

УДК 549.548.61

**В.М. Квасниця¹, О.А. Вишневський¹,
І.В. Квасниця², І.В. Гурненко¹**

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: vmkvas@hotmail.com; vyshnevskyu@i.ua

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: ikvasnytsya@gmail.com

ДИПІРАМІДАЛЬНІ КРИСТАЛИ ЦИРКОНУ ІЗ ЛУЖНИХ ПОРІД ПРИАЗОВ'Я

З використанням методів гоніометрії, растрової електронної мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу вивчено зовнішню і внутрішню морфологію дипірамідальних макрокристалів циркону із лужних порід Приазов'я — маріуполітів Жовтневого масиву і сієнітів Азовського родовища, їхній хімічний склад і мінеральні вclusions у них. Розглянуто питання кристалогенезису циркону із указаних порід. За набором простих форм дипірамідальні макрокристали циркону із маріуполітів Жовтневого масиву і сієнітів Азовського родовища подібні, проте різко відрізняються за габітусами. Для кристалів циркону із маріуполітів Жовтневого масиву властивий дипірамідальний {111} габітус, а для кристалів циркону із сієнітів Азовського родовища — більш складний дипірамідальний {111} + {221} + {331} + {110}. Анатомічні картини макрокристалів циркону із маріуполітів Жовтневого масиву і сієнітів Азовського родовища різні. У цирконах із маріуполітів є два типи ростової концентричної зональності по (111) — дуже тонка ритмічна та вузька або відносно широка розмита, складена із захоплених включень переважно польових шпатів. Обидва типи зональності частіше розвинуті в крайових частинах кристалів. Таку внутрішню будову кристалів часто ділянками доповнюють плямисті види. Для циркону із сієнітів звичною є тонка ростова зональність по дипірамідах {111}, {221}, {331} і призмі {110}, а плямиста неоднорідність кристалів є рідкісною. Макрокристали циркону із маріуполітів переповнені мінеральними включеннями, тоді як у макрокристалах циркону із сієнітів вони рідкісні. Значення вмісту HfO_2 і відношення $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ у макрокристалах циркону із маріуполітів Жовтневого масиву і сієнітів Азовського родовища близькі: середній вміст HfO_2 — 1 %, а відношення $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ становить 67,0—74,4. У макрокристалах циркону із маріуполітів виявлено такі вclusions: оксид Ti, Mn і Fe (можливо, $\text{MnTiO}_3\text{-FeTiO}_3$), пірохлор, оксид Nb, Ta і Ce (можливо, це продукт зміни пірохлору), оксид Ce, La і Nd (церіаніт ?), силікат Zr, Ca і Na, Ca-катаплейт, егірін, К-шпат, альбіт, лепідомелан, монацит і ксенотим. У кристалах циркону Азовського родовища виявлено: у великих дипірамідальних кристалах — кварц, оксид Ce і La (церіаніт ?), К-шпат, альбіт, ксенотим і флюорит, у дрібних призматичних кристалах — галеніт, кварц, церіаніт, бритоліт, аланіт, монацит, апатит і флюорит. Проаналізовано вплив різних чинників на форму вивчених дипірамідальних кристалів циркону. Зроблено висновок, що дипірамідальний {111} циркон із маріуполітів Жовтневого масиву є пізньомагматичним мінералом, утворився в лужній породі із високим коефіцієнтом агпайтності переважно за рахунок розчинення катаплейту і, можливо, внаслідок перекристалізації більш раннього дрібного циркону. Відносно низькотемпературні умови його кристалізації та пересичене лугами, кремнеземом і водою мінералоутворювальне середовище сприяли максимальному впливу особливостей структури мінералу на огранення його кристалів. Дипірамідальний {111} + {221} + {331} + {110} циркон із сієнітів Азовського родовища є ранньомагматичним кумулятивним мінералом, утворився в лужній породі із низьким коефіцієнтом агпайтності. Висока температура його кристалізації та збагачене на цирконій мінералоутворювальне середовище могли бути вирішальною причиною його складного дипірамідального огранення.

Ключові слова: циркон, кристаломорфологія, анатомія, хімічний склад, мінеральні вclusions, кристалогенезис, лужні породи, Приазов'я.

© В.М. КВАСНИЦЯ, О.А. ВИШНЕВСЬКИЙ,
І.В. КВАСНИЦЯ, І.В. ГУРНЕНКО, 2016

Вступ. У різних мінеральних комплексах України поширені як правило призматичні і дипірамідально-призматичні кристали циркону. Переважно вони є дрібними за розмірами, часто не більше 1 мм за видовженням. Тільки в Приазов'ї часто трапляються дипірамідальні кристали циркону, розміри яких досягають декількох сантиметрів уздовж основної кристалографічної осі. Специфічні їх материнські породи — маріуполіти (фельдшпатоїдні сієніти), сієніти і пегматити. У них макрокристали циркону утворюють дві основні гілки дипірамідальних багатогранників: в ограненні перших панує одна проста форма, в ограненні других — комбінація декількох простих форм. Ще два сієнітових масиви Українського щита (УЩ) — Яструбецький (північно-західна частина щита) і Корсунь-Новомиргородський (центральна частина щита) — містять макрокристали циркону (до 10—15 мм за видовженням), але в них домінують його призматичні і дипірамідально-призматичні кристали [6, 11].

У Приазов'ї макро- і мікрোকристали дипірамідального циркону з головною формою {111} відомі вже давно в маріуполітах та в інших лужних породах Жовтневого масиву (альбітих, сієніт-апліт-пегматитах). Перший їх опис як "октаедричних" кристалів з'явився ще 1833 року, у 1858 році вони були названі аурбахітом як новий мінерал, і лише 1897 року було доведено, що це кристали циркону [8]. Такі ж за формою мікрোকристали циркону виявлені в карбонатах (сієнітах) чернігівського комплексу Приазов'я [5], а також трапляються у багатьох шліхових ореолах на УЩ. Макрокристали дипірамідального циркону з набором декількох дипірамід виявлені в Приазов'ї, у сієнітах Азовського родовища, порівняно недавно [9, 14]. Подібні за морфологією мікрোকристали дипірамідального циркону лише з двома дипірамидами {111} і {331} були виявлені раніше в пегматитах Жовтневого масиву [8].

