

УДК 552.331 (477.7)

**С.Г. Кривдік, В.О. Гаценко, Є.С. Луньов,
О.А. Вишневський, Л.І. Канунікова**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net, vera.gatsenko@ukr.net; lunev_00@ukr.net;
vyshnevskyy@i.ua; kanunikova@gmail.com

МІНЕРАЛОГО-ПЕТРОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МАЛІНЬЇТІВ ПОКРОВО-КИРІЇВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

Розглянуто маліньїти — пересичені лугами (агпаїтові) породи, які є складовою Покрово-Киріївського масиву Приазовського мегаблоку Українського щита. Ці породи складаються з нефеліну, калішпату, лужних піроксенів, Са-На амфіболів, флогопіту, Са-ринкіту, сфену. У маліньїтах іноді спостерігаються ксеноліти порід суттєво флогопітового складу. Вперше за допомогою мікрозондових аналізів визначено хімічний склад породоутворювальних та деяких акцесорних мінералів в маліньїтах та ксенолітах із них. Майже всі мінерали маліньїтів утворюють складні пойкилітові проростання, а в калішпаті, флогопіті, амфіболах та Са-ринкіті наявні численні пойкилітові включення нефеліну. Піроксени маліньїтів наявні у вигляді фенокристів та мікролітів. У фенокритах центральної частина складена діопсидом, а зовнішня оболонка та мікроліти належать до діопсид-геденбергіт-акмітової серії. Автори схильні відносити Покрово-Киріївський масив до габро-сієнітового комплексу (формації), як, наприклад, Октябрський масив. У Покрово-Киріївському масиві, на відміну від Октябрського, чіткіше проявлена калієва специфіка, аж до появи епі- та псевдолейцитових порід, та агпаїтова тенденція еволюції (як в Октябрському та Малотерсянському масивах). Цим пояснюється поява Са-ринкіту та підвищений вміст заліза в нефеліні, а також низька глиноземистість слюд, в яких $K \geq Al$. Зрештою, можна очікувати на знахідки нових мінералів у цьому масиві (в маліньїтах та ювітах), характерних для агпаїтових фельдшпатоїдних сієнітів. Цей масив є потенційно рудоносним на REE, Y і Nb, а також на флюорит.

Ключові слова: маліньїт, нефелін, лужні піроксени, Са-На амфіболи, низькоглиноземистий флогопіт, Са-ринкіт.

Вступ. Покрово-Киріївський масив знаходиться на північно-східній окраїні Приазовського мегаблоку Українського щита (УЩ) у зоні його зчленування зі складчастою структурою Донбасу. Власне маліньїти, які є складовою південної частини цього масиву, розвинуті в р-ні с. Кумачеве (колишнє Покрово-Киріїво). Маліньїти разом з ювітами розбурені свердловинами, матеріал яких нині зберігся лише в колекціях попередніх дослідників. Крім того, в с. Кумачеве біля автобусної зупинки і на правому березі ставу та нижче його греблі наявні досить численні напівобкатані уламки та кутасті брили маліньїтів розміром до 1,0—1,5 м, які простежуються на відстань близько 1 км. Поход-

ження цих уламків і брил не з'ясовано, позаяк вони залягають безпосередньо на четвертинних суглинках або перемішані з ними (в настипах нижче греблі ставу). Ці породи досить щільні, міцні, в'язкі, а в шліфах виглядають досить свіжими. Очевидно, це свідчить, що ці уламки залягають безпосередньо над корінними породами.

Власне ці уламкові маліньїти були предметом наших досліджень. Крім того, для порівняння ми досліджували в шліфах споріднені з маліньїтами більш лейкократові нефелінові сієніти (ювіти) з колекції відділу мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України (В.С. Мельников, Г.О. Кульчицька).

Геологічне положення та умови залягання. Як показано на геологічних схемах попередніх до-

© С.Г. КРИВДІК, В.О. ГАЦЕНКО, Є.С. ЛУНЬОВ,
О.А. ВИШНЕВСЬКИЙ, Л.І. КАНУНІКОВА, 2016

слідників [1, 2, 7], маліньїти та ювіти утворюють окреме інтрузивне тіло, витягнуте в субширотному та північно-східному напрямку, яке залягає (на півдні і заході) серед докембрійських гранітоїдів, граносієнітів (нині їх відносять до так званого хлібодарівського комплексу) та базальтів і різноманітних базальтоїдів (на півночі та північному сході) (рис. 1). На сході інтрузія маліньїт-ювітів контактує з карбонатними осадовими породами (у тому числі й доломітами). Вважається, що контакти маліньїтів (девонського віку) з докембрійськими гранітами переважно тектонічні, хоча відмічалися інтрузивні контакти нефелінових сієнітів із лужноземельними граніто-сієнітами [7, С. 138]. При цьому в цих прикортакових нефелінових сієнітах різко зменшувався вміст Na_2O (і, відповідно, нефеліну), а K_2O залишався на тому ж рівні, що у віддалених від контакту породах [7].

У той же час на іншій геологічній схемі [1] маліньїти (так звані маліньїтоподібні породи) об'єднуються з фонолітоїдними породами, а нефелінові сієніти поширені обмежено і залягають серед маліньїтів у західній частині масиву лужних порід. Загалом площа цих лужних порід становить 3,5–4,0 км² [12]. Північніше масиву маліньїт-ювітів наявні два інтрузивних тіла, складених сублужними піроксенітами, габро і перидотитами, які також залягають серед докембрійських гранітоїдів та палеозойських вулканітів переважно основного складу (рис. 1). Масиви піроксенітів та габро також контактують з нижньокарбонатовими карбонатними породами.

Відзначимо, що названі піроксеніти та габро віднесені Н.В. Бутурліновим до іншого комплексу Покрово-Киріївської структури, ніж маліньїти та нефелінові сієніти [2]. На думку одного з авторів, підстав для такого розділення цих порід на два комплекси немає, позаяк наведені раніше результати датувань порід К-Аг методом в цілому є не коректними. Так, наприклад, поширені у східному Приазов'ї дайкові грорудити, які відносили до юрсько-тріасового комплексу [2], виявилися, за результатами датування К-Аг методом, за лужним амфіболом, практично одновіковими (402 млн рр.) з габро, піроксенітами і перидотитами. Це є підставою розглядати всі названі вище інтрузивні породи (піроксеніти, габро, перидотити, маліньїти, ювіти), а також грорудити в складі одного покрово-киріївського комплексу (ма-

сиву) сублужних та лужних порід [11], чого автори дотримуються і в даній статті.

З названих і найбільш поширених у Покрово-Киріївському масиві порід маліньїти є найбільш різноманітними за мінеральним складом і текстурно-структурними особливостями. Це зумовило досить слабку вивченість мінералів цих порід. Через складні взаємопроростання мінералів та загалом дрібну зернистість маліньїтів із них практично неможливо виділити

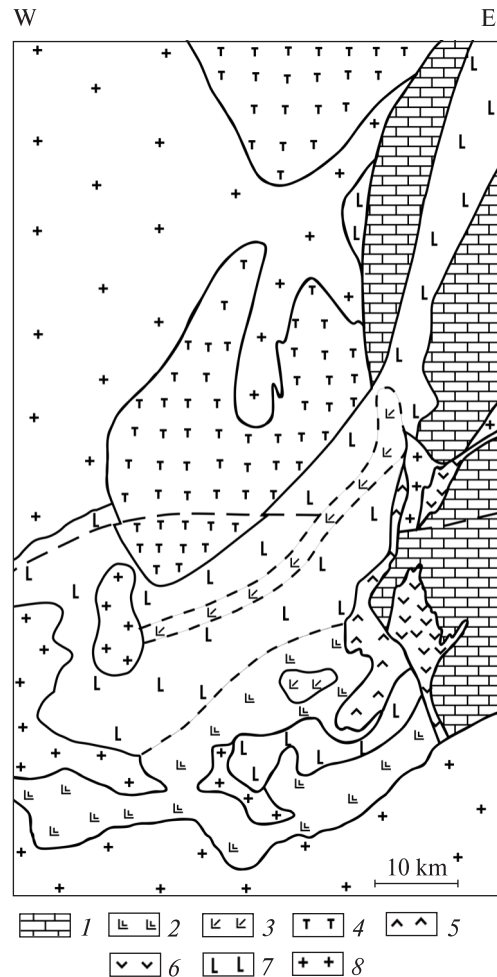


Рис. 1. Схема геологічної будови Покрово-Киріївського масиву за [1]: 1 — нижньокам'яновугільні відклади; 2 — маліньїти, нефелінові сієніти (ювіти); 3 — вулканічні брекчії з уламками лужних порід; 4 — піроксеніти та габроїди; 5 — трахіти; 6 — андезити та трахіандезити; 7 — базальти та базальтоїди; 8 —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

Fig. 1. Scheme of the geological structure for the Pokrovo-Kiryivsk massif adopted from [1]: 1 — early Carboniferous sediments; 2 — malignites, nepheline syenites (juvites); 3 — volcanic breccias with fragments of alkaline rocks; 4 — pyroxenites and gabbroids; 5 — trachytes; 6 — andesites and trachyandesites; 7 — basalts and basaltoids; 8 — Precambrian granosyenites and granites

чисті мономінеральні фракції для хімічного аналізу, який був єдиним методом визначення складу мінералів під час раніше виконаних досліджень Покрово-Київського масиву. Тому в наявній літературі опубліковано лише кілька результатів хімічних аналізів піроксенів, біотиту і Са-ринкіту, виділених з більш крупнозернистих і споріднених із маліньїтами ювітів. Щоправда М.О. Єлисеєв зі співавторами [7] вказували на наявність середньо- та крупнозернистих різновидів маліньїтів. Разом з тим, як видно з наведених результатів хімічного аналізу так званого крупнозернистого маліньїту [7], цю породу треба відносити до нефелінового сієніту (ювіту). У шліфах зі всіх зразків маліньїтів з нашої колекції (їх понад 30) спостерігалися тільки породи здрібно- та середньозернистою основною масою та порфіровими вкрапленнями зі складними пойкилітовими проростаннями мінералів, хімічний склад яких можна визначити тільки за допомогою мікрозондового аналізу.

Метою роботи є детальне вивчення петрографічних особливостей та хімізму породоутворювальних мінералів маліньїтів та ксеноліту з цих порід, дослідження послідовності їхньої кристалізації і з'ясування генезису та належності до певного комплексу (формаційна належність) як маліньїтів зокрема, так і Покрово-Київського масиву загалом.

Відзначимо, що мікрозондове дослідження мінералів маліньїтів Покрово-Київського масиву проведено вперше.

Методи досліджень — традиційне петрографічне вивчення порід у шліфах під мікроскопом у наскрізному та аншліфів — у відбитому світлі та мікрозондові визначення складу мінералів. Речовинний склад порід визначено методом силікатного аналізу в хімічній лабораторії ІГМР НАН України (аналітики О.П. Красюк та Г.В. Ренкас). Крім того, для порівняння залучено раніше опубліковані [2, 7, 13] геохімічні дані, отримані методом *ICP-MS*, як власне своїх окремих проб з маліньїту та ювіту Покрово-Київського масиву [6], а також лужних порід із інших масивів УЩ [5]. Хімічний склад мінералів маліньїтів визначено методом мікрозондового аналізу за допомогою: растрового електронного мікроскопа *JSM-6700F*, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300 (JEOL, Японія)* в ІГМР НАН України, аналітик О.А. Вишневський — головні породоутворювальні мі-

нерали (нормування до 100 %); растрового електронного мікроскопа *РЕММА-202*, обладнаного енергодисперсійним рентгенівським спектрометром *Link systems* в лабораторії ННІ "Інститут геології" Київського національного університету імені Тараса Шевченка, аналітик О.В. Митрохин — зональні клінопіроксени (нормування до 100 %), акцесорні мінерали (якісний аналіз); рентгенівського мікроаналізатора *JXA-733 (JEOL, Японія)* в ІГМР НАН України, аналітик Л.І. Канунікова — клінопіроксени, магнетит, апатит (перерахунок на 100 %).

