am. Mineral., 2002, vol. 87. – P. 375-382.

Icenhower Y.P., London D. Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 MPa H_2O // Contrib. Mineral. Petrol. – 1997. – 127, N 1-2. – P. 17-19.

Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y., et all. Nomenclature of the Micas // The Canadian Mineral., 1998, vol. 36. – P. 41-48.

Brögger W.C. Die Eruptivgestcine des Kristianiagebietes, IV. Das Fengebiet in Telemark, Norwegen // Norsk. Vidensk. Selsk. Skriffer 1, Math. – Naturv. Kl. – 1921. – № 9. – P. 408.

Ronsbo J. G. Rare earth element enrichment in apatite from peralkaline undersaturated rocks // 14-th Gen. Meet. Int. Mineral. Assoc., Stanford, Calif., Juny 13-18, 1986. Abstr. Program. – Washington, D. C., 1986. – P. 215.

Upton B.C.J. The alkalinen igneous complex of Kungnat Fjeld, South Greenland // Mell. Creenland. – 1960. – Bd 123, № 4. – P. 5-145.

Vertainen H., Wooley A.R. The petrology, mineralogy and chemistry of the Sokli carbonatite intrusion, Finland // Bull. Geol. Surv. Finl. – 1976. – № 288. – P. 41-48.

Veen v.d. A.H. Calcite-dolomite ingergrowths in high-temperature carbonate rocks // Amer. Miner. – 1965. – Vol. 50, № 11,12. – P. 2070-2077.

Watkinson D.H. Experimental Studies bearing on the origin of the alkaline rock-carbonatite complex and niobium mineralization at Oka, Quebes // Can. Miner. – Vol. 10, pt 3. – P. 350-361.

Watson E.B/ Two-liquid partition: experimental data and geochemical implications // Contribs. Mineral. and Petrol. – 1976. – Vol. 56, № 1. – P. 119-134.

Wyllie F.J., Huang W.-L. Carbonation and melting reactions in system CaO-MgO-SiO_2-CO_2 at mantle pressures with geophysical and petrological applications // Contribs. Mineral. and Petrol. – 1976. – Vol. 54, № 2. – P. 79-107.

Morozewicz J. Der Mariupolit und seine Blutsverwandten // Miner. und Petrogr. Mitt. – Neue Folge. – 1930. – Bd 40.H 5-6/ – S. 335-336.

Orvilla P.M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phase // Amer. J. Sci. – 1963. – Vol. 261, № 3. – P. 201-377.

Pouwell M., Pouwell R. An olivine-clinopyroxene geothermometer // Contribs Mineral. and Petrol. – 1974. – Vol. 48, № 4. – P. 249-263.

Puustinen K. Geology of the Siilinjarvi carbonatite complex, Eastern Finnland // Bull. Commis. geol. Fin. – 1971. – № 249. – P 1-48.

Quensel P. The alkaline rocks of Almunge // Bull. Geol. Inst. Upsala. – 1914. – № 12. – P. 103-109.

Додаток А

Речовинний склад сублужних гранітоїдів Покрово-Киріївського масиву.

№ пп	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
№ обр	34-101,0	34-131,3	34-134,0	34-137,0	34-192,7	34-195,7	34-206,5	34-216,3	34-221,0	ДМ-5	КЛ-1	Чр-10	
SiO_2	65,80	62,44	62,56	60,33	64,47	66,11	65,98	64,49	65,10	70,78	72,28	70,20	72,78
TiO_2	0,67	1,15	1,24	1,46	1,02	0,67	0,69	1,08	1,04	0,54	0,27	0,69	0,27
Al_2O_3	13,87	15,65	13,22	14,88	13,83	13,28	13,92	14,25	14,01	12,38	12,87	12,40	13,80
Fe_2O_3	3,25	2,78	3,75	5,35	2,56	2,62	1,95	4,35	1,02	0,62	0,26	1,78	0,73
FeO	3,00	4,03	4,00	4,03	3,43	3,29	3,43	3,02	4,58	4,29	2,64	3,36	1,12
MnO	0,11	0,16	0,08	0,13	0,06	0,08	0,08	0,11	0,08	0,07	0,02	0,04	0,03
MgO	1,32	1,12	1,38	1,44	1,29	1,58	1,39	1,20	1,48	0,82	0,66	1,15	0,37
CaO	2,76	2,69	2,94	3,81	2,85	2,76	2,69	2,02	2,66	2,08	1,85	1,50	1,56
Na_2O	3,68	3,44	3,56	3,26	5,38	3,53	4,30	3,08	3,41	2,94	3,01	3,14	3,47
K_2O	3,79	5,04	5,12	2,90	2,74	4,96	3,98	4,89	5,08	4,31	5,14	4,21	4,73
P_2O_5	0,20	0,25	0,25	0,35	0,14	0,24	0,14	0,21	0,19	0,11	0,12	0,12	0,11
S	0,10	0,08	0,26	0,70	0,30	0,05	0,06	0,04	0,03	0,01	0,01	0,02	–
H_2O-	0,09	0,11	0,12	0,17	0,23	0,13	0,09	0,17	0,03	0,01	0,08	0,20	–
ppp	1,21	0,94	1,21	1,44	1,37	0,96	0,83	0,81	1,23	0,59	0,57	1,05	0,32
сумма	99,85	99,88	99,69	100,25	99,67	100,26	99,53	99,72	99,94	99,53	99,78	99,86	99,29
Na_2O+K_2O	7,47	8,48	8,68	6,16	8,12	8,49	8,28	7,97	8,49	7,25	8,15	7,35	8,20
Na_2O/K_2O	0,97	0,68	0,70	1,12	1,96	0,71	1,08	0,63	0,67	0,68	0,59	0,75	0,73
ag	0,80	0,81	0,98	0,61	0,86	0,96	0,88	0,84	0,91	0,88	0,95	0,89	0,89

Примітка: 1-9 – сублужні граніти Покрово-Киріївського масиву, 10 – граніт з Дмітріївського кар'єру, 11 – граніт з лівого берега р. Кальміус, 12 – граніт с. Черненко (р-н Петровсько-Гнутівського родовища), 13 – роговообманкові та біотит-роговообманкові граніти Камьміуського масиву (середній склад n=9) (*Шеремет та ін* 2010).

Додаток Б

Хімічний склад дайкових порід Покрово-Киріївського масиву.

№ пп	№ зр.	Порода	SiO_2	TiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	S	H_2O-	ppp	сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	31-149,6	мікрогаброїд афіровий магнетитовий з флогопітом	43,10	5,14	9,83	5,29	8,50	0,20	6,23	9,69	4,08	0,90	0,90	0,08	0,71	4,94	99,59
2	31-226,7	мікрогаброїд магнетит-флогопітовий	40,60	5,14	7,49	2,58	11,09	0,24	14,26	10,93	1,42	1,50	0,38	0,02	0,97	3,27	99,89
3	31-250	мікрогаброїд магнетитовий порфіровий змінений	34,99	4,27	6,12	6,64	18,88	0,17	9,72	10,92	2,10	0,91	0,76	0,21	0,63	3,51	99,83
4	31-254	мікрогаброїд магнетитовий порфіровидний з флогопітом в основній масі, порфіровидні виділення заміщені карбонатом и хлоритом	38,64	3,78	7,34	5,41	9,72	0,06	11,81	12,03	1,80	1,65	0,89	0,14	0,92	5,39	99,58
5	31-271,0	мікрогаброїд флогопітовий порфіровий змінений	37,86	3,94	8,65	7,66	7,58	0,19	12,24	10,73	2,34	1,40	0,68	0,68	0,95	5,24	100,14
6	31-326,1	мікрогаброїд порфіровий змінений магнетитовий вміщує флогопі	38,97	3,68	7,76	7,75	7,15	0,17	11,83	12,48	2,05	2,10	0,78	0,05	0,69	4,14	99,60
7	31-348,7	мікрогаброїд порфіровидний слабо змінений магнетитовий	40,29	4,00	11,46	6,73	8,44	0,13	10,47	10,21	2,88	1,09	0,12	0,32	0,36	3,61	100,11
8	32-213,5	мікрогаброїд порфіровий	45,98	4,09	10,71	4,96	8,08	0,11	5,99	8,66	5,36	0,30	0,55	0,26	0,16	4,57	99,78
9	34-79,5	монцодіорит	52,88	2,20	17,43	3,88	5,34	0,16	2,89	5,94	2,98	2,60	0,60	0,32	0,20	2,30	99,72
10	34-81,0	мікрогаброїд магнетит-флогопитовий афіровий	34,97	4,90	10,01	7,14	8,26	0,17	11,20	13,25	1,40	1,90	0,81	0,04	0,65	5,75	100,45
11	34-97,3	мікрогаброїд магнетитовий змінений мікропорфіровий	39,51	3,96	11,02	5,65	9,09	0,19	12,08	11,15	1,60	0,60	0,57	0,16	0,72	4,03	100,33
12	34-104,5	мікрогаброїд магнетитовий змінений рідко порфіровий	37,66	4,96	11,46	7,64	7,54	0,17	9,60	10,41	2,38	1,30	0,86	0,12	1,00	4,74	99,84
13	34-112,5	трахідолерит	50,74	2,85	14,65	6,21	6,11	0,20	4,16	4,45	6,20	0,80	0,57	0,29	0,44	2,36	100,03