Питання походження дипірамідального циркону із маріуполітів Жовтневого масиву до цього часу остаточно не з'ясовано (магматичне чи метасоматичне), хоч його детально вивчали в 1950-х роках і тоді це викликало бурхливу дискусію [12, 13]. У недавній публікації це питання було піднято знову [19, 20]. Магматичне походження дипірамідального циркону Азовського родовища не викликає сумнівів, проте низку питань його кристалогенезису поки що детально не розглянуто, особливо це стосуєть-

ся анатомії його кристалів, мінеральних включень і власне природи огранення.

Наші дослідження кристалів приазовського дипірамідального циркону були спрямовані на деталізацію кристаломорфології, анатомії, особливостей хімічного складу і виявлення мінеральних включень у них.

Мета роботи — з'ясувати особливості кристалізації дипірамідальних цирконів та спробувати пояснити, чому вони часто ростуть у лужних породах та чому в різних лужних породах вони неоднакові.

Об'єкт і методи дослідження. Об'єктом досліджень стала велика колекція дипірамідальних кристалів циркону із маріуполітів Жовтневого масиву і сієнітів Азовського родовища. Розмір вивчених дипірамідальних кристалів циркону понад 6—15 мм уздовж четверної осі. Вивчено також багато дрібних призматичних кристалів циркону Азовського родовища (розміром до 0,5 мм).

Досліджено зовнішню і внутрішню морфологію кристалів циркону, їхній хімічний склад та мінеральні включення у них. Застосовано методи гоніометрії, растрової електронної мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу. Кристали були заміряні на гоніометрі ГД-1. Із 16 спеціально відібраних кристалів циркону було виготовлено поліровані препарати і виконано детальне дослідження анатомії, хімічного складу та мінеральних включень. Дослідження проведено в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України на електронному мікроскопі *JSM 6700F* з енергодисперсійною системою для рентгеноспектрального мікроаналізу *JED-2300 (JEOL, Японія)*. Отримання РЕМ-зображень та визначення хімічного складу мінералів виконано за прискорювальної напруги 20 кВ, струму зонда $6 \cdot 10^{-10}$ А та діаметра зонда 1—2 мкм. Для дослідження хімічного складу мінералів використано різні стандарти (чисті метали і синтетичні сполуки). Внесення поправок у результати вимірів та розрахунок концентрації елементів здійснено методом *ZAF*-корекції.

Результати досліджень. Кристаломорфологія циркону. На кристалах циркону із маріуполітів Жовтневого масиву гоніометрично виявлено п'ять простих форм: дипірамиди {111}, {221}, {331} і призми {110}, {100}. Габітусною формою завжди є дипіраміда {111}, грані інших форм лише ускладнюють цей габітус. Різні комбінації всіх цих форм дають змогу виділити чотири мор-

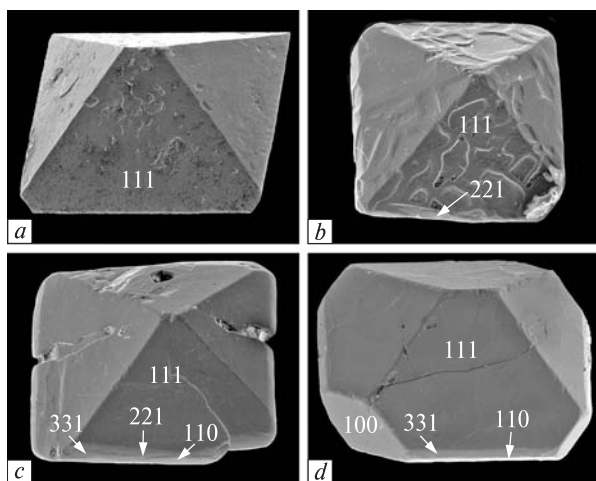


Рис. 1. Морфологічні типи макрокристалів циркону із маріуполітів Жовтневого масиву: *a* — поширений тип, *b–d* — менш поширені типи. Розмір кристалів 6–7 мм
 Fig. 1. Morphological types of dipyramidal zircon macrocrystals from mariupolites of the Oktyabrsky massif: *a* — common type, *b–d* — less common types. The crystals size are 6–7 mm

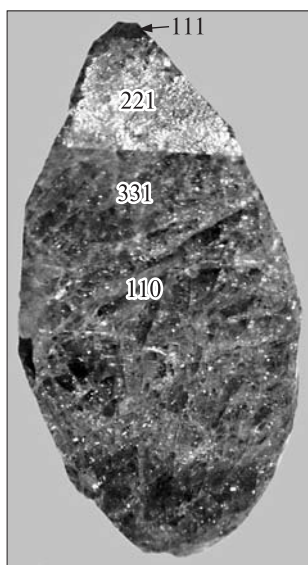


Рис. 2. Дипірамідальний макрокристал циркону із сієнітів Азовського родовища, розмір кристала вздовж четверної осі 15 мм
 Fig. 2. Dipyramidal zircon macrocrystal from syenites of the Azov deposit, the crystal size is 15 mm

фологічні типи кристалів циркону з таким набором форм: {111} (рис. 1, *a*), {111} + {221} (рис. 1, *b*), {111} + {221} + {331} + {110} (рис. 1, *c*) і {111} + {100} + {331} + {110} (рис. 1, *d*). Серед них переважає чистий дипірамідальний {111} тип.

Майже такий самий набір простих форм розвинутий на дипірамідальних макрокристалах циркону із сієнітів Азовського родовища: дипіраміди {111}, {221}, {331} і призма {110}.