Петрографічна характеристика маліньїтів та ксенолітів у них. Згідно з опублікованими даними, маліньїтами досліджувані породи було вперше названо І.Д. Царовським (1961) [14] і досить детально описано авторами монографії [7]. Разом з тим деякі дослідники вважали ці породи метасоматитами, що утворилися по піроксенітах та габро [1, С. 212]. Це питання наразі ми не обговорюємо. Автори цієї статті схильні вважати, що досліджувані породи є магматичними, тому називають їх маліньїтами.

На слабо вивітрілій 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 чи складені переважно буруватою 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-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. Нефелін ділянками заміщується шпреуштейном, цеолітами, анальцимом, канкринітом. Було також зафіксовано содаліт, але його природу (первинну чи вторинну — заміщення нефеліну) не з'ясовано.

Більшість фемічних породоутворювальних мінералів розповсюджені в породі нерівномірно. Основний структурний малюнок породи (рис. 2) складений крупними (до 2—3 мм) зернами оптично гомогенного калішпату, насиченого пойкилітовими дрібними включеннями нефеліну, а в цьому агрегаті, в свою чергу, включені різного розміру кристали (найбільші з них до 2—3 мм за видовженням) фемічних мінералів: клінопіроксену, слюд (рис. 2, а), Са-

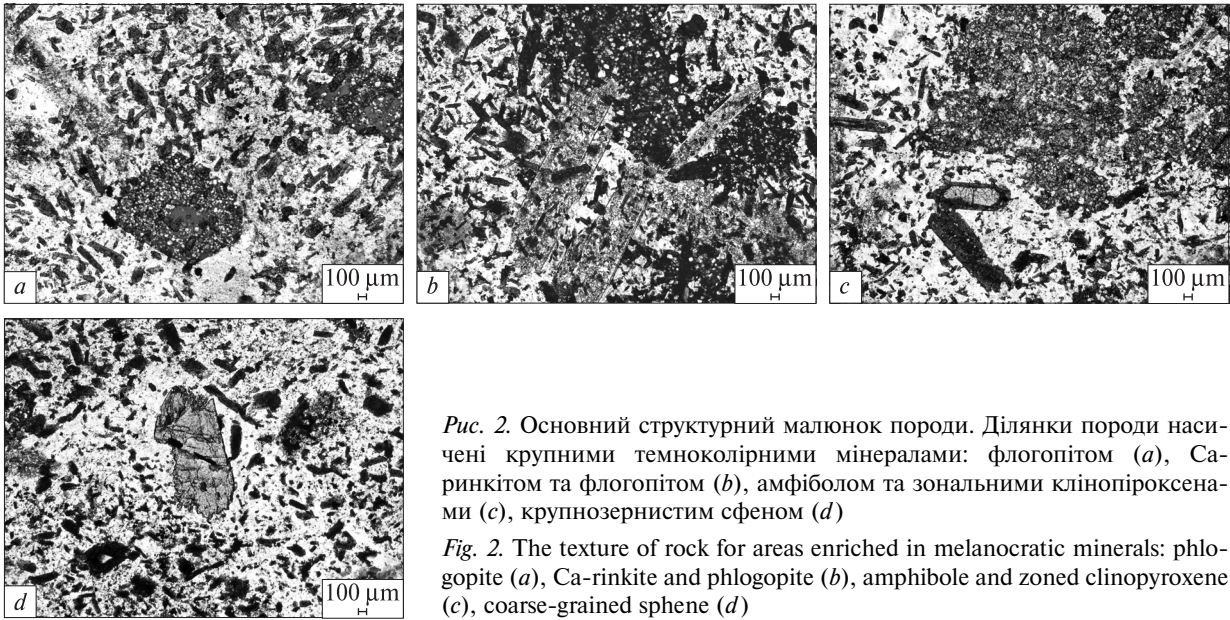


Рис. 2. Основний структурний малюнок породи. Ділянки породи насичені крупними темноколірними мінералами: флогопітом (*a*), Са-ринкітом та флогопітом (*b*), амфіболом та зональними клінопіроксенами (*c*), крупнозернистим сфеном (*d*)

Fig. 2. The texture of rock for areas enriched in melanocratic minerals: phlogopite (*a*), Ca-rinkite and phlogopite (*b*), amphibole and zoned clinopyroxene (*c*), coarse-grained sphene (*d*)

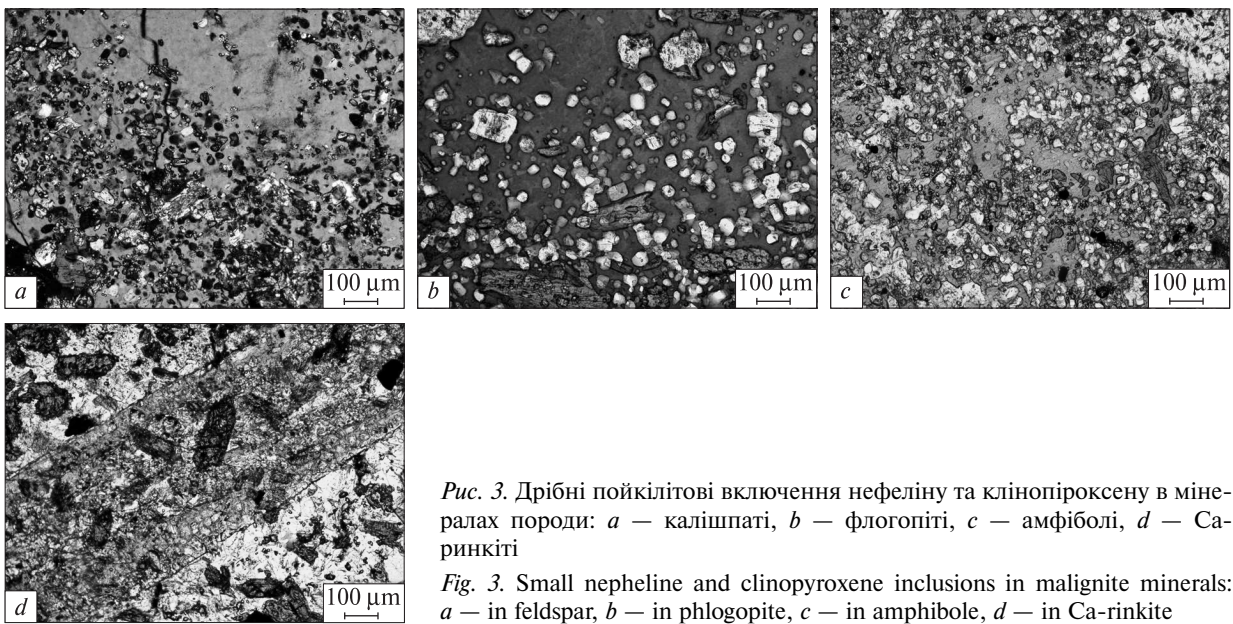


Рис. 3. Дрібні пойкилітові включення нефеліну та клінопіроксену в мінералах породи: *a* — калішпаті, *b* — флогопіті, *c* — амфіболі, *d* — Са-ринкіті

Fig. 3. Small nepheline and clinopyroxene inclusions in malinite minerals: *a* — in feldspar, *b* — in phlogopite, *c* — in amphibole, *d* — in Ca-rinkite

ринкіту (рис. 2, *b*), амфіболу (рис. 2, *c*), рідше — сфену (рис. 2, *d*).

Майже всі мінерали маліньтів утворюють складні пойкилітові проростання. Дрібні (частки міліметра) кристалики нефеліну утворюють рясні пойкилітові включення не тільки в калішпаті (рис. 3, *a*), а також у флогопіті (рис. 3, *b*), амфіболі (рис. 3, *c*), розсіяних в основній масі маліньту, і Са-ринкіті (рис. 3, *d*). Останній нерідко має вигляд стільниковоподібних (скелетних) кристалів, насичених до 25—30 % і навіть більше вкрапленнями дрібних кристаліків нефеліну (рис. 3, *d*). Менше пойкиліто-

вих включень у мікролітах клінопіроксену, в центральній частині крупних зональних фенокристов, та в сфені.

Спостерігаються включення і проростання флогопіту типу заміщень у клінопіроксені та останнього в Са-ринкіті (рис. 3, *d*). Крім того, в породоутворювальних мінералах (найчастіше в Са-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 та рудних непрозорих мінералів. Ці

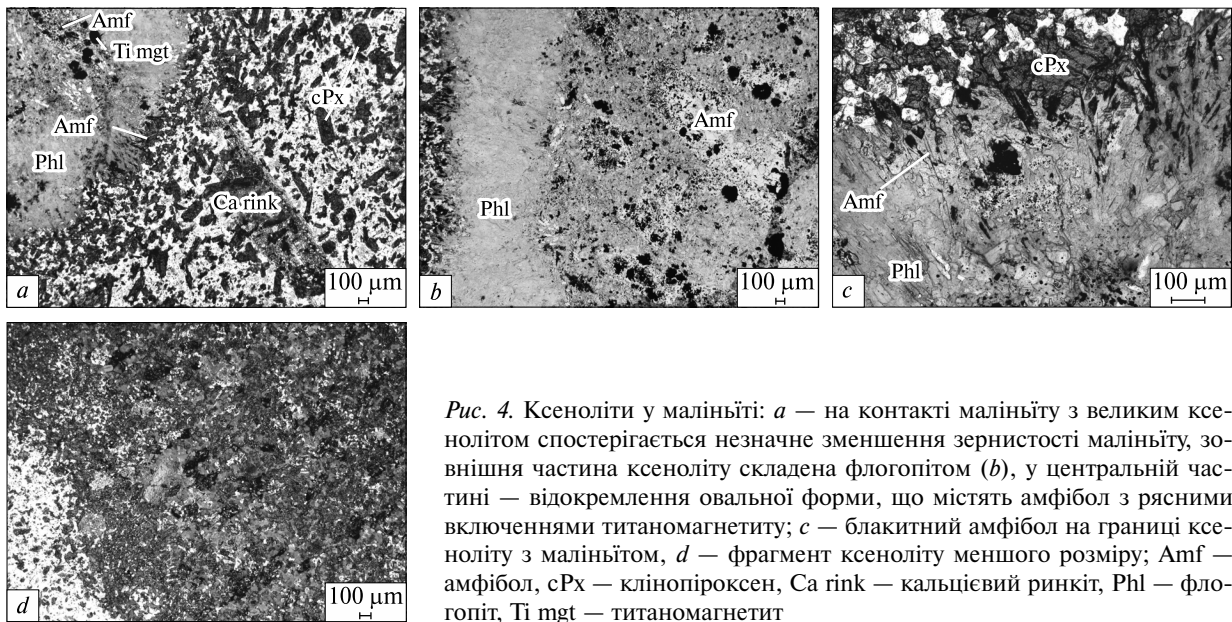


Рис. 4. Ксеноліти у маліньїті: *a* — на контакті маліньїту з великим ксенолітом спостерігається незначне зменшення зернистості маліньїту, зовнішня частина ксеноліту складена флогопітом (*b*), у центральній частині — відокремлення овальної форми, що містять амфібол з рясними включеннями титаномagnetиту; *c* — блакитний амфібол на границі ксеноліту з маліньїтом, *d* — фрагмент ксеноліту меншого розміру; Amf — амфібол, cPx — клінопіроксен, Ca rink — кальцієвий ринкіт, Phl — флогопіт, Ti mgt — титаномagnetит

Fig. 4. Cognate xenoliths in malenite: *a* — in contact of malenite with a large xenolith (slight decrease in grain size is shown), *b* — the outer zone of xenolith, composed of phlogopite; in the central part — the rounded segregation of amphibole with abundant inclusions of titanomagnetite; *c* — blue amphibole at the interface of xenolith and malenite; *d* — small xenoliths; Amf — amphibole, cPx — clinopyroxene, Ca rink — Ca-rinkite, Phl — phlogopite, Ti mgt — titanomagnetite

включення потребують спеціального мікрзондового дослідження.