Продовження Додаток Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
14	34-123,5	мікрогаброїд магнетитовий карбонатизований з рідкісними порфіровими виделеннями (клінопіроксен) а миндалинами (карбонат)	41,39	5,06	10,02	5,68	8,72	0,23	9,27	11,13	2,30	0,75	0,49	0,04	0,41	4,46	99,95
15	34-124,5	мікрогаброїд флогопіт-магнетитовий карбонатизований часто порфіровий (карбонат)	37,45	4,35	9,57	8,21	7,97	0,13	12,16	12,29	1,20	2,18	0,64	0,14	0,63	3,33	100,25
16	34-127,4	мікрогаброїд магнетитовий порфіровий (клінопіроксен) флогопітовий	38,78	4,21	11,02	8,60	7,62	0,19	11,20	10,41	2,40	1,40	0,57	0,15	0,38	3,41	100,34
17	34-140,0	мікрогаброїд магнетитовий порфіровий змінений флогопітовий	38,97	4,09	10,60	5,79	8,12	0,18	12,56	9,71	2,00	1,00	0,63	0,15	0,66	5,15	99,61
18	34-152,0	мікрогаброїд магнетитовий флогопітовий з дрібними міндалинами карбоната	38,02	4,21	10,15	7,42	8,41	0,15	12,28	10,65	1,40	2,40	0,71	0,08	0,46	4,08	100,42
19	34-157,3	мікрогаброїд магнетитовий порфіровий карбонатизований з флогопітом в основній масі	39,30	2,28	6,52	9,78	6,11	0,14	18,86	7,96	0,26	1,00	0,40	0,03	1,49	6,02	100,15
20	34-160,7	магнетит-ільменітовий габроїд	45,07	5,08	12,01	7,70	7,76	0,30	5,84	8,19	4,70	0,10	0,63	0,02	0,30	2,67	100,37
21	34-173,5	магнетит-ільменітовий габроїд змінений	49,13	3,50	13,78	4,84	7,20	0,23	5,32	6,76	4,66	1,50	0,48	0,50	0,42	1,51	99,83
22	34-180,3	мікрогаброїд магнетитовий	41,24	4,78	7,97	7,65	7,87	0,18	9,85	10,77	2,84	1,95	0,64	0,22	0,57	3,10	99,63
23	34-185,0	мікрогаброїд магнетитовый з флогопітом	39,53	5,47	8,29	10,09	8,01	0,19	9,21	10,68	2,25	1,80	0,72	0,19	0,55	3,03	100,01

Продолвження Додаток Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
24	34-189,7	мікрогаброїд флогопіт-магнетитовий	34,87	5,42	8,12	7,70	8,85	0,11	14,24	12,74	0,33	2,00	0,76	0,02	1,31	3,94	100,41
25	34-189,7	мікродіорит-порфірзс флогопітом в основній масі, фенокрісти - клінопіроксен	56,33	2,13	15,48	3,14	4,43	0,19	3,02	4,86	5,28	3,24	0,57	0,23	0,09	1,23	100,22
26	34-192,8	дрібно-середньозернистий габроїд флогопітовий	37,46	5,67	6,41	10,15	8,15	0,14	12,29	11,30	1,32	2,00	0,57	0,25	0,56	3,76	100,03
27	34-204,9	мікрогаброїд порфіровий змінений	41,12	5,42	9,30	5,43	8,85	0,24	10,08	12,22	2,08	1,40	0,43	0,18	0,71	2,85	100,31
28	35-225,0	мікрогаброїд порфіровидний магнетитовий з флогопітом в основній масі, піроксен фенокристів заміщений амфіболом і карбонатом.	37,88	5,81	10,15	6,32	7,77	0,14	8,32	13,06	2,66	1,50	0,73	0,44	0,93	4,64	100,35
29	35-231,0	Мікрогаброїд порфіровидний з флогопіт-магнетитовий основною масою, піроксен фенокристів заміщений амфіболом і карбонатом	35,63	5,81	9,43	6,58	8,14	0,14	11,60	13,38	1,26	2,86	0,79	0,21	0,85	3,48	100,16
30	35-233,0	мікрогаброїд магнетитовий порфіровий (клінопироксен) з флогопітом в основній масі	47,25	4,00	12,04	4,92	8,50	0,19	6,20	8,38	2,94	2,90	0,48	0,18	0,54	1,61	100,13
31	35-234,6	мікрогаброїд порфіровидний з флогопіт- магнетитовій основній масі, піроксен фенокристів заміщений карбонатом	35,81	6,24	7,33	8,93	8,44	0,12	10,97	12,28	1,40	2,30	0,55	0,26	0,65	4,62	99,90

Продовження Додаток Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
32	35-246,0	мікрогаброїд порфіровий з флогопіт-магнетитовою основною масою, фенокристи - клінопіроксен	43,24	5,08	10,46	6,16	7,29	0,14	5,80	9,70	4,42	1,35	0,53	0,04	0,35	5,36	99,92
33	35-276,6	мікрогаброїд флогопітовий афіровий	39,31	5,27	9,28	7,13	8,14	0,12	10,06	13,28	2,28	0,80	0,59	0,17	0,66	3,01	100,10
34	35-290,8	мікрогаброїд магнетитовий порфіровидний змінений	38,02	5,27	10,01	8,31	6,12	0,09	7,64	13,00	2,86	1,30	0,65	0,58	1,58	4,39	99,82
35	35-303,2	мікрогабро-піроксенит флогопіт-магнетитовий	38,43	5,90	7,29	4,68	16,02	0,26	9,29	11,74	1,60	0,65	0,55	0,73	0,05	2,78	99,97
36	35-315,8	мікрогаброїд міндалекам`яний магнетитовий змінений	38,85	5,92	8,11	6,01	8,94	0,10	8,86	11,34	3,21	0,70	0,73	0,43	0,38	6,49	100,07
37	35-347,5	мікропіроксеніт флогопіт-магнетитовий з олівіном? (хлорит)	41,80	4,00	6,23	6,23	10,04	0,20	12,24	14,42	1,08	0,35	0,56	0,79	0,61	1,68	100,23
38	35-348,1	габроїд порфіровий (клінопіроксен) з флогопіт-магнетитовою основною масю	43,91	3,22	12,38	6,30	7,40	0,19	9,92	9,63	2,10	1,40	0,33	0,78	0,20	2,18	99,94
39	36-148,0	мікрогаброїд магнетитовий	39,06	4,05	13,94	9,24	9,50	0,19	7,44	11,87	1,82	0,70	0,21	1,48	0,19	1,30	100,99
40	36-151,2	мікрогаброїд керсутит-магнетитовий нерівномірно порфіровий змінений, порфірові виділення віповнені карбонатом	40,91	3,10	9,71	6,04	7,34	0,08	14,88	10,08	1,54	0,90	0,46	0,15	0,60	4,28	100,07