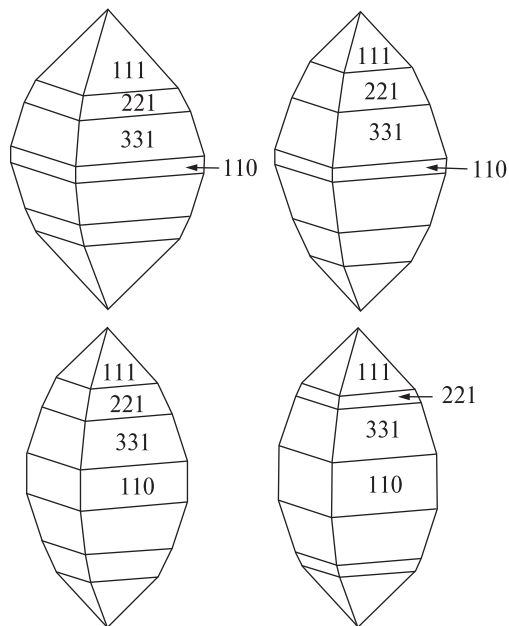


Рис. 3. Ідеалізовані зображення макрокристалів циркону із сієнітів Азовського родовища з різним розвитком граней простих форм {111}, {221}, {331} і {110}
 Fig. 3. Idealized images of dipyramidal zircon macrocrystals from syenites of the Azov deposit with different development of {111}, {221}, {331} and {110} simple forms

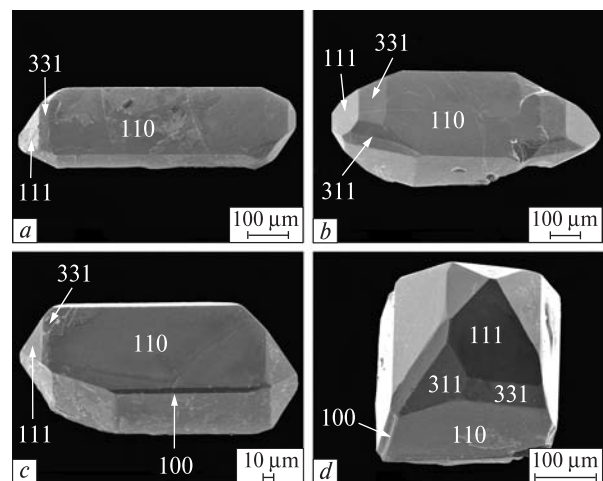


Рис. 4. Морфологічні типи мікрокристалів циркону із сієнітів Азовського родовища: *a* — поширений тип, *b–d* — менш поширені типи
 Fig. 4. Morphological types of zircon microcrystals from syenites of the Azov deposit: *a* — common type, *b–d* — less common types

Однак дипірамідальний габітус кристалів тут визначають разом всі три дипіраміди {111}, {221}, {331} з різним ступенем розвитку, а грані призми {110} слабо розвинуті (рис. 2, 3). Ці макрокристали можна віднести до одного морфологічного типу, часто округлого за обрисом. Дрібні кристали циркону із цього родовища

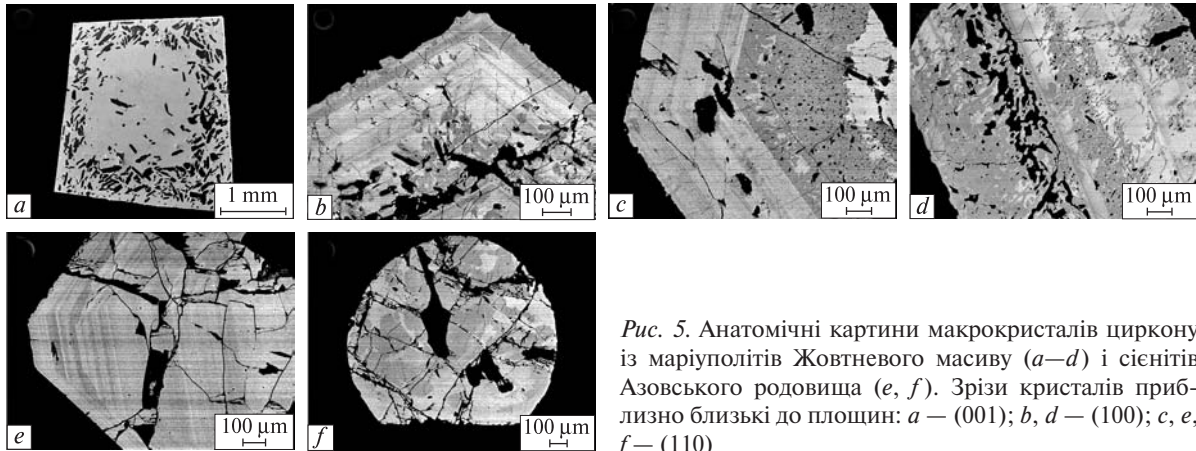


Рис. 5. Анатомічні картини макрокристалів циркону із маріуполітів Жовтневого масиву (а–d) і сієнітів Азовського родовища (е, f). Зрізи кристалів приблизно близькі до площин: а – (001); b, d – (100); c, e, f – (110)

Fig. 5. The anatomy pictures of dipyrnidal zircon macrocrystals from mariupolites of the Oktyabrsky massif (a–d) and from syenites of the Azov deposit (e, f). Sections crystals almost similar to the planes: a – (001); b, d – (100); c, e, f – (110)

мають переважно призматичний габітус і часто з дещо більшим набором простих форм, таких як: $\{110\} + \{111\} + \{221\} + \{331\} + \{100\} + \{311\}$ (рис. 4).

Анатомія кристалів циркону. На анатомічних картинах кристалів дипірамідального циркону із маріуполітів Жовтневого масиву спостережено два типи ростової зональності по (111): концентрична дуже тонка ритмічна, спричинена, мабуть, зміною хімічного складу ритмів росту (рис. 5, b, c) і вузька чітка чи відносно широка розмита концентрична зона, складена захопленими включеннями переважно польових шпатів (чорні смуги на рис. 5, a, b, d). Обидва типи зональності частіше розвинуті в крайових частинах кристалів. Кристали циркону також можуть бути хаотично переповнені включеннями різних мінералів (здебільшого альбіту) як в центральних, так і у проміжних зонах. На такий вигляд внутрішньої будови кристалів часто накладені різні "плямисті картини" (рис. 5, c, d).

Макрокристам дипірамідального циркону із сієнітів Азовського родовища властиві дещо інші анатомічні картини. Насамперед, досить звичною є тонка ростова зональність по дипірамідах $\{111\}$, $\{221\}$, $\{331\}$ і призмі $\{110\}$ (рис. 5, e), а плямиста неоднорідність кристалів є рідкісною (рис. 5, f). Ця зональність також частіше проявлена в крайових частинах кристалів циркону, як і у дипірамідальних кристалах циркону Жовтневого масиву. Кількість мінеральних включень у макрокристалах циркону із сієнітів незначна. В призматичних мікросталах циркону не виявлена ростова зональність, відсутня також плямиста неоднорідність.