У 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.

На контакті маліньїту з ксенолітом під мікроскопом спостерігається незначне зменшення зернистості вмісної породи, що обумовлено охолодженням розплаву (рис. 4, *a*). Мінерали одного з таких зразків маліньїту з ксенолітом детально досліджено за допомогою мікрзондового аналізу (аналітик О.А. Вишневський). Цей ксеноліт розміром 1,5×3 см має зональну і дрібнозернисту будову (рис. 4, *b*). Головним пороудоутворювальним мінералом ксеноліту є яскраво-оранжевий флогопіт. У центральній частині ксеноліту розміщуються овальні скупчення безбарвного дрібнозернистого амфіболу, насичені пойкилітовими включеннями титаномagnetиту, який іноді заміщується піритом. Концентрація титаномagnetиту збільшується по краях скупчень, де magnetит 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 неправильної форми, крупніші зерна можуть зростатися з піритом.

Крайова частина ксеноліту складена переважно флогопітом, але на границі з маліньїтом, що вміщує ксеноліт, на деяких ділянках з'являються гломерові скупчення дрібнозернистого голубувато-сірого амфіболу (рис. 4, *c*), який, вочевидь, є реакційним мінералом. Цей амфібол містить пилуватий рудний матеріал.

Відмінним є забарвлення флогопіту — в приконтактовій частині ксеноліту з маліньїтом флогопіт теж набуває дещо інтенсивнішого забарвлення, тобто стає більш залізистим. Розсіяний у породі флогопіт плеохроює в червонувато-буруватих відтінках, тоді як в ксеноліті він забарвлений у жовто-оранжеві кольори з ледь помітним плеохроїзмом. Нерідко проявляється зворотна тетраферифлогопітова схема абсорбції ($N_p > N_g$).

Зауважимо, що амфібол відмічали в маліньїтах та ювітах попередні дослідники [14], вважаючи його гастингситом [7], але аналізів цих мінералів не наводили. Нами у маліньїті проаналізовано амфібол з центральної частини ксеноліту та розсіяний в основній масі породи. Результати цих визначень наведені нижче.

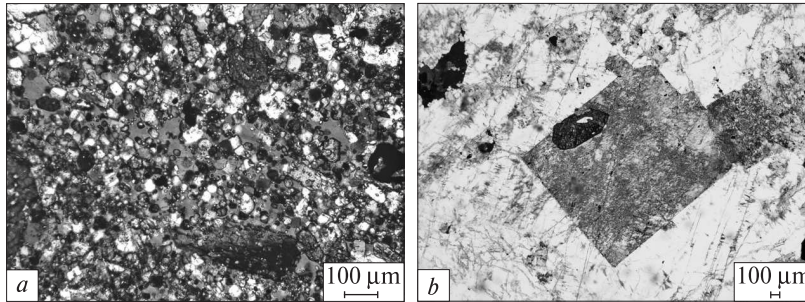


Рис. 5. Салічні породоутворювальні мінерали маліньїтів та нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву: *a* — ідіоморфні кристалики нефеліну в калішпаті маліньїту, *b* — нефелін з включенням ідіоморфного клінопіроксену з сієнітів

Fig. 5. Salic rock-forming minerals in the Pokrovo-Kuryivno massif malinite and nepheline syenite: *a* — idiomorphic nepheline in K-feldspar of malinite, *b* — nepheline with euhedral clinopyroxene inclusion in syenite

Крім досліджуваного більшого ксеноліту, в маліньїті трапляються зональні ксеноліти прямокутної форми меншого розміру — до 1,5–2 см за видовженням, шириною 0,5–0,8 мм. Зовнішня оболонка цих утворень складається з дрібних кристаликів зеленого клінопіроксену (до 70 %), калішпату (до 15 %), оранжевого, оранжево-коричневого флогопіту (5–10 %) (рис. 4, *d*). У підпорядкованій кількості присутні рудні мінерали (титаномagnetит 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. У 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.

Породоутворювальні мінерали маліньїтів та ксенолітів. *Нефелін* — один із головних мінералів маліньїтів (рис. 5, *a*). Як зазначено вище, мінерал у породі наявний у вигляді дрібнозер-

Таблиця 1. Результати мікрозондового аналізу нефеліну з маліньїту, ваг. %

Table 1. Results of microprobe analyses of nephelines in malinites, wt. %

Номер зразка	1	2	3	4	5	6	7
Номер точки	16	27	28	30	32	38	45
SiO ₂	41,68	40,09	40,63	42,91	43,61	42,08	43,40
TiO ₂	0,00	0,00	0,12	0,09	0,00	0,50	0,00
Al ₂ O ₃	32,61	33,52	33,06	32,22	32,14	32,09	32,39
FeO	2,48	2,45	2,57	2,32	1,88	2,25	1,73
MnO	0,05	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,08	0,00	0,00	0,13	0,06	0,49	0,04
Na ₂ O	16,91	16,68	16,44	16,52	16,52	16,50	16,70
K ₂ O	6,45	6,78	6,94	5,83	5,79	5,97	5,74
Сума	100,26	99,67	99,76	100,02	100,00	99,88	100,00
<i>Мінали, мас. %</i>							
Ne	71,19	71,42	70,61	71,93	71,96	72,81	72,78
Ks	21,65	22,76	23,29	19,57	19,43	20,04	19,27
Q	1,26	0	0	3,00	4,14	2,40	3,84
NaFe ³⁺ SiO ₄	5,90	5,82	6,10	5,50	4,47	5,35	4,11

П р и м і т к а. Виміряно різні частини зерна: 1, 4 — крайова, 2, 5–7 — центральна, 3 — 1/3 від краю зерна.

Not e. Different parts of grains were measured: 1, 4 — rims of grains; 2, 5–7 — the central part of grains, 3 — 1/3 from the edge of the grain.

нистих пойкилітових включень часто правильною квадратної форми в інших породоутворювальних та другорядних мінералах. У мінералах зі всіх ксенолітів включення нефеліну майже не спостерігаються. Зерна мінералу прозорі, вторинні зміни частіше незначні. Для порівняння, нефелін у сієнітах Покрово-Кириївського масиву представлений великими ідіоморфними квадратними зернами (рис. 5, *b*), в яких трапляються включення інших мінералів (на рис. 5, *b* — ідіоморфний кристал клінопіроксену). Ділянками нефелін сієнітів суттєво змінений, до повного заміщення його канкринітом. За даними мікрозондових та одного хімічного аналізів [11] (табл. 1) нефелін із маліньїтів виявився практично "стандартним нефеліном Морозевича", характерним для переважної більшості лужних порід К-Na серії, компонентний склад якого, мас. %: Ks — 19—23, Ne — 71—73, Q — 0—4,2 (табл. 1). Крім того, в нефеліні, як показують наші дослідження, постійно фіксується наявність заліза від 1,7 до

2,6 FeO_{зар}. Ймовірно, залізо входить до так званого залістого міналу NaFe³⁺SiO₄, властивого нефелінам в аґпайтових лужних породах. В останніх залізом часто значно збагачені калішпати та лейцит. Розрахований вміст такого залістого міналу в досліджуваних нефелінах становить 4,1—6,1 мас. %, що навіть дещо більше вмісту кремнеземистого міналу. Вважається, що наявність включень егірину в нефеліні з багатьох лужних порід свідчить про структури розпаду твердих розчинів або субсолідусні перетворення залізовмісних різновидів цього мінералу. В досліджуваних маліньїтах подібних включень егірину не зафіксовано (егірину в породі практично немає, замість нього кристалізується піроксен геденбергіт-діопсид-акмітової серії). Можна було б припустити, що зафіксований вміст заліза в нефеліні зумовлений захопленням пучком мікрозонда сусідніх фермічних мінералів. Проте, як відзначено вище, нефелін найчастіше утворює пойкилітові включення в калішпаті (в останньому вміст FeO_{зар}

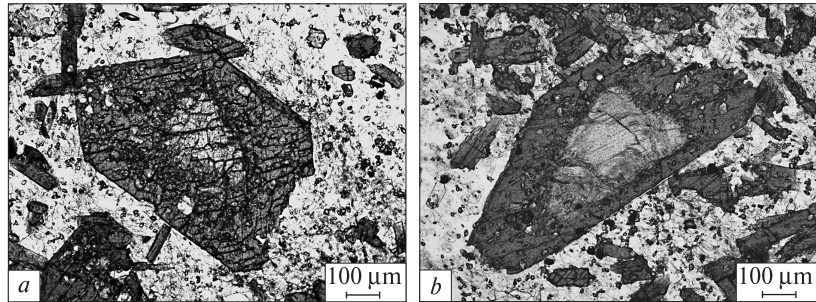
Таблиця 2. Хімічний склад маліньїтів (1—9) та нефелінового сієніту (10)
Table 2. Chemical composition of malignites (1—9) and nepheline syenite (10)

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 ₂ O ₃	16,85	18,11	16,8	17,44	16,27	17,15	17,03	16,79	16,68	20,58
Fe ₂ O 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 ₂ O	6,33	7,43	8,96	7,6	7,11	7,56	7,67	7,78	7,64	7,04
K ₂ O	6,49	6,26	6,33	6,81	6,43	6,75	6,7	6,26	6,32	9,84
P ₂ O 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 ₂ O ⁻	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 ₂ O + K ₂ O	12,82	13,69	15,29	14,41	13,54	14,31	14,37	14,04	13,96	16,88
Na ₂ O/K ₂ O	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
K _{аґп}	1,03	1,05	1,28	1,14	1,15	1,15	1,17	1,17	1,16	1,08

Примітка. Прочерк — компонент не визначали; $F = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO})$; 1 — маліньїт, середній склад [2], 2 — маліньїт [11], 3 — маліньїт [7]; *malignite, 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, зр. 504-84.

Note. Dash — component was not determined; $F = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO})$; 1 — average composition of malignite [2], 2 — malignite [11], 3 — malignite [7]; *malignite, samples*: 4 — 86-5/1; 5 — 86-5; 6 — 86-5/2; 7 — 88-1; 8 — 88-1/1; 9 — 88-1/2; 10 — nepheline syenite, sample 504-84.

Рис. 6. Зональні клінопіроксени в оточенні дрібних трав'яно-зелених клінопіроксенів (прохідне світло)
 Fig. 6. Zoned clinopyroxene surrounded by small green clinopyroxene (ordinary light)



становить 0,5—0,7 %). Подібні концентрації Fe_2O_3 (0,6—0,7 %) визначено за допомогою хімічних аналізів лужних польових шпатів, названих санідинами, в нефелінових сієнітах Покрово-Киріївського масиву [2, 7].