Продовження Додаток Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
41	36-160,8	мікрогаброїд флогопіт-магнетитовий нерівномірно порфіровий змінений, порфірові виділення віповнені карбонатом і хлоритом	36,88	3,79	10,73	7,30	7,76	0,33	10,48	11,98	1,80	1,30	0,69	0,33	0,64	6,05	100,06
42	36-165,6	мікрогаброїд флогопіт-магнетитовий нерівномірно порфіровий змінений, порфірові виділення виповнені карбонатом	37,35	3,29	9,74	6,61	7,54	0,10	11,68	12,77	1,60	0,80	0,57	0,22	0,87	6,66	99,80
43	36-236,2	мікрогаброїд керсутит-магнетитовий афіровий	40,99	3,79	10,70	6,75	7,83	0,14	8,96	12,32	2,20	1,00	0,53	0,26	0,44	3,80	99,71
44	36-295,0	мікрогаброїд магнетит-керсутитовий	40,85	3,29	11,55	5,01	8,84	0,17	11,60	11,09	2,00	1,00	0,63	0,21	0,30	3,11	99,65
45	36-296,7	дрібно-середньозернистий піроксеніт керсутит-магнетитовий	40,14	2,44	7,59	6,59	8,12	0,18	17,28	8,96	0,90	0,90	0,43	0,27	0,63	4,83	99,26
46	36-300,0	мікрогаброїд магнетит-керсутитовий	40,92	3,46	10,99	2,96	8,48	0,17	12,78	11,36	1,80	1,00	0,61	0,19	0,47	4,66	99,85
47	79-Г	мікрогаброїд магнетитовий порфіровий (клінопіроксен) (дайка в анадольских гранітах)	36,40	9,24	6,60	10,66	8,86	0,24	8,83	14,19	0,72	0,18	0,29	0,01	0,30	2,69	99,56

Примітка. 1-8 и 28-46 - дайкові породи серед габро і піроксенітів, св. 32, 35, 36; 9-27 - дайкові породи серед змінених гранітів, св. 34; 47 - дайка в гранітному кар`єрі с. Андріївка. Аналізи выконані в ІГМР НАН України, аналітики: Красюк О. П. - проби: 8, 14, 22, 23, 25, 26 (34-189,7), 30, 31, 34, 35. Проби 1-7; всі інші - Ренкас А. В. Для проби 47 $C0_2$ - 0,35.

Додаток Б1

Хімічний склад нефелінових сієнітів (ювітів) Покрово-Киріївського масиву.

№п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
№ зразків	–	504/84	–	–	–	–	–	–	497/84	–	487/87с	–	948	–	630	634	686	–	–	–
Свердловини	–	325	173	–	173	173	173	173	325	325	187	–	–	–	–	–	–	20г	187	453
Глибина, м	–	64,0-65,5	228	–	–	–	–	125,3	105,5	77,5	–	–	–	–	–	–	–	153,0		141,2
Джерело	[19]	Авторські	[1]					Авторські			[7]	[3]	[13]				[16]	[3]	[1]	
SiO_2	51,41	49,31	52,68	50,50	48,98	49,46	50,83	51,48	47,62	48,62	50,78	49,56	51,58	50,77	54,05	50,73	50,06	50,34	51,63	51,83
TiO_2	0,47	0,57	1,31	1,26	1,35	0,79	0,85	0,84	0,37	0,57	0,81	1,04	0,87	0,83	0,65	1,06	1,85	1,62	1,87	1,39
Al_2O_3	20,41	20,79	19,67	20,70	19,06	19,67	19,78	20,85	19,65	19,83	21,77	19,20	20,34	20,91	19,03	19,43	20,00	19,22	20,67	20,45
Fe_2O_3	1,08	2,63	4,80	2,70	5,23	2,19	3,67	2,99	1,53	2,47	3,23	3,34	3,12	3,90	3,11	2,32	3,14	2,63	2,74	2,22
FeO	1,55	2,73	1,19	2,44	2,47	4,57	1,59	2,86	3,31	3,16	1,15	2,92	1,81	1,87	3,15	3,12	3,08	2,85	2,90	2,61
MnO	0,06	0,36	0,21	0,23	0,21	0,32	0,26	0,31	0,62	0,40	0,27	0,30	0,38	0,36	0,27	0,20	0,21	0,13	0,35	0,06
MgO	0,10	0,90	0,64	1,93	0,81	0,28	0,73	1,08	1,14	1,30	1,03	1,01	0,60	0,90	2,70	1,01	3,13	2,72	0,96	2,32
CaO	4,27	2,36	2,08	2,94	4,95	3,83	3,33	2,52	3,42	4,60	3,11	3,87	2,46	3,01	0,70	2,89	3,05	2,83	2,39	2,61
Na_2O	6,67	7,34	7,46	7,85	7,42	7,62	6,80	5,83	6,32	5,88	6,25	7,07	6,25	3,41	1,00	0,21	2,99	3,77	4,53	2,55
K_2O	8,21	9,86	8,49	7,65	6,67	8,21	8,40	8,46	8,28	8,96	9,28	7,54	9,47	8,88	12,34	12,75	8,17	8,68	10,25	9,20
P_2O_5	0,36	0,11	–	0,16	0,09	0,11	0,07	0,13	0,15	0,15	0,04	0,10	–	–	–	–	0,17	0,17	–	–
H_2O^-	0,19	0,40	0,09	0,09	–	0,39	0,20	0,06	0,47	0,46	0,30	–	0,43	0,90	0,64	0,48	0,37	–	–	–
H_2O^+	2,01	–	1,07	–	–	–	2,16	–	–	–	2,49	–	–	–	–	–	2,93	–	0,81	2,55
BaO	0,05	–	–	–	–		–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,36		–	–	–
ZrO_2.	0,04	–	–	–	–		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
В.п.п.	–	2,16	–	1,54	–	0	–	2,04	6,58	3,12	0	2,32	1,82	3,59	2,53	1,75	0	3,59	–	2,26
S (SO_3)	0,27	0,02	–	(0,14)	–	–	(0,14)	0,10	0,10	0,03	(0,06)	(0,33)	0,10	0,16	0,15	–	0,18	(0,12)	–	–
CO_2	3,04	–	–	0,21	2,40	1,98	–	–	–	–	–	–	0,98	0,27	0,16	4,14	0,46	–	–	–
F	0,02	–	–	0,07	–	–	0,40	–	–	–	0,18	–	–	–	–	–	0,02	–	–	0,14
Cl	–	–	–	0,05	–	–	0,40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,01	–	–	–
Сума	100,21	99,54	99,69	100,32	99,64	99,42	99,45*	99,55	99,56	99,55	100,75	98,60	100,21	99,76	100,48	100,45	99,82	98,67	99,10	100,19
Fe/(Fe+Mg)	0,90	0,76	0,83	0,59	0,83	0,93	0,79	0,74	0,70	0,70	0,69	0,77	0,81	0,77	0,55	0,74	0,51	0,52	0,76	0,53
(Na+K)/Al	0,98	1,09	1,09	1,02	1,02	1,03	1,03	0,90	0,99	0,98	0,93	1,03	1,03	0,73	0,79	0,73	0,69	0,81	0,90	0,69
Na_2O+K_2O	14,88	17,20	15,95	15,50	14,09	15,83	15,20	14,29	14,60	14,84	15,53	14,61	15,72	12,29	13,34	12,96	11,16	12,45	14,78	11,75

в суму входить 0,11% TR_2O_3.