Хімічний склад кристалів циркону. Ми не виявили суттєвої різниці у хімічному складі кристалів циркону з обох лаколітів (табл. 1), середній вміст гафнію в них майже однаковий — близько 1 % HfO_2 . Значення $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ також близькі і становлять 67,0–74,4.

Мінеральні включення у кристалах циркону. Раніше в кристалах циркону вказаних лаколітів були виявлені такі мінеральні включення (табл. 2): в дипірамідальному цирконі із маріуполітів Жовтневого масиву — пірохлор, егірин, К-шпат, альбіт, нефелін, лепідомелан, Себастнезит, паризит [4, 12, 13, 19, 20]; в кристалах циркону різного габітусу із сієнітів Азовського родовища — сфалерит, магнетит, баделейт, пірохлор, U-торит, бритоліт, амфібол, К-шпат, лепідомелан, апатит, кальцит, бастнезит, Y-бастнезит і флюорит [9, 14, 26]. Однак тільки для поширених включень у цирконі із маріуполітів Жовтневого масиву опубліковані коректні дані мікрозондового аналізу про їх хімічний склад, а саме для альбіту, К-шпату, егірину і лепідомелану [19, 20]. Проведене нами вивчення мінералів-включень у цирконах показало, що в дипірамідальному цирконі Жовтневого масиву наявні оксид Ti, Mn і Fe (можливо, MnTiO_3 - FeTiO_3), пірохлор, оксид Nb, Ta і Ce (можливо, це продукт зміни пірохлору), оксид Ce, La і Nd (церіаніт?), силікат Zr, Ca і Na, Са-катаплейт, егірин, К-шпат, альбіт, лепідомелан, монацит і ксенотим. У кристалах циркону із сієнітів Азовського родовища ми виявили у великих дипірамідальних кристалах — кварц, оксид Ce і La (церіаніт?), К-шпат, альбіт, ксенотим і флюорит, у дрібних призма-

тичних кристалах — галеніт, кварц, церіаніт, бритоліт, аланіт, монацит, апатит і флюорит. Відзначимо відносно високий вміст у вивчених цирконах включень мінералів легких рідкісно-земельних елементів (РЗЕ) — церієвого (La, Ce, Pr, Nd) підсімейства. Ще близько десятка різних мінеральних включень у цирконах з обох лаколітів не вдалося належно діагностувати. У табл. 3 наведено дані щодо хімічного складу більшості виявлених нами мінералів-включень у цирконі Жовтневого масиву і Азовського родовища.

Набір і склад прото- і сингенетичних включень у кристалах циркону дають змогу судити про середовище кристалізації мінералу і умови його росту. Проте чітко розділити включення на прото- і сингенетичні утворення у вивчених цирконах нам не вдалося. Зауважимо також, що автори не переконані, що всі вивчені мінеральні фази в кристалах циркону строго відповідають терміну "включення". Тільки для апа-

титу і альбіту спостерігається характерна для них форма виділень (рис. 6), що дає можливість відносити їх за кристалографічними ознаками до протогенетичних утворень.

Особливу увагу ми привертаємо до катаплеїту (рис. 7). Це відносно численні нано-мікро-розмірні ксеноморфні включення, які трапляються як самостійні виділення і у зростках з іншими мінералами (альбітом, К-шпатом, Al, Fe-силікатом, Ta, Nb-оксидом — пірохлором? і Ce, La-оксидом — церіанітом?). Хімічний склад мінералу — середнє з 21 мікрозондового аналізу, %: ZrO₂ — 33,0, Na₂O — 9,5, CaO — 7,0 і SiO₂ — 42,0. Раніше в лужних породах Приазов'я катаплеїт було діагностовано тільки в агпайтових фонолітах Жовтневого масиву [3], вміст його головних окислів, %: ZrO₂ — 36—38, Na₂O — 8—9 і SiO₂ — 44—45.

Обговорення і висновки. Відомо, що морфологія кристалів будь-якого мінералу визначається внутрішніми і зовнішніми чинниками.

Таблиця 1. Хімічний склад кристалів циркону із лужних порід Приазов'я, за даними мікрозондового аналізу, %
Table 1. The chemical composition of zircon crystals from alkaline rocks of the Azov region according to electron probe microanalysis, %

Габітус кристалів	SiO ₂		ZrO ₂		HfO ₂		ZrO ₂ /HfO ₂
	інтервал	середній вміст	інтервал	середній вміст	інтервал	середній вміст	
<i>Азовське родовище</i>							
Дипірамідальні (5/26)	31,4—32,5	32,1	65,3—68,1	67,0	0,1—2,1	1,0	67,0
Призматичні (3/11)	31,0—32,9	32,2	65,6—67,8	66,8	0,1—2,1	1,1	60,7
<i>Жовтневий масив</i>							
Дипірамідальні (8/46)	31,0—33,0	32,0	65,0—68,5	67,0	0,1—2,6	0,9	74,4

Примітка. У дужках вказано кількість вивчених кристалів і аналізів відповідно.

Note. In brackets: number of studied crystals and analysis of relevant.

Таблиця 2. Мінеральні включення у кристалах циркону із лужних порід Приазов'я
Table 2. Mineral inclusions in zircon crystals from alkaline rocks of the Azov region

Типи кристалів	Азовське родовище	Жовтневий масив
Дипірамідальні	Кварц, оксид Ce, La, К-шпат, альбіт, ксенотим, флюорит	Оксид Ti, Mn і Fe, пірохлор, оксид Nb, Ta, Ce, оксид Ce, La і Nd, силікат Zr, Ca і Na, Са-катаплеїт, егірін, К-шпат, альбіт, лепідомелан, монацит, ксенотим; за [4, 12, 13, 19, 20]: пірохлор, егірін, К-шпат, альбіт, нефелін, лепідомелан, Се-бастнезит, паризит
Призматичні	Галеніт, кварц, церіаніт, бритоліт, аланіт, монацит, апатит, флюорит	—
Різні [9, 14, 26]	Сфалерит, магнетит, баделейт, пірохлор, ураноторит, бритоліт, амфібол, К-шпат, лепідомелан, апатит, кальцит, бастнезит, Y-бастнезит, флюорит	—

До перших належать структура кристалів, наявність у них дислокацій і границь двійникування. Насамперед структура мінералу визначає ідеальну чи теоретичну морфологію його кристалів. Всі відхилення від теоретичної морфології кристалів можуть бути пов'язані із впливом на їхню структуру багатьох зовнішніх чинників: температури, тиску, ступеня пересичення, структурного стану середовища мінералоутворення, характеру рухливості мінералоутворювальних компонентів, наявності елементів-домішок тощо. Ці чинники впливають

на механізм росту і швидкість переміщення граней кристала, що й визначає його зовнішню і внутрішню морфологію.