Зважаючи на високий вміст калію в маліньїтах, а в середньому складі цих порід зафіксовано навіть деяке переважання K_2O над Na_2O (табл. 2), можна було б очікувати на вищий вміст кальсилітового міналу в нефеліні, хоча він трохи (на 3—5 %) вищий, ніж у нефелінах із порід Чернігівського, Октябрського, Малотерсянського і Проскурівського масивів [11]. Нефелін такого складу на діаграмі $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ потрапляє на ізотерми <500—700 °С, якщо не враховувати залізного міналу, термодинамічну роль якого не з'ясовано. 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 та калішпату [11]. Подекуди нефелін заміщується канкринітом, у тому числі вишневітом (табл. 3). За допомогою мікророзондового аналізу зафіксовано анальцим (табл. 3), який, очевидно, заміщує нефелін. Крім того, залишилися ще не дослідженими вторинні мінерали — продукти заміщення нефеліну (шпреуштейн) — характерні для цього мінералу практично у всіх типах різноманітних лужних порід. Загалом же нефелін у досліджуваних маліньїтах досить свіжий, незважаючи на те, що ці породи відібрано з різних брил на поверхні. Зауважимо, що у відслоненнях дайкових нефелінових сієнітів Октябрського масиву нефелін зазнав значно більш інтенсивної канкринітизації або содалітизації.

Калішпат, його називають ортоклазом [7] або санідинам [2], є головним мінералом маліньїтів. Він представлений крупними ксеноморфними зернами з численними пойкилітовими включеннями інших мінералів (рис. 5, а). Вторинні зміни проявлені слабо і їх набагато

менше, ніж в однойменному мінералі нефелінових сієнітів цього масиву (рис. 5, б). Хімічний склад калішпату відповідає майже чистому калієвому різновиду, в якому зафіксовано 1,6—1,8 % BaO (раніше [2] було опубліковано аналіз з 0,48 % BaO). Значний вміст такого калішпату

Таблиця 3. Результати мікророзондового аналізу вишневіту (1), канкриніту (2) та анальциму (3) з маліньїтів (зр. 13/8-9), ваг. %
 Table 3. Results of microprobe analyses of vyshnevite (1), cancrinite (2) and analcime (3) of malignites (sample 13/8-9), wt. %

Номер зразка	1	2	3
Номер заміру	50	51	29
SiO_2	35,25	39,56	56,94
TiO_2	0,11	0,00	0,16
Al_2O_3	30,27	33,88	27,67
FeO	0,29	0,29	0,25
MnO	0,08	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	5,58	0,79
Na_2O	17,24	20,46	14,07
K_2O	8,45	0,11	0,12
Cr_2O_3	0,03	0,14	0,00
SO_3	8,28	0,00	0,00
<i>Сума</i>	100,00	100,02	100,00
<i>Формульні коефіцієнти</i>			
Si	5,97	6,15	1,91
Ti	0,01	0,00	0,00
Al	6,03	5,85	1,09
Fe	0,04	0,04	0,01
Mn	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,88	0,03
Na	5,64	5,29	0,91
K	1,81	0,02	0,01
Cr	0,00	0,00	0,00
SO_3	0,91	0,01	0,00

Примітка. Частина зерна: 1, 2 — центральна, 3 — крайова.

Note. Part of the grain: 1, 2 — the central; 3 — the rim.

як головного мінералу (разом з флогопітом) визначає в середньому складі маліньїтів деяку перевагу K_2O над Na_2O (табл. 2), проте не доводить належності маліньїтів та ювітів до петрохімічної калієвої серії. До останньої відносяться так звані епілейцитові порфіри, обмежено поширені в Покрово-Кириївському масиві.

Клінопіроксен — головний фемічний мінерал маліньїтів. Він наявний у вигляді фенокристів та мікролітів, які є включеннями в калішпаті (рис. 2), Са-ринкіті (рис. 3, *d*) та інших мінералах маліньїтів (рис. 3, *a-c*; 5, *a*). Клінопіроксен фенокристів представлений ідіоморфними зональними кристалами розміром до 1–3 мм

(рис. 6), центральна частина (ядро) складена безбарвним або коричнювато-рожевуватим у шліфах різновидом (рис. 6, *b*), який за хімічним складом відповідає діопсиду (табл. 4). Зовнішня оболонка та мікроліти мають яскраве насичене трав'яно-зелене забарвлення (рис. 2, 4, 6). За хімічним складом ці клінопіроксени відповідають егірін-салітам (облямівки фенокристів) та діопсид-геденбергіт-акмітам (мікроліти). Як зазначено вище, для клінопіроксенів менш властиві пойкилітові проростання інших мінералів. Нечасті зростки трапляються у зовнішній оболонці зональних кристалів (рис. 6). Водночас дрібні трав'яно-зелені пі-

Таблиця 4. Результати мікрзондового аналізу (ваг. %) та мінальний склад клінопіроксену з маліньїту
Table 4. Results of microprobe analyses (wt. %) and end-member composition of clinopyroxene from malignite

Номер зразка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Номер точки	37	40	26	14	13	12	48	27	2	3	86/5-1		
SiO ₂	50,78	51,75	51,28	52,3	52,22	51,86	51,64	53,05	48,6	49,62	51,5	49,26	48,72
TiO ₂	1	0,77	0,71	0,87	0,61	0,74	0,73	1,01	2,15	1,8	2,22	1,37	0,88
Al ₂ O ₃	1,7	0,9	0,85	0,56	0,43	0,46	0,75	1,15	3,88	3,35	1,86	1,86	1,88
Cr ₂ O ₃	0,11	0,02	0,06	0,12	0,11	0,14	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃ ¹	8,63	10,43	14,09	15,16	16,21	17,05	17,57	25,02	0	0	13,97	21,08	20,2
FeO	5,59	5	5,56	5,26	5,76	6,71	5,49	2,33	7,66	6,96	6,46	5,11	5,76
MnO	0,19	0,72	0,67	0,65	0,55	0,38	0,4	0,9	0	0,25	0,8	1,07	0,88
MgO	9,39	8,87	6,62	5,89	5,31	4,27	4,8	2,9	14,04	13,79	5,46	3,31	3,32
CaO	20,3	17,37	14,54	12,85	12,33	11,45	11,71	8,57	23,34	23,66	11,07	8,48	9,94
Na ₂ O	2,24	4,07	5,83	6,23	6,54	6,9	6,83	9,43	0,32	0,57	5,47	7,74	7,85
K ₂ O	0,07	0,09	0,17	0,12	0,04	0	0,08	0	0	0	0,44	0,73	0,79
Сума	100	99,99	100,38	100,01	100,11	99,96	100	100	100	100	99,25	100	100,22
NaFeSi ₂ O ₆	14,7	29,6	40,4	44,1	47,1	50	51,3	63,7	2,3	4,1	42	59	60
CaFeSi ₂ O ₆	26,2	15,9	17,8	17	18,6	22	17,7	7,4	21,5	17,2	20	17	19
CaMgSi ₂ O ₆	53,5	50	37,7	34,1	30,6	24,8	27,7	16,4	61,3	68,3	31	13	12
NaAlSi ₂ O ₆	2,1	0	0	0	0	0	0	2,3	0	0	0	0	0
CaMnSi ₂ O ₆	0,7	2,4	2,2	2,2	1,7	1,2	1,2	3,8	0	0,8	3	4	3
CaTiAl ₂ O ₆	2,9	2,1	2	0	0	2	2	3,5	6	5	4	0	3
NaTiAlSiO ₆	0	0		2,6	2	0	0	2,8	0	0	0	0	0

Примітка. ¹ — розраховано за вмістом акмітового та геденбергітового міналів; 1–8 — зелені клінопіроксени з маліньїту (1, 2 — центр і край одного зерна відповідно, 3–8 — центральні частини різних зерен); 9, 10 — ядро зонального зерна; 11 — хімічний аналіз концентрату піроксену з іншого маліньїту (86/5-1) [11]; 12, 13 — клінопіроксени з нефелінових сіенітів [2]; вимірювання виконано: 1–8 — в ІГМР НАН України на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F*, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300* (*JEOL*, Японія), аналітик О.А. Вишневський; 9, 10 — в лабораторії ННІ "Інститут геології" Київського національного університету ім. Тараса Шевченка на растровому електронному мікроскопі *РЕММА-202*, обладнаному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром *Link systems*, аналітик О.В. Митрохін.

Note. ¹ — calculated by content of akmit and hedenbergite minals; 1–8 — green clinopyroxenes of malignite (1 and 2 is the center and the rim of the same grain, 3–8 — the central part of various grains); 9, 10 — the core of zonal grain; 11 — chemical analysis of pyroxene concentrate from the other malignites (86/5-1) [11]; 12, 13 — clinopyroxene from nepheline syenites [2]; analyses have been carried out by: 1–8 — in M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine by scanning electron microscope *JSM-6700F*, equipped by energodispersive system for microanalysis *JED-2300* (*JEOL*, Japan), analyst O.A. Vyshnevskiy; 9, 10 — in the Laboratory of the "Institute of Geology" of the Taras Shevchenko Kyiv National University, scanning electron microscope *REMMA-202*, X-ray spectrometer equipped by energodispersive *Link systems*, analyst O.V. Mitrokhin.

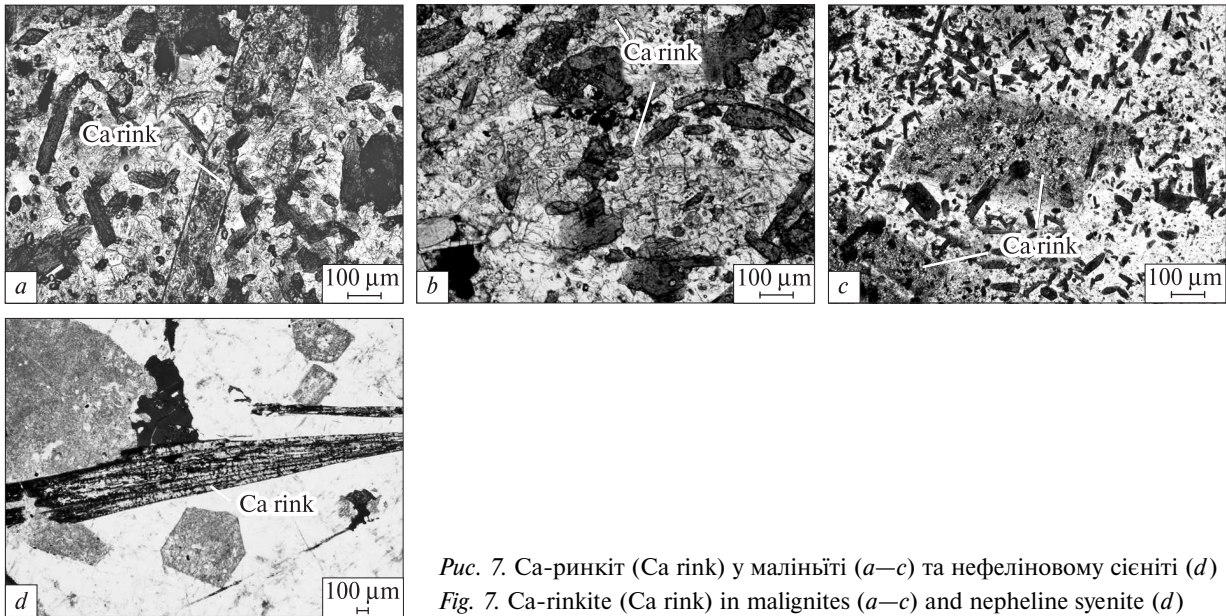


Рис. 7. Са-ринкіт (Ca rink) у маліньїті (а–с) та нефеліновому сієніті (d)
 Fig. 7. Ca-rinkite (Ca rink) in malinites (a–c) and nepheline syenite (d)

роксени є вrostками в інших мінералах (рис. 3), в них іноді трапляються поїклітові включення нефеліну. Включення ідіоморфних дрібних кристаликів клінопіроксену спостерігаються в Са-ринкіті (рис. 2, b; 7). Всі піроксени мають косе згасання, тобто чистих акмітів не виявлено. За складом клінопіроксен є найбільш варіабельним мінералом у маліньїтах (табл. 4). Наскільки нам відомо, крім одного хімічного аналізу цього мінералу з маліньїту [11], наводилося ще два аналізи зі споріднених ювітів [2]. Принагідно зауважимо, що піроксени з цих двох типів порід виявилися різними за хімічним складом (і передусім, в піроксені з другої породи значно більше акмітового міналу), що, ймовірно, не зовсім узгоджується з висловлюваннями про поступові переходи між маліньїтами та ювітами (нефеліновими сієнітами) [7].