1 – ювіт із району Ювет, комплекс Фен [19]; **2** – ювіт, св. 325; **3-8** – ювіти та нефелінові сієніти, св. 173 (ан. 7 – середня проба, за [1]; **9, 10** – ювіти, св. 325; **11** – св. 187 [7]; **12** – середній склад нефелінових сієнітів з 12 аналізів [3]; **13** – ювіт свіжий [13]; **14** – нефеліновий сієніт зі зміненим нефеліном і свіжими фемічними мінералами [13]; **15** – змінений нефеліновий сієніт – змінений нефелін і хлоритизовані фемічні мінерали [13]; **16** – змінений нефеліновий сієніт з карбонатизованими фемічними мінералами [13]; **17** – псевдолейцитовий тингуаіт-порфір (за [7] – фонолiт), [16]; **18** – псевдолейцитовий тефрифонолiт [3]; **19, 20** – нефелін-калішпатові порфіри: (19-20 – середнє з 10 аналізів) [1]. Аналізи 2, 9-11 виконані в ИГМР НАН України, аналітик О.П. Красюк.

Додаток В

Результати мікрозондових аналізів клінопіроксенів з дайкових сублужних габроїдів (ан. 1-5 – зразок 34-180,3, ан. 6-16 – зразок 36-236,2) та хімічних аналізів монофракцій з піроксенітів та перидотиту Покрово-Киріївського масиву.

Вміст, ваг. %	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**
SiO_2	48,04	48,82	48,98	47,87	48,84	46,35	50,44	45,89	45,58	48,13	49,19	50,04	45,91	46,68	45,20	46,15	50,20	50,00	52,20	47,00
TiO_2	3,06	3,00	3,05	3,12	3,00	4,11	2,13	4,46	4,43	3,75	3,44	2,43	4,79	4,16	4,66	4,35	2,38	2,19	1,25	5,14
Al_2O_3	3,00	3,13	3,71	4,37	4,01	5,91	4,90	6,27	6,48	4,71	4,67	2,57	6,12	5,35	6,56	5,39	1,65	2,97	2,46	4,20
Fe_2O_3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,24	2,80	1,73	1,88
FeO	9,29	8,04	7,52	7,35	7,90	7,87	7,10	8,49	8,35	7,28	6,67	6,48	8,09	7,85	8,28	8,36	6,18	5,87	2,70	4,45
MnO	0,00	0,10	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,08	0,17	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,09	0,10	0,18
MgO	13,72	13,94	12,98	13,33	13,40	13,38	15,73	12,94	12,75	14,08	14,15	14,90	12,97	13,04	12,62	13,16	14,10	15,53	15,37	13,65
CaO	21,89	22,36	22,56	23,40	21,83	21,30	18,76	21,16	21,53	21,31	21,01	23,06	21,36	21,98	21,79	22,11	22,32	19,20	22,60	22,80
Na_2O	0,63	0,55	0,53	0,41	0,78	0,77	0,38	0,67	0,43	0,60	0,76	0,42	0,58	0,77	0,70	0,45	0,60	0,60	0,38	0,70
K_2O	0,05	0,04	0,05	0,06	0,07	0,00	0,40	0,05	0,00	0,09	0,07	0,10	0,09	0,06	0,08	0,02	0,00	0,10	0,00	0,00
Cr_2O_3	0,32	0,00	0,63	0,09	0,03	0,30	0,16	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,09	0,11	0,11	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
впп	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,00	0,80	0,59	0,00
Сума	100,00	99,98	100,01	100,00	100,01	100,59	100,81	99,25	100,59	100,84	99,13	100,30	99,11	100,60	100,97	99,52	99,89	100,15	99,38	100,00
Формульні коефіцієнти (розрахунок на 4 катіони)																				
Si	1,79	1,82	1,83	1,78	1,82	1,73	1,86	1,71	1,71	1,79	1,82	1,85	1,72	1,74	1,69	1,73	1,88	1,87	1,93	1,75
Ti	0,09	0,08	0,09	0,09	0,08	0,12	0,06	0,13	0,13	0,11	0,10	0,07	0,14	0,12	0,13	0,12	0,07	0,06	0,04	0,14
Al	0,13	0,14	0,16	0,19	0,18	0,26	0,21	0,28	0,29	0,21	0,20	0,11	0,27	0,24	0,29	0,24	0,07	0,13	0,11	0,19
Fe^{+2}	0,29	0,25	0,24	0,23	0,25	0,25	0,22	0,27	0,26	0,23	0,21	0,20	0,25	0,25	0,26	0,26	0,06	0,08	0,05	0,05
Fe^{+3}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,19	0,18	0,11	0,14
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Mg	0,76	0,77	0,72	0,74	0,74	0,74	0,86	0,72	0,71	0,78	0,78	0,82	0,72	0,72	0,70	0,73	0,79	0,86	0,85	0,76
Ca	0,88	0,89	0,90	0,93	0,87	0,85	0,74	0,85	0,86	0,85	0,83	0,91	0,86	0,88	0,87	0,89	0,89	0,77	0,89	0,91
Na	0,05	0,04	0,04	0,03	0,06	0,06	0,03	0,05	0,03	0,04	0,06	0,03	0,04	0,06	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe#	0,28	0,24	0,25	0,24	0,25	0,25	0,20	0,27	0,27	0,22	0,21	0,20	0,26	0,25	0,27	0,26	0,25	0,23	0,16	0,20
Мінали, мол.%																				
Wo	45,40	46,50	48,50	49,10	46,70	46,20	40,60	46,20	46,90	45,70	45,70	47,20	46,70	47,50	47,50	47,10	46,00	40,50	46,9	48,8
En	39,60	40,30	38,90	38,90	39,90	40,40	47,40	39,30	38,70	42,00	42,90	42,40	39,50	39,20	38,30	39,00	40,40	45,60	44,4	40,6
Fs	15,00	13,20	12,60	12,00	13,50	13,30	12,00	14,60	14,40	12,30	11,40	10,30	13,80	13,30	14,10	13,90	13,50	13,90	8,7	10,6

П р и м і т к а. Аналізи 1-16 виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (“JEOL”, Японія) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР), аналітик О.А. Вишневський. Анализи 17-20 титаноавгітів наведено по [2]. 17 –з піроксеніту сверд. 323, гл. 150,5-152,5 м; 18 –з піроксеніту сверд. 172, гл. 56 м; 19 – з перидотиту сверд. 155, гл. 136 м; 20 – з авгититу (дайка в гранітах, кар’ер с. Андріївка).

Додаток В1

Результати вибіркових мікрозондових аналізів клінопіроксенів з маліньїту Покрово-Киріївського масиву (зразок 86-5-2).