Структура циркону обумовлює його кристалізацію в дитетрагонально-дипірамідальному виді симетрії тетрагональної сингонії, в якому можливі п'ять типів простих форм: пінакоїд, тетрагональні призми, дитетрагональні призми, тетрагональні дипіраміди і дитетрагональні дипіраміди. Останні чотири типи можуть бути представлені на кристалах великою кількістю простих форм. Але якщо звернутися до

Таблиця 3. Хімічний склад мінеральних включень в кристалах циркону із лужних порід Приазов'я, за даними мікронзондового аналізу, %

Table 3. The chemical composition of mineral inclusions in zircon crystals from alkaline rocks of the Azov region according to electron probe microanalysis, %

Мінерал	Хімічний склад (середній вміст основних компонентів)
<i>Азовське родовище, дипірамідальні кристали циркону</i>	
Оксид Се, La (церіаніт ?)	Ce ₂ O ₃ – 53,35; La ₂ O ₃ – 24,02; Gd ₂ O ₃ – 0,93; CaO – 15,71; FeO – 5,09
К-шпат	SiO ₂ – 64,56; Al ₂ O ₃ – 18,78; K ₂ O – 16,66
Альбіт	SiO ₂ – 68,10; Al ₂ O ₃ – 20,15; Na ₂ O – 11,75
Ксенотим	Y ₂ O ₃ – 47,16; Dy ₂ O ₃ – 4,20; Er ₂ O ₃ – 4,32; Yb ₂ O ₃ – 7,12; CaO – 0,53; P ₂ O ₅ – 36,85
Флюорит	Ca – 51,68; Y – 0,16; F – 48,16
<i>Азовське родовище, призматичні кристали циркону</i>	
Галеніт	Pb – 86,00; S – 14,00
Церіаніт	Ce ₂ O ₃ – 63,27; La ₂ O ₃ – 36,73
Бритоліт	CaO – 18,81; Ce ₂ O ₃ – 29,48; La ₂ O ₃ – 12,76; Nd ₂ O ₃ – 8,79; P ₂ O ₅ – 6,63; SiO ₂ – 21,82
Аланіт	Ce ₂ O ₃ – 15,24; La ₂ O ₃ – 8,75; CaO – 10,40; FeO – 12,08; Fe ₂ O ₃ – 7,63; Al ₂ O ₃ – 12,21; SiO ₂ – 31,45
Монацит	Ce ₂ O ₃ – 35,14; La ₂ O ₃ – 17,78; Pr ₂ O ₃ – 1,74; Nd ₂ O ₃ – 11,66; CaO – 1,40; SiO ₂ – 1,68; P ₂ O ₅ – 30,56
Апатит	CaO – 54,20; P ₂ O ₅ – 42,10; F – 3,70
Флюорит	Ca – 51,27; Y – 0,33; F – 48,40
<i>Жовтневий масив, дипірамідальні кристали циркону</i>	
Оксид Се, La (церіаніт ?)	Ce ₂ O ₃ – 46,3; La ₂ O ₃ – 23,0; Nd ₂ O ₃ – 6,1; Pr ₂ O ₃ – 4,9; Ta ₂ O ₅ – 4,9; Gd ₂ O ₃ – 2,3; CaO – 2,4; FeO – 2,4; ThO ₂ – 1,1
Оксид Ti, Mn, Fe (MnTiO ₃ -FeTiO ₃) ?	TiO ₂ – 55,90; MnO – 27,19; FeO – 14,41; ZnO – 1,27; Nb ₂ O ₅ – 0,71; Ta ₂ O ₅ – 0,67
Пірохлор	Na ₂ O – 2,51; CaO – 8,13; Nb ₂ O ₅ – 62,09; Ta ₂ O ₅ – 3,13; Ce ₂ O ₃ – 6,77; UO ₂ – 1,58; ThO ₂ – 2,76; TiO ₂ – 8,62; FeO – 0,17
Оксид Nb, Ta (пірохлор змінений ?)	Na ₂ O – 0,65; CaO – 6,3; Nb ₂ O ₅ – 47,14; Ta ₂ O ₅ – 28,50; Ce ₂ O ₃ – 3,10; UO ₂ – 3,20; ThO ₂ – 1,60; TiO ₂ – 5,50; FeO – 2,00
Са-катаплетіт	ZrO ₂ – 33,00; Na ₂ O – 9,50; CaO – 7,00; SiO ₂ – 42,00
Егірін	SiO ₂ – 56,18; TiO ₂ – 0,20; Al ₂ O ₃ – 2,00; FeO – 26,60; MnO – 0,13; MgO – 0,11; CaO – 0,95; Na ₂ O – 13,81
К-шпат	SiO ₂ – 64,37; Al ₂ O ₃ – 18,92; Na ₂ O – 0,20; K ₂ O – 16,51
Альбіт	SiO ₂ – 68,15; Al ₂ O ₃ – 20,11; Na ₂ O – 11,73
Лепідомелан	SiO ₂ – 39,23; TiO ₂ – 1,91; Al ₂ O ₃ – 15,29; FeO – 30,32; MnO – 0,37; MgO – 2,47; CaO – 0,13; K ₂ O – 10,28
Монацит	Ce ₂ O ₃ – 42,30; La ₂ O ₃ – 15,80; Gd ₂ O ₃ – 3,34; CaO – 4,56; P ₂ O ₅ – 33,99
Ксенотим	Y ₂ O ₃ – 38,87; Dy ₂ O ₃ – 6,47; Er ₂ O ₃ – 7,77; Yb ₂ O ₃ – 10,28; ThO ₂ – 0,20; P ₂ O ₅ – 35,84