Вміст (мол. %) акмітового міналу в проаналізованих зернах зеленого клінопіроксену варіює від 15 до 63,7, діопсидового — від 16,4 до 53,5 (в ядрі зонального зерна 61,3–68,3), а геденбергітового — 7,4–26,2 (17,2–21,5 — ядро зонального зерна) (табл. 4). Діопсид у всіх зернах переважає над геденбергітом. Крім того, незначна частка (до 2,9 %) припадає на інші, в тому числі чермакітові мінали (CaAlAlSiO_6 , $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$), у двох із аналізів розраховано жадеїтовий мінал (2,1 і 2,3 %) та CaSiO_3 (3,5 %). Варто відзначити, що лужні піроксени з досліджуваного маліньїту є більш магнезійними (містять більше діопсидового міналу) порівня-

но з однойменними мінералами з інших лужних масивів габро-сієнітового комплексу УЩ (Октябрьський, Малотерсянський) за умов однакового вмісту акмітового міналу в порівнюваних мінералах. На діаграмі $Ac - Di - Hed$ тренд еволюції складу піроксенів із Покрово-Киріївського масиву пролягає ближче, ніж піроксенів із інших лужних масивів УЩ, до сторони трикутника $Di - Ac$, тобто ці лужні піроксени є також і більш магнезійними. Однією з причин цієї особливості піроксенів можуть бути гіпабісальні умови формування Покрово-Киріївського масиву. Раніше було показано [10] залежність залізистості фемічних мінералів лужно-ультраосновних масивів УЩ від глибини їхнього ерозійного зрізу. Схоже на те, що така залежність проявляється, хоч і не так виразно, також у масивах габро-сієнітової формації, до якої, найімовірніше, належить і Покрово-Киріївський (хоча існують різні погляди щодо цього питання стосовно цього масиву).

Флогопіт є також досить поширеним (після розглянутих вище калішпату, нефеліну і клінопіроксену) мінералом маліньїтів. Як зазначено вище, спостерігаються дві головні форми виділення флогопіту — "розсіяні" в маліньїті пластинки овальної чи кутастої форми розміром до 1–2 мм і більше, насичені мікроскопічними поїклітовими включеннями клінопіроксену, нефеліну і, можливо, калішпату (рис. 2, a; 3, b) та дрібнозернистий агрегат у ксеноліті (рис. 5). Крім того, дрібні включення (типу заміщень) слюд спостерігаються в піроксені та Са-ринкіті.

Флогопіт із маліньїту має інтенсивне забарвлення в червонувато-бурих відтінках, пряму схему абсорбції або ж іноді спостерігається практично однаковий плеохроїзм по N_g і N_p . Жовто-оранжеві флогопіти з ксеноліту часто мають зворотну схему абсорбції ($N_p > N_g$), тобто належать до тетраферифлогопіту. Разом із тим, за даними мікрозондових досліджень (табл. 5), для всіх проаналізованих флогопітів в їхніх

розрахованих (на сім катіонів) кристалохімічних формулах проявляється дефіцит Al, кількість формульних одиниць (ф. о.) якого варіює в межах 0,66–0,92 (частіше 0,7–0,8), тоді як значення ф. о. для Si становить 3,04–3,32 (табл. 5). Цікаво, що навіть у кристалохімічних формулах у більш залістистих слюдах з нефелінових сієнітів, результати аналізів яких було опубліковано раніше [2], кількість катіонів Si

Таблиця 5. Результати мікрозондового аналізу (ваг. %) та формульні коефіцієнти флогопіту з маліньїту та ксеноліту в ньому

Table 5. Results of microprobe analysis (wt. %) and formula with coefficients for phlogopite from malignites and cognate xenoliths

Номер зразка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Номер заміру	6	7	8	9	23	24	46	47		
SiO ₂	43,19	45,89	46,23	46,74	44,46	45,14	43,39	45,39	35,06	36,85
TiO ₂	2,50	0,90	1,04	0,73	1,70	1,77	1,90	1,81	2,45	1,80
Al ₂ O ₃	11,15	8,92	8,34	7,91	9,80	9,09	10,73	9,15	6,65	7,75
Cr ₂ O ₃	0,11	0,11	0,19	0,09	0,08	0,06	0,00	0,12	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	9,87	11,10
FeO	10,60	9,23	9,11	10,16	14,06	14,28	11,04	12,79	22,32	17,32
MnO	0,21	0,18	0,00	0,00	0,52	0,46	0,36	0,38	3,57	3,36
MgO	21,73	23,13	23,58	22,64	18,19	17,33	21,57	19,16	5,80	7,49
CaO	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,20	0,00	0,00	1,06	0,60
Na ₂ O	0,15	0,83	0,78	1,17	0,82	1,22	0,43	0,89	1,29	1,08
K ₂ O	10,37	10,77	10,69	10,56	10,33	10,44	10,59	10,31	8,42	8,92
F	—	—	—	—	—	—	—	—	0,44	0,20
В. п. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	3,33	4,25
Сума	100,01	100,01	100,01	100,00	100,01	99,99	100,01	100,00	100,26	100,72
<i>Кількість катіонів в розрахунку на 7 (Si + Ti + Al + Fe + Mn + Mg)</i>										
Si	3,04	3,25	3,25	3,31	3,23	3,32	3,06	3,27	2,98	3,07
Ti	0,13	0,01	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	2,44	2,47	2,39	1,97	1,90	2,27	2,06	0,73	0,93
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	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
ОН	—	—	—	—	—	—	—	—	1,89	1,80
Fe/(Fe + Mg)	0,214	0,182	0,178	0,200	0,302	0,315	0,222	0,273	0,750	0,671

Примітка. Прочерк — компонент не визначали; 1–4 — флогопіти із ксеноліту в маліньїті: 1–3 — заміри, зроблені в одному зерні (1, 2 — по краях, 3 — в центральній частині зерна), 4 — центральній частині іншого зерна; 5–8 — флогопіт у маліньїті (розсіяний у породі, з дрібними пойкилітовими вclusions нефеліну): 5, 6 — центральна частина одного зерна; 7, 8 — центральна частина різних зерен; 9, 10 — біотити з нефелінових сієнітів Покрово-Київського масиву [2].

Note. Dash — component was not determined; 1–4 — phlogopite from xenoliths in malignites: 1–3 — discrete grain (1, 2 — rim, 3 — centre), 4 — central part of another grain; 5–8 — phlogopite in malignites (with small inclusions of nepheline): 5, 6 — central part of discrete grain; 7, 8 — central part of different grains; 9, 10 — biotite from nepheline syenites of the Pokrovo-Kyryivno massif [2].

становить близько 3,00 (2,98 і 3,07). Зауважимо, що ці слюди проаналізовано класичним хімічним методом. У них також спостерігається значний дефіцит катіонів Si і Al для заповнення тетраедрів ($(\text{Si} + \text{Al}) < 4$), хоча зворотної схеми абсорбції в слюдах із нефелінових сієнітів не відмічено. При цьому в більшості слюд із маліньтів сума $(\text{Si} + \text{Al}) \geq 4$, чим, очевидно, пояснюється наявність прямої схеми абсорбції ($N_g > N_p$) у більшості досліджуваних флогопітів. Схоже на те, що в більш магnezіальних флогопітах із ксеноліту виразно проявляється дефіцит суми силіцію та алюмінію для заповнення тетраедричних позицій ($\text{Si} + \text{Al} < 4$), хоча незначний дефіцит цих катіонів розрахувався і в одному з більш залістистих флогопітів (табл. 5), що загалом узгоджується з результатами спостережень в шліфах (схема плеохроїзму слюд). Разом з тим не виявлено чіткої залежності між загальним вмістом заліза і алюмінію в головних двох типах слюд. Можливо, що відсутність у більшості випадків зворотної схеми абсорбції в досліджуваних слюдах зумовлена частковим входженням катіонів Ti в тетраедри, як це характерно для лужних порід [9].

З інших особливостей досліджуваних слюд відзначимо те, що більш залістисті різновиди збагачені титаном, хоча вміст титану в слюдах низький (максимум 2,5 % TiO_2); у всіх слюдах у незначній кількості фіксується хром (0,06—0,19 % Cr_2O_3), при цьому його загалом більше в більш магnezіальних різновидах. Крім того, у проаналізованих слюдах $\text{K} > \text{Al}$, що відображає загальну пересиченість лугами (агпаїтність) досліджуваних маліньтів.

Відзначимо також, що хоча в ксеноліті переважають більш магnezіальні флогопіти, ніж розсіяні в породі окремі лусочки цього мінералу, проте проявляється перекриття цих слюд за загальною залістистістю ($\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$: 0,18—0,21 для перших і 0,22—0,32 — для других. За цією низькою залістистістю досліджувані флогопіти відрізняються від раніше опублікованих [2, 7] біотитів (залістистістю 0,75 та 0,67) із нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву. З огляду на цю значно вищу магnezіальність слюд (а також амфіболів) маліньтів порівняно з такими нефелінових сієнітів можна сумніватися в наявності поступового переходу між цими породами, як запропоновано в публікаціях попередніх дослідників.

Амфіболи маліньту представлені великими зернами (1—4 мм) неправильної форми зі зви-

вистими гранями, що насичені численними пойкилітовими вrostками нефеліну, рідше — піриту, флогопіту, калішпату та клінопіроксену (рис. 2, c; 3, c). Наявність цих вrostків надає мінералу стільникового або скелетного вигляду. Амфібол плеохроює в світлих коричнювато-зеленувато-сірих кольорах. У породі спостерігається також явно вторинний амфібол, що утворюється по клінопіроксену.

Амфібол ксенолітів представлений середніми та крупними зернами (до 0,8 мм) неправильної форми чи ідіоморфними шестикутними перетинами, розповсюджений нерівномірно у кількості до 1 %, часто утворюється на границі маліньту та ксеноліту. Мінерал має світлезабарвлення та плеохроює від голубувато-зеленого до зеленувато-коричневого. Амфібол, що утворює скупчення в центральній частині великого ксеноліту, який було розглянуто вище, безбарвний, дрібнозернистий, насичений пойкилітовими включеннями титаномагнетиту, який іноді заміщується піритом.

Мікрозондове дослідження амфіболу з маліньтів та ксеноліту (табл. 6), дало цікаві нові результати як для Приазов'я, так, зокрема, і УЩ. При цьому, як і передбачалося зі спостережень у шліфах, амфіболи з ксеноліту і розсіяні в маліньті різко відмінні за залістистістю, а також за вмістом Na_2O і K_2O . Якщо перші належать до магnezіорихтеритів, то другі — до залістисто-магnezіальних членів серії рихтерит — рибекіт-арфведсоніт. Залістистість перших коливається в межах 0,05—0,15, а других — 0,38—0,43 (табл. 6). Крім того, ці амфіболи характеризуються підвищеним або високим вмістом калію (від 2,5 до 3,9 % K_2O). З огляду на високий вміст калію в породі можна було б очікувати (як і для нефеліну) на вищу калієвість амфіболів. Проте на даний час ці Ca-Na амфіболи є найбільш калієвими в лужних породах УЩ. Можна лише відмітити подібні амфіболи з таким високим калієм у псевдолейцитових породах, названих лампроїтами або лейцитовими тингуяїтами Руської Поляни в Черкаській обл. [4]. Магnezіальні і збагачені калієм рихтерити маліньтів Покрово-Киріївського масиву подібні до однойменних мінералів лампроїтів, але відрізняються від останніх низьким вмістом титану. Під час розрахунків на кристалохімічні формули досліджуваних амфіболів складається враження, що в них дещо завищений вміст Na_2O (як це буває в процесі проведення мікрозондових аналізів). Так, сума $\text{Na} + \text{K} + \text{Ca}$ час-

то перевищує 3,0 і досягає 3,51. Остання дещо зменшиться, якщо кристалохімічні формули цих амфіболів перерахувати на вісім атомів Si. Проте, незважаючи на ці можливі аналітичні похибки, належність цих амфіболів до групи рихтериту або рихтерит — рибекіт-арфведсонітової серії є безперечною. Разом з тим вони характеризуються досить високим вмістом калію.