Вміст,	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO_2	51,21	51,62	52,07	52,09	52,46	52,05	51,82	52,41	52,07	52,74	51,3	51,77	51,69	52,78	52,56	50,96	53,25	52,44	52,26	52,48	52,39	51,6
TiO_2	1,57	1,62	1,62	1,05	0,77	0,88	0,82	0,93	0,72	0,85	0,78	0,8	1,98	0,93	0,88	1,13	1,0	1,03	0,93	0,8	0,87	0,88
Al_2O_3	2,33	2,12	2,08	0,91	0,76	0,64	0,7	0,79	0,68	0,62	0,66	0,64	0,68	0,43	0,47	0,66	0,47	0,79	0,57	0,91	0,55	0,62
FeO	5,57	5,35	5,51	15,67	18,45	19	19,03	17,69	18,83	19,98	20,29	20,89	20,2	23,67	24,28	20,43	24,56	18,95	21,46	16,04	22,82	20,21
MnO	0,18	0,23	0,19	0,72	0,84	0,83	0,89	0,94	0,92	0,81	0,94	0,74	0,85	0,96	0,87	0,88	0,84	0,89	0,8	0,83	1,01	0,94
MgO	15,09	15,02	15,64	8,39	6,77	6,25	6,22	7,21	6,45	5,7	5,24	5,36	5,06	3,45	3,03	5,02	2,39	5,87	4,61	7,96	3,95	5,22
CaO	22,58	22,68	22,78	17,94	15,03	13,45	13,96	15,73	14,72	13,24	12,4	12,24	12,35	9,5	8,45	12,41	7,64	13,49	11,12	16,54	10,13	12,2
Na_2O	1,24	1,01	0,96	3,44	5,49	5,8	5,89	4,91	5,39	6,55	6,39	6,7	6,79	8,32	8,94	6,28	9,79	5,96	7,63	4,33	8,11	6,75
V_2O_3	0	0	0	0	0,24	0	0	0,18	0,16	0	0,22	0,29	0,28	0,18	0,34	0,22	0,31	0,24	0,35	0	0,22	0,19
Сумма	99,77	99,13	100,3	99,11	100,6	98,9	100,97	99,52	100,96	98,88	99,74	99,88	99,88	100,22	99,82	99,25	100,59	99,13	99,74	99,88	100,05	99,25
Формульні коефіцієнти (розрахунок на 4 катіони)																						
Si	1,88	1,90	1,89	1,97	1,96	1,98	1,96	1,96	1,97	1,97	1,97	1,96	1,96	1,99	1,98	1,97	2,00	1,99	1,97	1,98	1,97	1,97
Ti	0,04	0,05	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
Al	0,10	0,09	0,09	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,02	0,03
Fe^{+2}	0,17	0,17	0,17	0,49	0,58	0,61	0,60	0,55	0,60	0,63	0,65	0,66	0,64	0,75	0,77	0,66	0,77	0,60	0,68	0,51	0,72	0,65
Mn	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Mg	0,83	0,82	0,85	0,47	0,38	0,36	0,35	0,40	0,36	0,32	0,30	0,30	0,29	0,19	0,17	0,29	0,13	0,33	0,26	0,45	0,22	0,30
Ca	0,89	0,89	0,89	0,73	0,60	0,55	0,57	0,63	0,60	0,53	0,51	0,50	0,50	0,38	0,34	0,51	0,31	0,55	0,45	0,67	0,41	0,50
Na	0,09	0,07	0,07	0,25	0,40	0,43	0,43	0,36	0,40	0,48	0,48	0,49	0,50	0,61	0,65	0,47	0,71	0,44	0,56	0,32	0,59	0,50
V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
F#	0,17	0,17	0,16	0,51	0,60	0,63	0,63	0,58	0,62	0,66	0,68	0,69	0,69	0,79	0,82	0,70	0,85	0,64	0,72	0,53	0,76	0,68
Мінали, мол.%																						
Wo	46,9	47,3	46,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
En	44,2	43,6	44,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fs	8,9	9,1	9,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ac	–	–	–	25,2	39,8	42,8	43,3	35,6	39,5	47,5	47,6	49,2	49,8	60,8	65,4	47	71,1	43,7	55,8	31,6	59,2	50
Di	–	–	–	43	37,5	32	34,6	37,7	34,7	33,1	28	28	27,6	18,8	17,7	26,2	19,4	32,7	27,8	42,9	22,5	29,8
Hed	–	–	–	24,2	17,8	17,7	17	19,8	20	15	17,6	17	14,1	13,8	11,2	19	5,8	16,3	11,9	18,9	12,6	14,5

Примітки: – мінал не розраховувався. 1-8 – дослідження в зональному фенокристі: 1-3 – ядро, 4-8 – оболонка кристалу (схему вимірювання приведено на рис. 4,); 9-10 – фрагменти оболонки фенокристів; 11-22 – мікроліти та з основної маси маліньїту. Аналізи виконано за допомогою скануючого електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), в ІГМ СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін.

Додаток В2

Мікрозондові аналізи нефеліну (зразок 86-5-2)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
SiO_2	42,02	42,70	41,87	42,89	41,78	42,02	42,34	41,38	44,69	41,42	41,80	44,41	44,43	45,68	41,27	42,83	42,57	43,81	41,20	41,27	42,72	42,00	44,13	44,52	44,01	42,32	42,15	44,11	43,36	42,98	41,01
Al_2O_3	32,10	31,57	32,20	31,88	31,82	31,38	31,78	32,84	32,35	32,39	35,03	32,35	32,40	29,51	32,10	31,72	33,10	31,55	35,28	34,63	34,63	32,97	32,12	33,10	32,06	32,59	32,44	32,10	32,65	31,57	31,97
FeO	3,33	2,98	3,53	3,02	3,36	3,13	2,95	2,83	1,88	3,24	0,49	2,46	2,06	2,79	3,06	3,11	2,79	2,29	0,00	0,28	0,00	1,83	1,94	2,02	1,80	3,34	3,11	2,11	1,85	2,68	3,42
CaO	–	–	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,17	0,14	0,21	1,13	0,0	0,15	0,0	0,20	0,13	0,25	0,52	0,00	0,00	–	–	–	0,0	0	0,13	0,13	0,0
Na_2O	16,27	16,49	16,38	16,30	16,24	16,20	16,43	16,51	16,70	16,39	16,77	16,66	16,58	14,77	16,01	16,55	16,82	16,58	16,54	16,27	16,42	16,34	16,62	17,08	16,81	16,71	16,35	16,20	16,32	16,18	15,83
K_2O	7,14	6,48	7,22	6,90	7,31	7,29	6,89	7,50	6,38	7,32	7,83	6,64	6,65	5,60	7,41	7,10	7,55	6,46	7,90	7,66	7,07	6,87	6,32	6,58	6,29	7,50	7,49	6,11	6,36	6,61	7,98
Сума	100,86	100,23	101,18	100,99	100,51	100,02	100,39	101,06	102,00	100,76	102,09	102,66	102,34	99,49	99,85	101,47	102,84	100,89	101,50	100,37	101,36	100,00	101,14	103,3	100,97	102,47	101,54	100,69	100,68	100,14	99,61
Мінали, мас.%																															
He	66,74	68,17	66,36	66,85	65,98	65,70	67,46	67,74	69,13	67,19	72,45	67,73	68,29	65,98	66,95	65,90	66,76	70,43	73,48	73,44	74,35	70,97	69,49	69,45	69,86	65,75	66,09	69,98	70,90	68,38	66,57
Ks	23,97	21,75	24,24	23,16	24,54	24,47	23,13	25,18	21,42	24,57	26,27	22,29	22,32	18,80	24,88	23,83	25,35	21,67	26,52	25,71	23,73	23,06	21,22	22,09	21,12	25,18	25,14	20,51	22,19	24,77	23,00
Q	1,38	3,00	1,02	2,82	1,50	2,40	2,40	0,36	4,98	0,54	0,12	4,14	4,50	8,59	0,90	2,88	1,26	2,46	–	0,18	1,92	1,62	4,68	3,66	4,74	1,14	1,38	4,50	3,36	3,06	0,54
$NaFe^{3+}SiO_4$	7,91	7,08	8,38	7,17	7,98	7,43	7,01	6,72	4,47	7,70	1,16	5,84	4,89	6,63	7,27	7,39	6,63	5,44	0,00	0,67	0,00	4,35	4,61	4,80	4,28	7,93	7,39	5,01	4,39	6,37	8,12