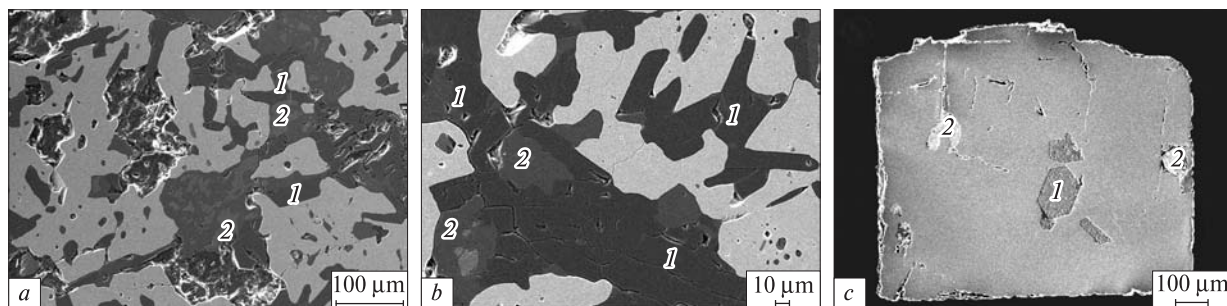


Рис. 6. Включення альбіту і К-шпату (а, б: 1 — альбіт, 2 — К-шпат) у макрокристаллах дипірамідального циркону Жовтневого масиву та апатиту і пірохлору в призматичному мікрокристалі циркону із сієнітів Азовського родовища (с: 1 — апатит, 2 — пірохлор)

Fig. 6. The inclusions of albite and K-feldspar (a, b: 1 — albite, 2 — K-feldspar) in dipyramidal zircon macrocrystals from mariupolites of the Oktyabrsky massif, and apatite and pyrochlore in prismatic microcrystal, from syenites of the Azov deposit (c: 1 — apatite, 2 — pyrochlore)

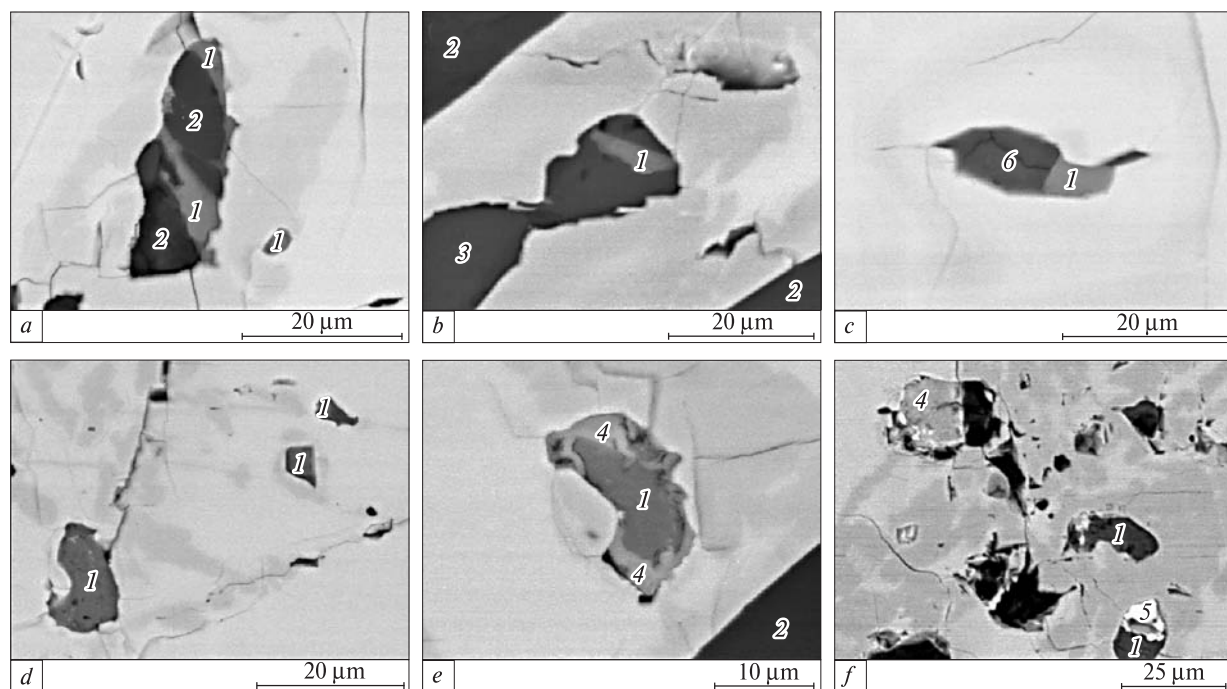


Рис. 7. Включення катаплеїту та інших мінералів у макрокристаллах дипірамідального циркону із мариуполітів Жовтневого масиву (а–ф): 1 — катаплеїт, 2 — альбіт, 3 — К-шпат, 4 — пірохлор?, 5 — церіаніт?, 6 — алюмосилікат

Fig. 7. The inclusions of catapleiite and other minerals in dipyramidal zircon macrocrystals from mariupolites of the Oktyabrsky massif (a–f): 1 — catapleiite, 2 — albite, 3 — K-feldspar, 4 — pyrochlore?, 5 — cerianite?, 6 — aluminosilicate

добре відомих і найбільш повних мінералогічних і кристалографічних довідників [10, 23], то кількість виявлених достовірних простих форм на кристалах циркону невелика — до 15. Поширених форм габітусного значення ще менше — серед них домінують дві тетрагональні призми $\{110\}$ і $\{100\}$, одна тетрагональна дипіраміда $\{111\}$ і одна дитетрагональна дипіраміда $\{311\}$. Аналіз ступеня розвитку простих форм на кристалах циркону, зображених в Атласі

В.М. Гольдшміда (13 таблиць зі 158 зображеннями кристалів циркону з різних лаколітів світу) [23], показує, що домінують форми $\{111\}$, $\{110\}$ і $\{100\}$, менш значущі $\{311\}$, $\{101\}$, $\{331\}$ і $\{221\}$. Виконаний нами статистичний аналіз поширеності головних форм на кристалах циркону, зображених в цьому Атласі, дає можливість встановити морфологічний ряд їх важливості: $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$, $\{311\}$, $\{331\}$, $\{101\}$, $\{221\}$, $\{511\}$, $\{411\}$ і $\{001\}$. Раніше подібний ряд морфологіч-