Са-ринкіт, попередні дослідники називали його Са-ринколітом, є досить поширеним (3—5 %) другорядним мінералом маліньїтів. Найчастіше спостерігаються його порівняно крупні (до 2—3 мм) видовжено-таблитчасті кристали з численними дрібними пойкилітовими включеннями нефеліну, клінопіроксену, рідше флогопіту (рис. 2, б, 7). Часто чітко проявляється зональність і аномальне інтерференційне забарвлення в жовтих і синюватих відтінках (по-

дібних до таких, наприклад, у цоїзиті). У шліфах мінерал майже безбарвний або слабо рожевуватий, жовтуватий чи зональний — з буровато-жовтою зовнішньою оболонкою (рис. 7, с). Він має досить неоднорідний хімічний склад (табл. 7), головними оксидами якого є SiO₂, CaO, Na₂O і TiO₂, а також F (останній ми не визначали). Са-ринкіт, а також споріднений із ним Са-ринколіт у деяких лужних масивах (наприклад, Хібінському) є одним із концентраторів REE і Nb (які ми теж не визначали). Проте раніше опубліковані [3, 7] результати хімічних аналізів Са-ринколіту (ринкіту) з нефелінових сієнітів (а не з маліньїтів) показують порівняно низький вміст у ньому REE₂O₃ (1,7—2,4 %) і Nb₂O₅ (0,6—0,9 %), що набагато менше, ніж у подібному мінералі (Са-ринколіті) з Хібін [8].

Таблиця 6. Результати мікрозондового аналізу (ваг. %) та формульні коефіцієнти амфіболу з маліньїту та ксеноліту в ньому
Table 6. Results of microprobe analyses (wt. %) and formula coefficients for amphibole from malignites and cognate xenoliths

Номер зразка	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Номер заміру	2	3	10	11	21	25	33	35	42
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 ₂ O ₃	0,08	0,03	0,12	0,28	0,81	0,93	1,01	0,96	1,48
Cr ₂ O ₃	0,05	0,02	0,05	0,00	0,01	0,05	0,01	0,02	0,00
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 ₂ O	6,62	6,41	6,41	5,87	6,95	7,26	7,26	7,3	6,91
K ₂ O	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
<i>Кількість катіонів в розрахунку на 13 (Si + Ti + Al + Fe + Mn + Mg)</i>									
Si	7,74	7,97	7,77	7,77	8,08	7,94	7,94	8,03	7,95
Ti	0,05	0,01	0,04	0,06	0,05	0,05	0,09	0,08	0,11
Al	0,01	0,00	0,02	0,04	0,14	0,16	0,18	0,17	0,26
Fe	0,29	0,66	0,23	0,49	1,75	1,94	1,78	1,94	1,95
Mn	0,01	0,03	0,02	0,02	0,09	0,13	0,13	0,13	0,13
Mg	4,91	4,32	4,91	4,62	2,89	2,78	2,88	2,64	2,59
Ca	1,02	1,02	1,01	1,01	0,63	0,69	0,60	0,65	0,80
Na	1,76	1,74	1,70	1,56	1,96	2,08	2,05	2,09	1,98
K	0,43	0,50	0,50	0,47	0,71	0,74	0,68	0,68	0,60
<i>f</i>	0,06	0,15	0,05	0,10	0,38	0,41	0,38	0,42	0,43

П р и м і т к а. *f* = Fe/(Fe + Mg); 1—4 — амфіболи (Mg-рихтерити) з ксеноліту в маліньїті (проаналізовано центральну частину різних зерен); 5—9 — амфіболи проміжні між Mg-рихтеритом, Mg-рибекітом та Mg-арфведсонітом, розсіяні в породі (5, 6 — одне зерно, крайові частини з різних боків, 7—9 — центральні частини різних зерен).

N o t e. *f* = Fe/(Fe + Mg); 1—4 — amphiboles (Mg-richterite) from xenoliths in malignites (central part of the discrete grains); 5—9 — amphiboles intermediate between Mg-richterite, Mg-riebeckite and Mg-arfvedsonite in malignites (5, 6 — rims of the same grain, 7—9 — the central parts of various grains).

Із шести аналізів мінералу чотири розраховано катіонним методом (на чотири атоми Si) задовільно на ідеалізовану (середню) формулу Са-ринкіту з Хібін [8] — $\text{NaCa}_4(\text{Ca}_{1,2}\text{Na}_{0,8})\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{F}, \text{OH}, \text{O})_4$. При цьому в двох із них (табл. 7, ан. 1, 2) близько п'яти (4,96 і 5,18) катіонів Са, приблизно два (2,07 і 1,65) катіони Na, а Ti наближається до одиниці (0,95—0,91). У двох інших аналізах кількість катіонів Са 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 два атоми Si було опубліковано раніше [7] в трьох хімічних аналізах з подібних мінералів (названих Са-ринколітами) з нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву. В одному з наших визначень зафіксовано надто високий вміст СаО (55,8 %, що відповідає 8,54

ф. о. в розрахунку на чотири атоми Si) за пониженого Na_2O (3,39 %, що відповідає 0,94 ф. о.). Можливо, в цьому випадку пучком зонда було захоплено флюорит, що часто утворює включення в Са-ринкіті. Проте не виключено, що це була центральна частина кристала Са-ринкіту з високим вмістом СаО.

Ще один аналіз виявився зовсім невдалим, у ньому зафіксовано лише 2,8 % TiO_2 і високий вміст Al_2O_3 (15,6 %), Na_2O (10,2 %) і K_2O (3,8 %) за пониженого СаО (35,47 %). Ймовірно, в цьому випадку зондом було захоплено нефелін, численні пойкилітові включення якого характерні для Са-ринкіту та інших мінералів досліджуваного маліньїту.

Таким чином, проаналізований Na-Ca-Ti-силікат належить, безперечно, до Са-ринкіту, а

Таблиця 7. Результати мікрозондового аналізу та формульні коефіцієнти кальцієвого ринкіту з маліньїту

Table 7. Results of microprobe analyses and formula coefficients for Ca-rinkite in malignite

Номер зразка	1	2	3	4	5	6	7
Номер заміру	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*
<i>Кількість катіонів у формулі в розрахунку на 4 Si</i>							
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 [7]; 1, 2 — середина зерна, майже ідеально розраховалися на формулу Са-ринколіту з Хібін, $\text{NaCa}_4(\text{Ca}_{1,2}\text{Na}_{0,8})\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{F}, \text{OH}, \text{O}]_4$ [8]; 3, 4 — край зерна, задовільно розраховалися на цю формулу; 5 — середина зерна, з надто високим вмістом СаО, можливо, захоплений пучком мікрозонда флюорит або висококальцієвий різновид ринкіту (частина кристала); 6 — середина зерна, з низьким вмістом титану та високим — алюмінію (можливо, захоплений пучком мікрозонда нефелін або КПШ); 7 — хімічний аналіз Са-ринколіту (ринкіту) з незміненого сієніту Покрово-Киріївського масиву [7].

Note. * — the summ also includes, %: 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 [7]; 1, 2 — middle of grain, almost perfectly calculated on the formula of Ca-rinkolite from Khibiny, $\text{NaCa}_4(\text{Ca}_{1,2}\text{Na}_{0,8})\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{F}, \text{OH}, \text{O}]_4$ [8]; 3, 4 — rim of grain satisfactorily calculated for this formula; 5 — middle of grain, too high in CaO, caused by trapping fluorite or Ca-rich silicate by microprobe beam; 6 — middle of grain, with low TiO_2 and high Al_2O_3 and $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (trapping of nepheline or K-feldspar by microprobe beam); 7 — chemical analysis of Ca-rinkolite (rinkite) from unaltered syenite of the Pokrovo-Kyryivo massif [7].

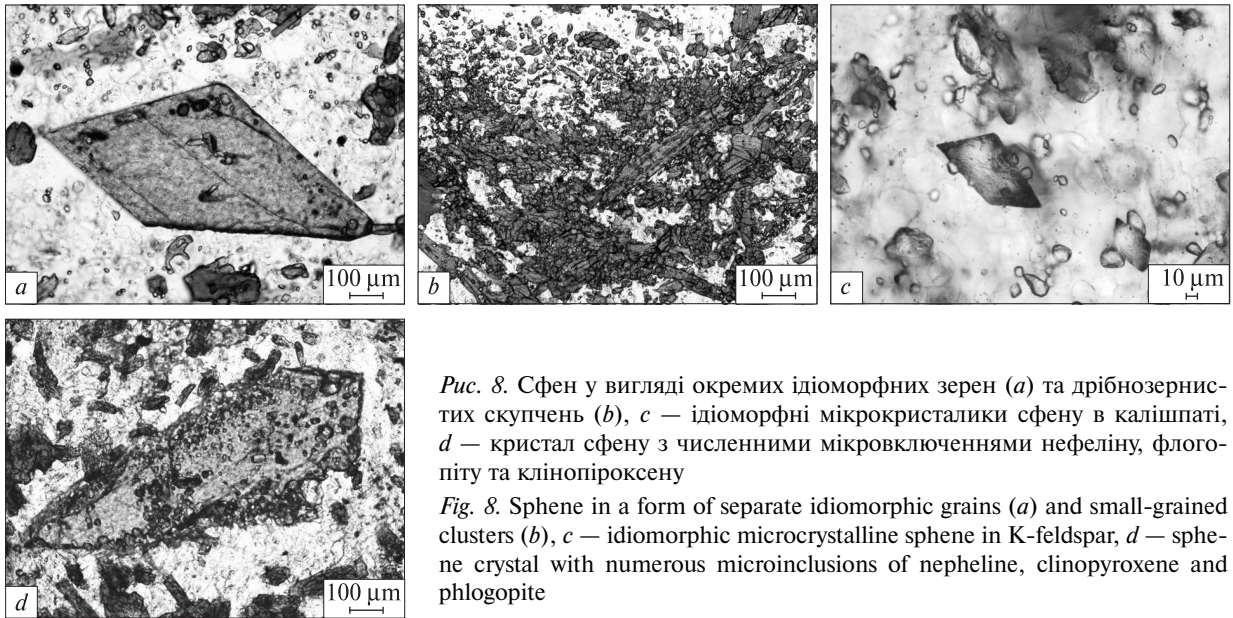


Рис. 8. Сфен у вигляді окремих ідіоморфних зерен (а) та дрібнозернистих скупчень (b), с — ідіоморфні мікрокристаліки сфену в калішпаті, d — кристал сфену з численними мікровключеннями нефеліну, флогопіту та клінопіроксену

Fig. 8. Sphene in a form of separate idiomorphic grains (a) and small-grained clusters (b), c — idiomorphic microcrystalline sphene in K-feldspar, d — sphene crystal with numerous microinclusions of nepheline, clinopyroxene and phlogopite

не до Са-ринколіту, як його називали деякі попередні дослідники [7], які аналізували подібний мінерал із нефелінових сієнітів (ювітів), а не з маліньїтів. Цей мінерал потребує подальших мікрозондових більш детальних досліджень з визначенням вмісту F, Nb, REE, Sr.