Продовження табл. 4.4

	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
SiO_2	43,58	41,89	42,12	42,89	42,15	42,47	44,95	42,12	41,65	43,58	43,45	41,91	42,79	43,77	42,49	43,56	42,10	42,08	41,91	40,90	42,02	41,01	43,26	40,33	43,88
Al_2O_3	33,61	36,62	32,80	33,69	32,27	32,10	32,33	32,46	31,93	33,42	32,42	31,57	42,79	43,77	42,49	43,56	42,10	42,08	41,91	40,90	42,02	41,01	43,26	40,33	43,88
FeO	2,20	0,26	3,54	2,52	3,02	3,34	2,05	2,88	3,20	1,25	1,57	3,36	3,53	2,66	3,62	1,98	3,54	0,48	2,92	0,40	2,29	4,14	3,29	4,64	2,12
CaO	0,0	0,00	0,00	–	0,00	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,17	–	0,00	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,14	0,0	0,0	–	0,15
Na_2O	16,61	16,74	16,58	17,09	16,45	16,40	16,80	16,39	16,46	16,55	16,22	16,27	16,42	16,43	16,28	16,46	16,45	16,65	16,42	16,42	16,65	15,96	16,78	15,88	16,71
K_2O	6,85	7,87	7,52	7,78	7,36	7,20	6,12	7,32	7,46	6,85	6,48	7,14	7,26	6,48	7,13	6,54	7,10	7,97	7,55	8,08	7,76	7,40	7,60	6,13	6,46
Сума	102,85	103,37	102,53	103,98	101,25	101,52	102,24	101,18	100,70	101,66	100,31	100,25	101,44	100,92	101,53	100,81	101,28	102,89	101,32	101,02	102,33	99,78	104,08	96,75	101,16
Мінали, мас.%																									
He	69,61	72,96	65,81	66,81	66,50	65,68	68,82	67,15	65,92	70,85	70,56	66,13	64,43	67,55	65,66	69,51	66,32	72,10	66,51	71,93	67,91	63,95	65,24	67,99	68,71
Ks	23,00	26,42	25,24	26,12	24,71	24,17	20,54	24,57	25,04	23,00	21,75	23,97	24,37	21,75	23,94	21,95	23,83	26,76	25,35	27,12	26,05	24,84	25,51	19,24	21,69
Q	2,16	–	0,54	1,08	1,62	2,22	5,77	1,44	1,44	3,18	3,96	1,92	2,82	4,38	1,80	3,84	1,44	–	1,20	–	0,60	1,38	1,44	2,47	4,56
$NaFe^{3+}SiO_4$	5,23	0,62	8,41	5,99	7,17	7,93	4,87	6,84	7,60	2,97	3,73	7,98	8,38	6,32	8,60	4,70	8,41	1,14	6,94	0,95	5,44	9,83	7,81	10,30	5,04

Продовження табл. 4.4

	57	58	59	60	61	62
SiO_2	43,69	43,73	42,38	40,37	38,70	41,89
Al_2O_3	43,69	43,73	32,39	34,77	33,63	34,96
FeO	1,67	1,84	2,56	0,00	0,27	0,33
CaO	0,0	0,00	0,0	0,13	0,97	0,00
Na_2O	16,73	16,69	16,51	16,31	16,42	16,51
K_2O	6,35	6,35	7,06	7,88	7,31	7,78
Сума	100,71	100,82	100,80	99,45	97,30	101,47
Не	69,79	71,19	68,12	73,55	74,92	71,42
Ks	21,32	21,32	23,70	26,45	24,45	26,12
Q	4,92	3,12	2,10	–	–	1,68
$NaFe^{3+}SiO_4$	3,97	4,37	6,08	0,00	0,64	0,78

1-3 – пойкілітові включення нефеліну в біотиті. 4-14 – інший фрагмент породи: 4-9 – пойкілітові включення нефеліну в калішпаті; 10-14 – включення в гетценіті 11 – окреме дрібне (близько 20 μm) зерно, 12-14 – включення дрібного агрегату (нефелін і цеоліт), в центрі якого розеткоподібні виділення ешиніту. 15 – інший фрагмент породи, включення нефеліну (типу мікроміароли) в зростанні з натролітом в гетценіті. 16, 17 – інший фрагмент породи: 16 – нефелін зі смуг, що проростають субпаралельно по видовженню кристалу гетценіту; 17 - нефелін за межами кристалу гетценіту в зростанні з біотитом. 18-20 – той же фрагмент породи, аналізи виконувалися при більшому збільшенні: 18 – ідіоморфне включення нефеліну в гетценіті 19-20 – включення типу мікроміароли в гетценіті, що складається з катаплеїту, калішпату, дрібних зерен нефеліну (вторинного?), ешиніту, цеолітів. 21 – мікроскопічне міаролоподібне включення в гетценіті з того ж фрагменту породи (сканування при більшому збільшенні), складається з бурбанкіту, цеолітів, дрібних зерен нефеліну (вторинного?), флюориту. 22 – інший фрагмент породи, нефелін контактує з фторапатитом і флюобритолітом та егірином. 23-25 – інший фрагмент породи з крупним зерном титаніту, навколо якого основна маса з калішпату з пойкілітовими включеннями нефеліну. 26, 27 – інший фрагмент маліньїту з кристалами магнетиту; одне з зерен нефеліну контактує з магнетитом та егірином (ан. 26), друге (ан. 27) – основній калішпатовий масі. 28, 29 – інший фрагмент шашки, пойкілітові включення нефеліну в гетценіті; 30 – нефелін в калішпатовій масі поза межами кристалу гетценіту. 31-34 – інший фрагмент шашки: 31 – ідіоморфний кристал нефеліну в аніті; 32 – в основній калішпатовій масі; 33, 34 – включення в аніті. 35 – інший фрагмент породи в основній нефелін-калішпатовій масі. 36 – інший фрагмент породи в основній нефелін-калішпатовій масі біля крупного зерна флюоркафіту. 37-39 – інший фрагмент шашки з зональним піроксеном: 37 – пойкілітове ідіоморфне включення в крайовій частині зонального піроксену; 38, 39 – інший фрагмент породи: центр і край невеликого пойкілітового включення нефеліну в калішпаті. 40-43 – інший фрагмент шашки (з крупним кристалом гетценіту): 40 – з нефелін-калішпатової основної маси породи; 41-43 – окремі пойкілітові включення в гетценіті. 44 – інший фрагмент шашки з крупним зерном содаліту (гексагональної форми) з включенням різних мінералів (егірину, титаніту, канкриніту); аналізоване зерно нефеліну в оточуючій нефелін-калішпатовій масі. 45-50 – інший фрагмент шашки з крупним зерном біотиту з численними дрібними пойкілітовими включеннями нефеліну, сфену та дещо більшими включеннями егірину (біотиіт також утворює зростки з егірином): 45, 46 – центр

і край одного з включень нефеліну в біотиті; 47, 48 – те ж, друге включення; 49 – дрібне включення нефеліну в зростанні з калішпатом в біотиті; 50 – крупніше (більше 100 μm) зерно нефеліну в приконтактовій частині біотиту з нефелін-калішпатовою основною масою породи (рис.). 51, 52 – інший фрагмент шашки: 51 – дрібне зерно нефеліну в контакті з егірином; 52 – зросток дрібного зерна нефеліну з калішпатом в оточенні титаніту, флюоркафіту і стронціаніту. 53-55 – інший фрагмент шашки з крупнішим (100×200 μm) зерном магнетиту: 53, 54 – нефелін (різні зерна) з силікатної основної маси, що оточує магнетит; 55 – дрібне включення нефеліну в магнетиті. 56-58 – інший фрагмент шашки, пойкілітові включення нефеліну (окремі зерна) в гетценіті. 59-61 – інший фрагмент шашки – крупне зерно гетценітуз включеннями різних мінералів : 59 – нефелін в контакті з включеннями типу мікроміароли, які складаються з бурбанкіту, стронціаніту і натроліту; 60, 61 – нефелін (різні зерна) у приконтактовій зоні з іншим включенням типу мікроміароли, яке складається з бурбанкіту, стронціаніту і високозалізистої слюди. 62 – нефелін в приконтактовій зоні з включенням пірофаніту. Аналізи виконані В.В. Шаригіним в Інституті геології і мінералої СВ РАН на приладі Camebax Micro electron microprobe в ІГМ СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін

Додаток В4

Мікрозондові аналізи содаліту, вишневіту, канкриніту і цеолітів (зразок 86-5/2)