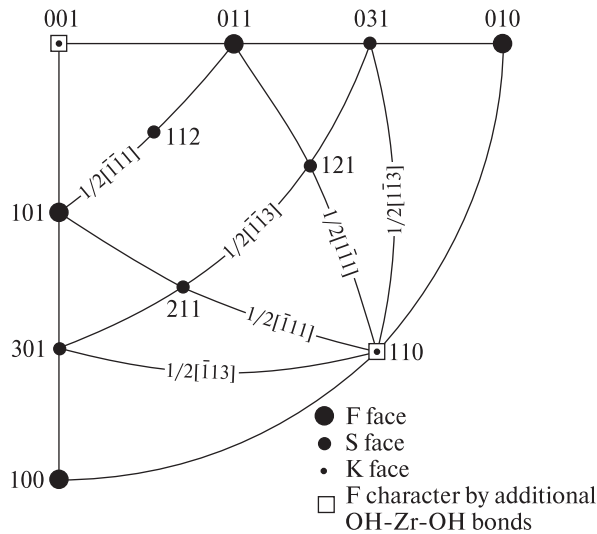


Рис. 8. Стереографічна проекція кристала циркону з класифікацією простих форм згідно з концепцією ПЛЗ [31], установка кристала структурна

Fig. 8. Stereographic projection of zircon crystal in which the classification of the simple forms according to PBCs theory is indicated [31], structural setting of crystal

ної важливості простих форм циркону вивів І.І. Шафрановський [10]: $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$, $\{311\}$, $\{331\}$ і $\{101\}$.

Згідно з концепцією періодичних ланцюжків зв'язку (ПЛЗ) П. Хартмана і В. Пердока [24, 25, 31], лише дві форми $\{111\}$ і $\{110\}$ на кристалах циркону можуть бути утворені так званими *F*-гранями (рис. 8). Ці форми є структурно найбільш важливими, оскільки паралельні двом векторам найміцніших зв'язків у структурі кристалів циркону, їхні грані мають власні піраміди росту, вони утворюються шарами і тому поверхню мають пласку і гладку. Всі інші форми на кристалах циркону віднесені до *S*- і *K*-граней — зі східчастими і шорсткими (кутастими) поверхнями відповідно. Отже, за ідеальних умов росту кристали циркону мають утворюватися тільки гранями двох форм $\{111\}$ і $\{110\}$. Габітусні типи таких кристалів мають бути визначені ступенем розвитку граней цих форм — від дипірамідальних, дипірамідально-призматичних до призматичних, розрізнятися за видовженням по головній кристалографічній осі $[001]$. Проте майже всі виявлені форми на кристалах циркону представлені пласкими гранями. Такі відхилення (розвиток пласких граней більшості простих форм, зміна порядку їх важливості) вказують на суттєвий вплив середовища мінералоутворення на форму кристалів циркону. Навіть за майже ідеальних умов

росту існує конкуренція розвитку між структурно найважливішими формами $\{111\}$ і $\{110\}$, і зумовлена вона, за однією із версій, зовнішнім чинником — надлишком чи браком SiO_2 в середовищі кристалізації. Ріст пласких граней поширеної форми $\{100\}$ і рідкісної форми $\{001\}$ пояснюється адсорбцією поверхнею кристала під час його росту протонів, молекул води і комплексів силіцію, що призводить до створення нових додаткових водневих зв'язків — нових ПЛЗ [31]. Ці зв'язки міняють *S*-характер граней вказаних форм на *F*-характер, тобто ці грані починають рости пошарово. Поглинання домішок кристалом під час росту також може бути причиною створення нових сильних зв'язків паралельно (331) , що сприятиме пошаровому росту граней форми $\{331\}$ [31].

Отже, нині добре відома природна морфологія кристалів циркону, а також складено морфологічні ряди важливості їх простих форм і теоретично обґрунтовано появу на кристалах циркону пласких і гладких граней форм $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$ і $\{001\}$ [31]. В анатомічних зрізах кристалів циркону із гранітів ми спостерігали також зональність по (311) — пошаровий ріст граней $\{311\}$. Такий же ріст кристалів циркону, наприклад, показано в роботі [29]. Водночас габітусний розвиток певних вказаних вище простих форм на дипірамідальних кристалах приазовського циркону потребує пояснення.

Варто розглянути два варіанти причин формування пласких граней дипірамід $\{331\}$ і $\{221\}$ на макрокристалах циркону із сієнітів Азовського родовища. Перший — форма $\{331\}$ належить до *S*-форм, однак завдяки адсорбції домішок на зрізі її поверхні виникають додаткові сильні зв'язки, паралельні її границям, що призводить до її пошарового росту і утворення *F*-форми. Очевидно, такою самою була природа пласких граней форми $\{221\}$. Підтвердженням пошарового росту цих форм є ритмічна зональність по (331) і (221) на анатомічних картинах кристалів цього циркону. Другий варіант — оскільки дипіраміда $\{331\}$ за теоретичними розрахунками належить до *S*-форми, то можна було б очікувати появу на її гранях чітких східчастих скульптур, паралельних напрямку між $(111) : (331)$, наприклад, внаслідок вродження граней дипіраміди $\{111\}$. Проте поверхня граней дипіраміди $\{331\}$, як і $\{221\}$, на макрокристалах циркону із сієнітів Азовського родовища досить пласка, але не дзеркальна (як граней дипіраміди $\{111\}$).

Анатомічні картини дипірамідальних кристалів циркону із маріуполітів Жовтневого масиву свідчать про їх пошаровий ріст по (111) — пірамідами $\langle 111 \rangle$ переважно на кінцевій стадії росту. Оскільки огранення кристалів циркону майже повністю дипірамідальне, то дипіраміда мала рости повільно і майже зовсім не відбувався ріст граней призми {110}. Однак твердженню про повільний ріст цих кристалів циркону суперечить переповнення їх включеннями силікатів, захоплення яких імовірно швидкого росту кристалів. З анатомічних картин циркону видно, що захоплювали силікатні включення будь-якої частини кристала — центральні, середні та периферійні. Розташування цих включень у кристалі може бути хаотичним і концентричним по (111), останнє частіше трапляється в периферійних областях. Там же проявлена ритмічна зональність кристалів циркону по (111), яка відображає коливання хімічного складу середовища мінералоутворення і власне умов росту наприкінці кристалізації. За повільного росту кристали циркону мали б позбавлятися такої великої кількості включень. Однак відбулося своєрідне захоплення певної частини силікатної породи, переважно альбітової, про що свідчить велика кількість включень альбіту в кристалах циркону. Поясненням такої ситуації можуть бути субсолідусні умови росту кристалів циркону із маріуполітів. Не існувало можливості вільного росту кристалів циркону, а за повільного охолодження мінералоутворювальної системи відбулася перекристалізація можливих первинних мікрокристалів циркону і, найвірогідніше, дипірамідальний циркон ріс за рахунок іншого джерела цирконію внаслідок розчинення його силікату — Сакатаплейту, численні залишки якого як нанорозмірні та мікронні включення зафіксовані нами в кристалах циркону. Такий спосіб утворення циркону відомий — кристали циркону, як продукт руйнування евідіаліту і катаплейту, виявлені в нефелінових сієнітах Норвегії. Циркон там заміщує катаплейт у вигляді дрібних дипірамідальних багатогранників разом з анальцимом [2]. Відзначимо також, що плямиста неоднорідність кристалів циркону трактується як результат розчинення і перекристалізації первинної мінеральної речовини [21], в тому числі така версія природи плямистої неоднорідності запропонована для дипірамідальних кристалів циркону із маріуполітів Жовтневого масиву [19, 20]. За даними публікації [20],