Сфен є найпоширенішим акцесорним, а нерідко і другорядним (до 7 %), мінералом як маліньїтів, так і ксенолітів. Він утворює ідіоморфні (часто з ромбічними перетинами, рис. 8, a) кристали розміром до 1—2 мм чи зерна неправильної форми (рис. 2, d). Також сфен присутній у вигляді скупчень (рис. 8, b) або розпоршених у породі округлих, чи ідіоморфних дрібних до мікроскопічних зерен (рис. 8, c). У крупних кристалах сфену пойкилітові вrostки нефеліну трапляються набагато рідше, ніж у інших мінералах маліньїтів (рис. 8, d).

Для мінералу властивий досить чітко виражений плеохроїзм у коричнювато-рожевих відтінках. Можливо, це зумовлено наявністю в складі сфену значної домішки заліза (2,1—3,2 % $\text{FeO}_{\text{заг}}$). У мінералі фіксується підвищений вміст натрію (0,5—1,6 % Na_2O). У двох із проаналізованих зерен розраховується близький до стехіометричного склад мінералу, а в одному — значний надлишок СаО, що зумовлено його зростанням (або включеннями) з іншим багатим кальцієм мінералом (флюоритом?). Підвищений вміст TiO_2 в маліньїтах (2,08—2,91 %) обумовлений саме цим мінералом. Сфен потребує детальніших мікрозондових (можливо, й інших методів) дослідження з визначенням вмісту F, Nb, REE, Y тощо.

Відмітимо, що в одному з раніше опублікованих [7] хімічних аналізів вказано незначний вміст REE_2O_3 (0,22 %) і Nb_2O_5 (0,04 %) у сфені.

Магнетит у маліньїті трапляється вкрай рідко у вигляді поодиноких мікроскопічних переважно кородованих зерен, часто заміщених *nirutom*. Магнетит також фіксується в центральній частині крупних кристалів клінопіроксенів у вигляді пойкилітових включень. Мікрозондові дослідження дозволили встановити, що в більшості досліджуваних зерен магнетиту вміст TiO_2 низький. Зафіксовано одне зерно з високим вмістом двооксиду титану (18,85 %) та MnO (табл. 8).

Набагато більшої концентрації набуває магнетит у ксеноліті, де він ксеноморфно розташований серед лусочок флогопіту (рис. 9, a) у вигляді звивистих зерен неправильної форми. Згідно з результатами мікрозондових досліджень, вміст TiO_2 у титаномагнетиті з ксеноліту становить 9—14 %, він також збагачений на хром (до 4 % Cr_2O_3) (табл. 8). 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.

Апатит наявний у маліньїтах у вигляді ідіоморфних до голчастих мікрокристаліків, які є включеннями в КПШ, клінопіроксені, сфені, рідше — в інших мінералах. У породі трапляються поодинокі крупні видовжені (більше 1 мм) зерна апатиту (рис. 9, b). Нормативний вміст апатиту в маліньїтах становить близько 0,5 %.

Мінерал характеризується підвищеним вмістом стронцію.

Флюорит фіксується у вигляді поодиноких безбарвних зерен неправильної форми розміром до 0,4 мм, частіше — набагато меншого, що концентруються у ксенолітах. У порівнянні з нефеліновими сієнітами Покрово-Киріївського масиву, вміст флюориту в маліньїтах разом із ксенолітами досить незначний.

Петрохімічні особливості маліньїтів. За вмістом головних петрогенних оксидів (табл. 2) маліньїти належать до основних порід (SiO_2 — 46—48 %) лужного ряду з сумою Na_2O та K_2O від 12,8 до 15,3 % і коефіцієнтом агаїтності від 1,03 до 1,17 (в одній пробі сягає 1,28). Підвищений вміст лугів обумовлений головними породоутворювальними салічними мінералами — калішпатом та нефеліном, а також лужними клінопіроксенами; якусь частку додають і другорядні мінерали: флогопіт, амфіболи та Саринкіт. Спостерігається незначне переважання натрію над калієм, хоча в середньому складі цих порід, за даними [2], калій дещо переважає над натрієм (табл. 2). Вміст TiO_2 в маліньїтах середній для порід основного ряду (2,08—2,91 %). Як зазначено раніше, вміст титану в породах обумовлений насамперед наявністю сфену. Ще один носій титану в породах — Са-ринкіт (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 %, та є досить високою для основних порід. Це пов'язано з тим, що головним фемічним мінералом маліньїтів є клінопіроксен, в якому спостерігається перевага заліза над магнієм, а флогопіту та амфіболів, в яких переважає магній, у породі значно менше. Вміст СаО дорівнює 5—6 %. Головними носіями СаО є клінопіроксен та сфен, але вміст сфену в породах не перевищує 10 %, а в клінопіроксені відсоток СаО не більше 20 %. Вміст P_2O_5 в маліньїтах не перевищує 0,33 %, що відповідає 0,6—0,7 % апатиту в породах.

Обговорення результатів та деякі петрогенічні висновки. Досліджено головні мінерали маліньїту та ксеноліту в ньому. Останній заміщений рихтерит-флогопітовим дрібнозернистим агрегатом зональної будови (в центрі переважає рихтерит, а периферійну частину ксеноліту складено головним чином флогопітом). Виходячи з високомагнезійного складу рихтеритів і флогопітів з цього перетвореного ксеноліту, наявності в ньому незначної кількості

хромистого титаномagnetиту та загалом низької титаністості флогопіту і рихтериту (і породи в цілому), можна припустити, що первинний склад цього ксеноліту відповідав перидотиту, очевидно, сублужного ряду, а не габро або піроксеніту, які утворюють окремі інтрузії в

Таблиця 8. Результати мікрозондового аналізу (ваг. %) титаномagnetиту, magnetиту з маліньїту та ксеноліту в ньому

Table 8. Microprobe analyses (wt. %) of Ti-rich magnetite and magnetite from malignites and their cognate xenoliths

Номер зразка	1	2	3	4	5
Номер заміру	4	5	1	2	3
Мінерал	Титаномagnetит			Magnetит	
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

Примітка. Результати мікрозондового аналізу приведено до 100; прочерк — компонент не визначався, Fe_2O_3 в magnetиті розраховано методом компенсації заряду; 1, 2 — центральна частина різних зерен титаномagnetиту з ксеноліту; 3 — дрібне зерно титаномagnetиту з маліньїту; 4, 5 — magnetит з маліньїту, різні частини одного зерна; вимірювання виконано в ІГМР НАН України на приладах: 1, 2 — растровий електронний мікроскоп JSM-6700F, обладнаний енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія), аналітик О.А. Вишневський, 3—5 — рентгєнівський мікроаналізатор JXA-733 (JEOL, Японія), аналітик Л.І. Канунікова.

Note. Microprobe analysis results presented to 100; dash — component was not determined, Fe_2O_3 was calculated by the method of charge compensation; 1, 2 — the central part of different titanomagnetite grains of xenolith; 3 — small grains of titanomagnetite of malignite; 4, 5 — magnetite of malignite, different parts of the same grain; analyses have been carried out in M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine by devices: 1, 2 — scanning electron microscope JSM-6700F, equipped by power dispersion system for microanalysis JED-2300 (JEOL, Japan), analyst O.A. Vyshnevskiy, 3—5 — X-ray microanalyzer JXA-733 (JEOL, Japan), analyst L.I. Kanunikova.

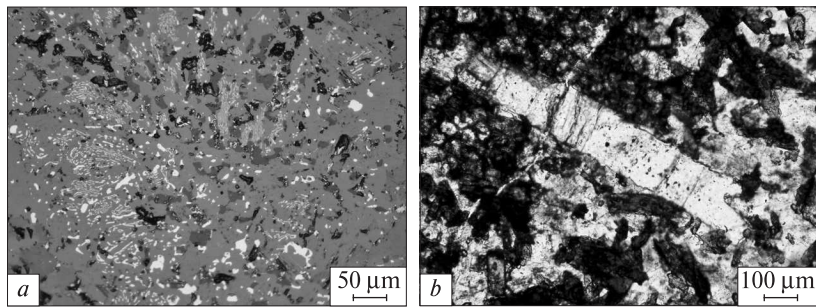


Рис. 9. Акцесорні мінерали маліньїтів: *a* — ксеноморфний титаномагнетит в агрегаті флогопіту з ксеноліту (відбите світло), *b* — велике видовжене зерно апатиту в маліньїті (наскрізне світло)

Fig. 9. Accessory minerals in malinites: *a* — Ti-rich magnetite in phlogopite from xenolith (reflected light), *b* — large elongated grain of apatite in malinite (polarized light)

Покрово-Київському масиві. У той же час перидотити поширені обмежено. Крім того, в масиві описані так звані еруптивні брекчії або кімберлітоподібні породи з уламками (ксенолітами) лужних порід та перидотитів і дунітів з магнезійними олівінами [1]. Можливо, перетворений ксеноліт у маліньїті, мінерали якого ми досліджували, відповідав за первинним складом таким брекчіям або уламкам з них. Ймовірність цього може підтверджуватися ще й тим, що ці брекчії утворення зображуються в полі маліньїтів на геологічних схемах Покрово-Київського масиву [2] (рис. 1).

Основна ж маса маліньїту характеризується складними проростаннями мінералів і, передусім, пойкилітовими включеннями нефеліну в калішпаті, флогопіті, амфіболі, Са-ринкіті та піроксені. Однойменні мінерали (амфіболи і флогопіт) ксеноліту і вмісного маліньїту різні за хімізмом. Практично новими для України виявилися амфіболи з підвищеним або високим вмістом калію — магнезіорихтерити та магнезіально-залізисті різновиди рихтерит — рибекіт-арфведсонітової серії.

Фемічні мінерали маліньїтів виявилися значно менш залізистими (а піроксени менш лужними), ніж однойменні мінерали (піроксени, слюди) більш лейкократових нефелінових сієнітів та ювітів, з яких було проаналізовано і опубліковано всього кілька аналізів цих мінералів (піроксени, біотити). Відсутність або незначна кількість наявних результатів хімічних аналізів мінералів маліньїтів зумовлені, безперечно, складним їх проростанням (пойкилітові структури).

Як відомо з результатів попередніх досліджень і наших спостережень у шліфах, у більш лейкократових нефелінових сієнітах та ювітах структури породи стають крупнозернистими до пегматоїдних і гіпідіоморфними. При цьому значно збільшується розмір зерен нефеліну, поодинокі ідіоморфні виділення якого знахо-

дяться в оточенні калішпату. Чистими стосовно включень нефеліну стають зерна піроксенів (суттєво егіринового складу), біотиту та Саринкіту, що дає можливість виділяти мономінеральні фракції цих мінералів.

На даний час остаточно не з'ясовано просторові взаємовідношення маліньїтів та більш крупнозернистих лейкократових нефелінових сієнітів та ювітів. Одні дослідники [7] вважають, що між цими породами існують поступові переходи, інші — що нефелінові сієніти є пізнішими інтрузивними породами [1]. Наші та раніше опубліковані дані щодо складу фемічних мінералів цих порівнюваних порід підтверджують тезу про більш диференційований характер нефелінових сієнітів, в яких є більш залізисті (і лужні) піроксени та слюди.