	Содаліти								Вишневіт			Канкриніт					Цеоліти і цеолітоподібні мінерали													
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**
SiO_2	37,27	37,35	37,65	37,27	36,45	36,97	36,73	37,03	33,76	34,36	36,20	34,44	34,72	35,00	35,17	35,88	49,80	47,07	51,67	47,02	45,23	44,33	51,84	50,17	51,02	44,88	49,25	40,24	41,44	44,69
Al_2O_3	30,53	31,50	31,93	30,93	30,99	30,52	31,21	29,93	29,12	28,80	28,74	28,66	29,19	28,91	28,97	29,68	26,83	27,79	25,04	27,08	25,53	24,20	25,75	24,83	22,24	23,54	21,94	28,89	23,51	19,25
FeO	1,36	0,00	0,00	0,60	0,90	0,69	0,23	1,31	0,00	0,17	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,35	0,28	0,00	0,28	0,22	1,11	0,00	0,17	0,36	0,35	0,18	0,00	0,23	0,39
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,14	0,00	0,00	0,00	0,55	5,48	5,90	5,69	5,46	5,64	1,83	0,21	0,84	0,27	0,32	1,13	0,62	0,18	0,55	1,72	3,78	5,61	9,89	5,82
Na_2O	25,91	26,03	26,95	25,76	25,73	25,46	25,84	25,44	17,55	17,78	19,52	19,99	19,84	20,13	20,17	20,66	13,61	16,51	15,22	16,39	15,50	13,03	11,16	12,79	12,71	12,41	8,79	10,65	7,71	8,64
K_2O	0,00	–	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	8,91	9,31	5,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,16	0,00	0,00	0,11	0,45	0,27	0,20	0,69	0,60
SO_3	0,65	0,00	–	0,60	0,45	0,80	0,00	0,67	7,79	7,69	7,62	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		–	–
Cl	7,11	7,59	7,84	7,18	7,36	6,80	7,38	7,18	–	0,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		–	–
Сума	100,83	100,47	104,37	102,34	101,89	101,72	101,54	101,56	97,13	98,10	98,05	88,58	89,66	89,73	89,76	92,04	92,43	91,87	92,76	91,14	86,8	83,96	89,37	88,14	87,89	84,10	84,20	85,60	83,47	79,40
Кількість катіонів розраховано на 12 (Si+Al)																	**Кількість катіонів, розраховано на 7 (Na+Al+Si)**													
Si	6,11	6,02	6,00	6,07	6,00	6,06	6,00	6,14	5,95	6,04	6,20	6,06	6,03	6,08	6,09	6,08	3,15	2,94	3,24	2,96	2,99	3,09	3,47	3,36	3,47	3,17	3,57	2,78	2,94	3,44
Al	6,89	5,98	6,00	5,93	6,00	5,94	6,00	5,86	6,05	5,96	5,80	5,94	5,97	5,92	5,91	5,92	2,03	2,04	1,85	2,01	1,99	1,99	2,03	1,96	1,78	1,96	1,88	2,36	1,97	1,75
Fe	0,17	–	–	0,08	0,12	0,08	0,08	0,16	–	0,02	0,06	–	–	–	–	0,02	0,02	0,02	–	0,01	0,01	0,06	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	–	0,01	0,03
Ca	–	–	–	–	–	0,02	0,02	0,00	–	–	0,10	1,04	1,09	1,06	1,01	0,97	0,12	0,02	0,06	0,02	0,02	0,08	0,04	0,02	0,04	0,13	0,30	0,42	0,75	0,48
Na	8,22	8,13	8,38	8,12	8,20	8,14	8,18	8,19	5,99	6,05	6,48	6,79	6,67	6,77	6,77	6,63	1,69	2,00	1,85	2,00	1,99	1,76	1,45	1,66	1,68	1,69	1,24	1,43	1,27	1,29
K					–	0,07	–	0,00	1,99	2,09	1,10	–	–	–	–	–	–	–	–	–							0,02	0,02	0,06	0,06
SO_3(S)	0,08	0,00	–	0,07	0,06	0,10	0,00	0,08	1,03	1,01	0,98	–	–	–	–	–	–	–	–	–										
Cl	1,98	2,07	2,12	1,97	2,05	1,90	2,04	2,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–								

1, 2 – крупне (до 300μm) ромбоподібне зерно (рис 3), включене в гетценіті (дві точки мають содаліту, одна – канкриніту – див. ан 9); 3 – в основній нефелін-калішпатовій масі породи (поряд з крупним зерном сфену); 4-8 – крупне (понад 800μm) з формою витягнутого шестикутника (рис 4) в основній масі породи (в різних точках має склад содаліту, канкриніту та цеолітів (нотроліту); 9, 10 – одне зерно (аналіз двох точок) вишневіту в основній нефелін-калішпатовій масі (поблизу зерна нефеліну); 11 – вишневіт з основної маси біля крупного зерна магнетіту; 12 – канкриніт, точка в тому ж зерні переважно содалітового складу (див. ан. 1, 2); 13 – канкриніт з основної маси породи (в тому ж зерні зафіксовано цеоліти); 14-16 – три точки аналізу канкриніту з того ж крупного зерна, в якому проаналізовано содаліт (див. ан. 4-8); 17 – натроліт, дрібне включення в зональному піроксені поряд з таким же дрібним включенням нефеліну; 18 – точка аналізу натроліту в тому ж зерні, де зафіксовано канкриніт (ан. 13); 19 – те ж зерно, в точках якого проаналізовано содаліт (див. ан. 4-8); 20 – дрібнозерниста маса біля зерна стронціаніту; 21 – в дрібнозернистій масі (з бурбанкітом, стронціанітом); 22 – те ж, з бурканкітом; 23 – дрібнозернисте

включення (міаролоподібне) в гетгеніті, складається з цеоліту, нефеліну і мінералів групи ешиніту (розеткоподібні агрегати); 24 – включення в гетценіті в зростанні з включенням нефеліну; 25 – дрібнозернистий агрегат, зростки цеоліту, стронціаніту і високозалізистого аніту; 26 – цеоліт в основній масі з цеоліту, нефеліну, катаплеїту біля крупного зерна зерна магнетиту; 27 – включення в гетценіті дрібнозернистого міаролоподібного агрегату, що складається з флюориту, нефеліну, бурбанкіту, стронцієвого карбонату; 28 – цеоліт з основної нефелін-калішпатової маси, дрібне зерно біля крупного кристалу титаніту; 29 – цеоліт з дрібнозернистого агрегату (калішпат, нефелін, катаплеїт, ешиніт), міаролоподібне включення в гетценіті; 30 – те ж, дрібнозернисте міаролоподібне включення в гетгеніті, складається з бурбанкіту і цеолітів.

Додаток В5

Результати мікрозондові аналізів флогопітів з дайкового сублужного габроїду Покрово-Кириївського масиву (зразок 36-236,2)

№ аналізу	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
SiO_2	39,16	37,60	37,99	37,89	39,04	38,77	37,91	37,55	38,12
TiO_2	4,42	5,32	5,46	5,19	4,53	4,07	6,02	6,02	5,07
Al_2O_3	13,99	14,74	14,18	14,97	13,59	13,90	13,99	14,62	13,69
FeO	11,04	9,49	9,18	8,96	9,04	10,11	12,50	9,64	9,44
MgO	17,98	18,64	19,31	18,59	20,28	19,15	15,30	18,06	19,25
CaO	0,09	0,60	0,10	0,24	0,08	0,16	0,13	0,03	0,20
Na_2O	0,88	1,10	0,98	1,21	0,96	0,93	1,26	1,31	1,38
K_2O	7,91	8,00	8,29	8,45	7,99	8,20	8,20	8,28	8,23
Cr_2O_3	0,03	0,0	0,0	0,0	0,0	0,19	0,19	0,0	0,09
Сума	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5
Розрахунок на 7 катіонів (Si+Al+Ti+Fe+Mn+Mg)									
Si	2,89	2,78	2,80	2,80	2,84	2,85	2,88	2,79	2,82
Ti	0,25	0,30	0,30	0,29	0,25	0,23	0,34	0,34	0,28
Al	1,21	1,29	1,23	1,31	1,16	1,20	1,25	1,28	1,19
Fe	0,68	0,59	0,57	0,56	0,55	0,62	0,79	0,60	0,59
Mg	1,97	2,05	2,11	2,05	2,20	2,10	1,73	2,00	2,12
Ca	0,01	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,0	0,02
Na	0,13	0,16	0,14	0,17	0,13	0,13	0,19	0,19	0,20
K	0,74	0,76	0,78	0,80	0,74	0,77	0,79	0,78	0,78
Fe/(Fe+Mg)	0,26	0,22	0,21	0,21	0,20	0,23	0,31	0,23	0,22

Аналізи виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (“JEOL”, Японія) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР), аналітик О.А. Вишневський. Перераховано на 95,5%.