Опубліковані [5, 6] дані щодо вмісту несумісних елементів не зовсім узгоджуються з можливою моделлю кристалізаційної диференціації формування більш ранніх маліньїтів та пізніших ювітів. У перших значно вищий вміст (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 відбувається зменшення концентрації таких дуже несумісних елементів, як Nb, Zr, REE, Y, але збільшується вміст Rb і K₂O. Крім того, в спектрах рідкісноземельних елементів 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. Для з'ясування цього питання необхідні додаткові геологічні та геохімічні (у тому числі ізотопні) дослідження. Подібний, але більш контрастний розподіл Zr, REE, Y, Sr і Ba ми бачимо і в

сієнітах Південно-Кальчицького та Яструбецького масивів, а також на Азовському родовищі [5, 6]. 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'язано з лужними породами однойменного масиву.

На даний час ми не можемо дати однозначну відповідь на питання: до якого магматичного комплексу (формації) належать лужні (маліньїти, ювіти) та сублужні (Ті-авгітові піроксеніти, габро, перидотити) породи Покрово-Киріївського масиву. Попередні дослідники [1] відносили його до так званого лужноультраосновного-лужнобазальтоїдного комплексу. Авторі цієї публікації більш схильні вважати належність Покрово-Киріївського масиву (в широкому розумінні, разом з сублужними базальтами) до габро-сієнітового комплексу (формації), як, наприклад, Октябрський масив. Проте в Покрово-Киріївському масиві чіткіше

виражена калієва специфіка, аж до появи епіта псевдолейцитових порід. Отримані нами результати та виконаний аналіз раніше опублікованих матеріалів показують, що в Покрово-Киріївському масиві проявляється агпайтова тенденція еволюції (як в Октябрському та Малотерсянському масивах). Цим пояснюється поява Са-ринкиту та підвищений вміст заліза в нефеліні, а також низька глиноземистість слюд ($K \geq Al$). Зрештою можна очікувати на знахідки нових мінералів у цьому масиві (зокрема в маліньїтах та ювітах), характерних для агпайтових фельшпатоїдних сієнітів. Цей масив є потенційно рудоносним на рідкісні метали — REE, Y і Nb, а також флюорит.

Висловлюємо щирі подяки професору ННІ "Інститут геології" Київського національного університету імені Тараса Шевченка О.В. Митрохину за допомогу в аналітичному дослідженні клінопіроксенів маліньїтів та доценту О.В. Андрєєву за перерахунок результатів мікрозондових досліджень.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Базит-гипербазитовый* магматизм и минералогия Восточно-Европейской платформы / Под ред. В.И. Гоньшковой. — М. : Недра, 1973. — 296 с.
2. *Бутурлинов Н.В.* Магматизм грабенообразных прогибов юга Восточно-Европейской платформы в фанерозое : Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. — Киев, 1979. — 52 с.
3. *Вальтер А.А., Еременко Г.К., Стрёмовский А.М.* О кальциевом ринкитизме из щелочных пород Украины // ДАН СССР. — 1963. — **150**, № 3. — С. 639—641.
4. *Гейко Ю.В., Орлова М.М., Филоненко В.П.* Псевдолейцитовые лампроиты Украины // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1991. — Ч. 120, № 5. — С. 52—55.
5. *Дубина О.В., Кривдик С.Г.* Геохімія рідкіснометалевих сієнітів Українського щита // Мінерал. журн. — 2013. — **35**, № 3. — С. 61—72.
6. *Дубина О.В., Кривдик С.Г., Шарыгин В.В.* Геохімія нефелинових і щелочних сієнітів Українського щита (по даним ІСР MS) // Геохімія. — 2014. — **36**, № 10. — С. 907—923.
7. *Елисеєв Н.А., Кунішев В.Г., Виноградов Д.П.* Протерозойський інтрузивний комплекс Восточного Приазов'я. — М.-Л. : Наука, 1965. — 204 с.
8. *Костылева-Лабунцова 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 т. — М. : Наука, 1978. — Т. 2. — 588 с.
9. *Кривдик С.Г., Глеваский Е.Б., Левина Р.Л.* О составе магнезиально-железистых слюд Черниговского карбонатитового комплекса // Минерал. журн. — 1982. — **4**, № 2. — С. 78—85.
10. *Кривдик С.Г., Дубина О.В.* Типохімізм мінералів лужно-ультраосновних комплексів Українського щита як індикатор глибини їх формування // Мінерал. журн. — 2005. — **27**, № 1. — С. 64—76.
11. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Петрологія щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
12. *Пильтенко М.К.* Санидин-анортитовые щелочные породы Еланчика в Приазовье // Тез. докл. III науч. петрограф. сов. (по проблеме "Генезис щелочных пород"). — Новосибирск, 1963. — С. 51—63.
13. *Пономаренко О.М., Кривдик С.Г., Дубина О.В.* Ендогенні апатит-ільменітові родовища Українського щита (геохімія, петрологія та мінералогія). — Донецьк : Ноулдж, 2012. — 230 с.
14. *Царовский И.Д.* Палеозойские малиньиты зоны сочленения Приазовья с Донбассом // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1961. — № 7. — С. 110—114.

Надійшла 20.01.2016

REFERENCES

1. Gonshakova, V.I. (ed.) (1973), *Mafic-ultramafic magmatism and metallogeny of the East European Platform (platformal stage of evolution)*, Nedra, Moscow, 296 p.
2. Buturlinov, N.V. (1979), *Magmatism of graben-like depressions in the south of the East European Platform in Phanerozoic*, Abstract of thesis for Full Doctor in geol.-mineral. sci., Kyiv, 52 p.
3. Valter, A.A., Eremenko, G.K. and Stremovsky, A.M. (1963), *DAN SSSR*, Vol. 150 No 3, pp. 639-641.
4. Geiko, Yu.V., Orlova, M.M. and Filonenko, V.P. (1991), *Zap. Vsesoyuz. mineral. ob-va*, Part 120 No 5, pp. 52-55.
5. Dubyna, O.V. and Kryvdik, S.G. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 35 No 3, pp. 61-72.
6. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G. and Sharygin, V.V. (2014), *Geochemistry*, Vol. 36 No 10, pp. 907-923.
7. Eliseev, N.A., Kunshev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965), *Proterozoic intrusive complex of Eastern Azov region*, Nauka, Moscow-Leningrad, 204 p.
8. Kostyleva-Labuntsova, E.E., Borutsky, B.S., Sokolova, M.N., Shlyukova, Z.V., Dorfman, M.D., Dudkin, O.B. and Kozyreva, L.V. (1978), *Mineralogy of Khibiny massif*, In 2 t., Vol. 2, Nauka, Moscow, 588 p.
9. Kryvdik, S.G., Glevassky, E.B. and Levina, R.L. (1982), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 4 No 2, pp. 78-85.
10. Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2005), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 27 No 1, pp. 64-76.
11. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kiev, 408 p.
12. Piltenko, M.K. (1963), *Proc. III Sci. petrograph. meet., on the issue of "The genesis of alkaline rocks"*, Novosibirsk, pp. 51-63.
13. Ponomarenko, O.M., Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2012), *Endogenous apatite-ilmenite deposits of Ukrainian Shield (geochemistry, petrology and mineralogy)*, Noulidzh, Donetsk, 230 p.
14. Tsarovskiy, I.D. (1961), *Proc. USSR Acad. of Sci., Ser. geol.*, No 7, pp. 110-114.

Received 20.01.2016

С.Г. Кривдик, В.А. Гаценко, Е.С. Лунев,
А.А. Вишневский, Л.И. Кануникова

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net, vera.gatsenko@ukr.net; lunev_00@ukr.net;
vyshnevskyy@i.ua; kanunikova@gmail.com

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАЛИНЬИТОВ ПОКРОВО-КИРЕЕВСКОГО МАССИВА (ПРИАЗОВЬЕ, УКРАИНА)

Описаны малиньиты — щелочные (агпаитовые) породы, которые являются одной из составляющих Покрово-Киреевского массива Приазовского мегаблока Украинского щита. Эти породы сложены нефелином, калишпатом, щелочными пироксенами, Са-На амфиболом, флогопитом, Са-ринкитом, сфеном. В малиньитах иногда присутствуют ксенолиты пород существенно флогопитового состава. Впервые с помощью микронзондового анализа определен химический состав породообразующих и некоторых аксессуарных минералов в малиньитах и ксенолитах из них. Почти все минералы малиньитов образуют сложные пойкилитовые прорастания, а в калишпате, флогопите, амфиболах и Са-ринките наблюдаются многочисленные пойкилитовые включения нефелина. Пироксены малиньитов присутствуют в виде фенокристов и микролитов. В фенокристах центральная часть представлена диопсидом, а внешняя оболочка — клинопироксеном диопсид-геденбергит-акмитовой серии. Амфиболы одного из ксенолитов по своему составу отвечают Mg-рихтериту, а в малиньите относятся к рихтерит — рибекит-арфведсонитовой серии. Слюды малиньитов представлены низкоглиноземистыми ($K > Al$) флогопитами, а ксенолитов — тетраферрифлогопитами. В нефелине выявлено повышенное содержание железа (до 2,6 % $FeO_{общ}$), которое, вероятно, входит в гипотетический минал $NaFe^{3+}SiO_4$. В магнетите малиньитов выявлено высокое содержание MnO (6,62 %), TiO_2 (до 18,85 %), а в магнетите из ксенолита Cr_2O_3 (4 %). Эти особенности химизма минералов обусловлены высокой температурой образования пород и агпаитовым трендом эволюции щелочного (малиньитового) расплава.

Ключевые слова: малиньит, нефелин, щелочные пироксены, Са-На амфиболы, низкоглиноземистый флогопит, Са-ринкит.

*S.G. Kryvdik, V.O. Gatsenko, E.S. Lunev,
O.A. Vyshnevskyy, L.I. Kanunikova*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: kryvdik@ukr.net, vera.gatsenko@ukr.net; lunev_00@ukr.net;
vyshnevskyy@i.ua; kanunikova@gmail.com

**MINERALOGICAL AND PETROGRAPHIC PECULIARITIES OF MALIGNITES
OF THE POKROVO-KYRIYIVO MASSIF (AZOV SEA AREA, UKRAINE)**

The goal of this article is mineralogy and petrology of malignites, which are main alkaline (agpaitic) rocks of the Pokrovo-Kyriyivo massif in the Azov megablock, Ukrainian Shield. These rocks consist of nepheline, K-feldspar, alkaline pyroxene, Ca-Na amphibole, phlogopite, Ca-rinkite and titanite. Sometimes malignites contain phlogopite-rich xenoliths. Chemical composition of rock-forming and some accessory minerals in malignites and their xenoliths was firstly determined by microprobe analysis. Almost all minerals in malignites are poikilitic, and abundant nepheline inclusions are common to K-feldspar, phlogopite, amphibole and Ca-rinkite. Pyroxene in malignite occurs as phenocrysts and microlites. The central part in phenocrysts is presented by diopside, whereas the outer part of phenocrysts and microlites belongs to the hedenbergite – diopside-aegirine series. Amphibole from xenoliths is related to Mg-richterite, and that from malignites belongs to the richterite-riebeckite-arfvedsonite series. Mica of malignites is low-alumina ($K > Al$) phlogopite, whereas mineral from xenoliths is tetraferriphlogopite. Nepheline includes elevated contents of FeO (up to 2.6 wt. %), assuming high amount of the hypothetical end-member $NaFe^{3+}SiO_4$. Magnetite in malignites is rich in MnO (up to 6.6 wt. %) and TiO_2 (up to 18.9 wt. %); magnetite from xenoliths contains Cr_2O_3 (up to 4 wt. %). These chemical features of minerals are determined by high temperature of rock formation and agpaitic evolution trend of the alkali syenite (malignite) melt.

Keywords: malignite, nepheline, alkali pyroxene, Ca-Na amphiboles, phlogopite, Ca-rinkite.