Додаток В6

Результати мікрозондові аналізів слюд з маліньїту та ксеноліту в ньому (зразок 13/8-9).

№ аналізу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	41,24	43,82	44,15	44,64	42,46	43,11	41,43	43,35	35,06	36,85
TiO_2	2,39	0,86	0,99	0,70	1,62	1,69	1,81	1,73	2,45	1,8
Al_2O_3	10,65	8,52	7,96	7,55	9,36	8,68	10,25	8,74	6,65	7,75
Fe_2O_3	–	–	–	–	–	–	–	–	9,87	11,1
FeO	10,12	8,81	8,70	9,70	13,43	13,64	10,54	12,21	22,32	17,32
MnO	0,20	0,17	0,0	0,00	0,50	0,44	0,34	0,36	3,57	3,36
MgO	20,75	22,09	22,52	21,62	17,37	16,55	20,60	18,30	5,8	7,49
CaO	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,19	0,00	0,00	1,06	0,6
Na_2O	0,14	0,79	0,74	1,12	0,78	1,17	0,41	0,85	1,29	1,08
K_2O	9,90	10,28	10,21	10,08	9,87	9,97	10,11	9,85	8,42	8,92
Cr_2O_3	0,11	0,11	0,18	0,09	0,08	0,06	0,0	0,11	0	0
F	–	–	–	–	–	–	–	–	0,44	0,2
Впп	–	–	–	–	–	–	–	–	3,33	4,25
Сума	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	100,26	100,72
Розрахунок на 7 катіонів (Si+Al+Ti+Fe+Mn+Mg)										
Si	3,04	3,23	3,25	3,31	3,23	3,32	3,06	3,27	2,98	3,07
Ti	0,13	0,05	0,05	0,04	0,09	0,09	0,10	0,10	0,16	0,12
Al	0,92	0,74	0,69	0,66	0,84	0,79	0,90	0,78	0,67	0,76
Fe^{3+}	–	–	–	–	–	–	–	–	0,69	0,69
Fe^{2+}	0,62	0,54	0,54	0,60	0,85	0,87	0,65	0,77	1,58	1,21
Mn	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,02	0,25	0,24
Mg	2,28	2,43	2,47	2,39	1,97	1,90	2,27	2,06	0,73	0,93
Ca	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,02	0,0	0,0	0,10	0,06
Na	0,02	0,11	0,11	0,16	0,11	0,17	0,06	0,13	0,21	0,18
K	0,93	0,97	0,96	0,95	0,95	0,98	0,95	0,95	0,91	0,94
F	–	–	–	–	–	–	–	–	0,12	0,06
OH	–	–	–	–	–	–	–	–	1,89	1,80
Fe/(Fe+Mg)	0,21	0,18	0,18	0,20	0,30	0,31	0,22	0,27	0,76	0,67

« – » елемент не визначався.

1-4 – тетраферріфлогопіти із ксеноліта в маліньїті; 5-8 – тетраферріфлогопіти з маліньїтів (розсіяні в породі, з дрібними пойкілітовими включеннями нефеліну). Аналізи виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (“JEOL”, Японія) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР), аналітик О.А. Вишневський. Перераховано на 95,5%. 9, 10 – тетраферіаніти з нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву [1, 3].

Додаток В7

Результати мікрозондові аналізів магнезіально-залізистих слюд (I генерації) з маліньїту (зразок 86-5-2).

№ аналізу	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**
SiO_2	40,47	38,36	38,59	38,43	37,18	38,06	38,74	36,33	36,83	36,51	36,78	37,25	37,69	36,58	36,11	34,80
TiO_2	2,59	3,68	3,58	3,39	4,26	4,06	4,22	4,79	4,30	3,13	3,61	4,06	4,07	4,59	4,65	4,32
Al_2O_3	7,93	7,90	8,06	7,83	7,81	8,13	8,23	7,83	7,73	8,57	8,42	8,35	7,71	7,40	7,44	6,71
FeO	17,41	18,74	18,86	21,75	22,88	22,67	24,64	24,32	24,82	30,83	27,25	25,40	24,21	27,60	30,83	33,02
MnO	1,26	1,38	1,33	1,76	1,98	1,93	2,25	2,17	2,22	1,38	1,93	2,07	2,01	2,38	1,78	1,95
MgO	13,95	11,96	11,88	11,02	9,57	9,99	7,67	8,08	8,37	6,20	8,32	8,50	9,04	7,26	4,70	4,47
CaO	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,49	0,34
BaO	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,00	0,91	0,50	0,84	0,0	0,0	0,56	0,00	0,58	0,65	0,51
Na_2O	0,76	0,69	0,58	0,31	0,35	0,07	0,00	0,31	0,23	0,0	0,0	0,0	0,24	0,00	0,00	0,52
K_2O	9,52	9,59	9,56	9,51	9,56	9,89	8,84	9,47	9,71	8,87	9,18	9,31	9,88	9,11	8,63	8,84
V_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,21	0,0
F	1,60	3,19	3,06	1,50	1,91	0,71	0,0	1,71	0,46	0,0	0,0	0,0	0,65	0,0	0,0	0,0
Сума	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5
Розрахунок на 7 катіонів (Si+Al+Ti+Fe+Mn+Mg)																
Si	3,22	3,15	3,16	3,12	3,08	3,09	3,18	3,05	3,05	3	2,99	3,04	3,1	3,02	3,06	2,97
Ti	0,16	0,23	0,22	0,21	0,26	0,25	0,26	0,3	0,28	0,19	0,22	0,25	0,25	0,29	0,3	0,28
Al	0,74	0,76	0,77	0,74	0,77	0,77	0,79	0,77	0,75	0,83	0,8	0,8	0,74	0,72	0,74	0,68
Fe	1,16	1,29	1,29	1,47	1,58	1,54	1,69	1,71	1,73	2,12	1,85	1,73	1,66	1,91	2,18	2,36
Mn	0,08	0,1	0,11	0,12	0,14	0,13	0,15	0,16	0,16	0,1	0,13	0,14	0,14	0,17	0,13	0,14
Mg	1,65	1,42	1,47	1,33	1,18	1,21	0,93	1,01	1,03	0,76	1,01	1,04	1,11	0,89	0,6	0,57
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,04	0,03
Ba	0	0	0	0	0	0	0,03	0,01	0,03	0	0	0,02	0	0,02	0,02	0,02
Na	0,12	0,11	0,1	0,05	0,05	0,01	0	0,05	0,03	0	0	0	0,03	0	0	0,09
K	0,96	1,01	1	0,99	1,01	1,02	0,93	1,02	1,02	0,93	0,95	0,97	1,03	0,97	0,93	0,96
F	0,4	0,83	0,79	0,38	0,5	0,18	0	0,45	0,12	0	0	0	0,17	0	0	0
Fe/(Fe+Mg)	0,41	0,48	0,47	0,53	0,57	0,56	0,65	0,63	0,63	0,74	0,65	0,62	0,60	0,68	0,78	0,81

1 – дрібне включення в зональному піроксені (між центром і краєм зерна); 2, 3 – крупне зерно слюди з пойкілітовими включеннями нефеліну, титаніту, Sr-фторапатиту; 4 – дрібне зерно в основній масі породи; 5, 6 – крупне зерно з пойкілітовими включеннями нефеліну,

титаніту, егірину; 7-12 – крупне зерно з включеннями нефеліну, егірину, ільменіту та інших мінералів; 13, 14 – слюди в основній масі породи; 15, 16 – різні зерна слюди на контакті з крупними (100х200 мкм) кристалом магнетиту.

Аналізи виконувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), в ІГМ СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін. 1, 7, 10-12, 14-16 – скан; 2-6, 8, 9, 13 – мікрозонд.

Перераховано на 95,5%.