плямисті ділянки збіднені на елементи-домішки, тому їх можна віднести також до типових нерівноважних вторинних текстур кристалів циркону, які виникають внаслідок дифузійних процесів [22].

Постає також важливе питання: що блокувало ріст граней призми {110} на кристалах циркону із маріуполітів Жовтневого масиву? Аналіз структури мінералу показав, що в кристалах циркону поверхня граней дипіраміди {111} окупована від'ємними іонами силіцію чи додатними іонами цирконію. Поверхня граней призми {110} складена іонами кисню, належними до іонів силіцію. За однією із версій, можливою перепоною для росту цих призматичних граней міг бути надлишок кремнезему в сильно пересичених лугах розплавах. Вважається, що вміст SiO_2 в мінералоутворювальній системі впливає на габітус і обрис кристалів циркону. Згідно з І. Костовим [27], надлишок SiO_2 вкорочує розвиток кристалів циркону вздовж [001]. Проте такий висновок не підтверджується численними дослідженнями кристалів циркону із різних порід: у кислих породах часто виростають видовжені і переважно призматичні кристали, а в більш лужних — коротші і дипірамідальні. Така ознака вважається навіть типоморфною для кристалів циркону. Тобто питання, як саме SiO_2 впливає на форму кристалів циркону, залишається відкритим.

Температура кристалізації циркону із сієнітів Азовського родовища інструментально визначена Д.К. Возняком за розплавними включеннями в них, вона є дещо вищою за 1000—1030 °С [9, 14]. Температура кристалізації циркону із маріуполітів Жовтневого масиву може бути оцінена приблизно і опосередковано. Ізотерми за нефеліновим термометром [4], судячи із більшості аналізів компонентного складу мінералу, для порід цього масиву виокремлюють область утворення 710—800 °С. Оскільки циркон переповнений раніше утвореними силікатами, то відносно них він є пізнішим мінералом і його можлива температура кристалізації була, мабуть, значно нижчою 710 °С, тобто він ріс наприкінці магматичної стадії утворення породи. Дopusкаємо, що утворення циркону переважно за рахунок розчинення катаплейту відбулося в готовій збагаченій флюїдами альбітової матриці і, можливо, частково захопило кінцевий етап кристалізації егірину і лепідомелану. Точніше час і температуру утворення циркону можна визначити за даними щодо

умов утворення катаплейту. Так, наприклад, катаплейт нефелінових сієнітів (фойяїтів) Хібін [2] кристалізувався наприкінці пегматоїдної та на початку пневматолітової стадії за температури близько 500 °С майже після утворення астрофіліту, ільменіту і рамзаїту, а циркон у них належить до пізніших утворень. На типологічній схемі Пюпена—Турко [28] дипірамідальний {111} циркон також потрапляє в досить низькотемпературну область кристалізації. Завершення росту кристалів циркону в маріуполіті вже було спокійнішим і повільнішим, що виявилось в ритмічній зональності зовнішніх частин, характерній для росту кристалів циркону із магматичного розплаву.

Незаперечною є теза про те, що габітусна форма {111} характерна для кристалів циркону із лужних порід. Часто дипірамідальний {111} габітус кристалів циркону пов'язують саме з розвитком процесів альбітизації. В той же час вона отримана завдяки гідротермальному синтезу циркону із кислих розчинів, тоді як в ході синтезу з розчинів із лужними елементами росли призматичні кристали циркону [16]. Додавання калію та натрію до кислого розчину призводило до зміни дипірамідального габітусу призматичним. У сульфатній системі росли дипірамідальні {111} кристали, навіть коли затравкою були його призматичні кристали [17]. Така зміна габітусу пояснюється впливом домішок, а саме заміною частини SiO_4 -тетраєдрів на тетраєдри з $(\text{OH})_4$ чи F_4 участю. Тоді порушуються Zr-Si-Zr зв'язки і зростає роль можливих нових Zr-OH-Zr , Zr-F-Zr і Zr-(OH, F)-Zr зв'язків. Таким чином, результати гідротермального синтезу вказують, що безпосередній вплив калію та натрію на ріст дипірамідальних кристалів циркону не є вирішальним.

Проте значення впливу вмісту лугів, глинозему та кремнезему в мінералоутворювальному середовищі на форму кристалів циркону в лужних породах Приазов'я не можна ігнорувати. На підставі аналізу хімічного складу порід [4, 14] видно, що вміст указаних компонентів є контрастним саме для цирконвмісних порід цих двох лаколітів: молекулярна кількість окислів Na , K і Al у маріуполітах Жовтневого масиву становить $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 — 55–60 %; а в рудних сієнітах Азовського родовища — $\text{Na}_2\text{O} \approx \text{K}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 — 45–55 %.

Як зазначено вище, у випадку росту дипірамідальних кристалів циркону в маріуполітах

Жовтневого масиву, очевидно, відбувалось заміщення катаплейту цирконом. Структура катаплейту є мікропористою, за певних умов цирконійсилікатний каркас його структури може зруйнуватися зовсім [7]. Тим більше, що кальцієвий аналог натрієвого катаплейту є концентратором значної кількості катіонних вакансій. Заміщення катаплейту цирконом спричинятиме значне зменшення об'єму, оскільки об'єм кристала катаплейту в 3,8 разів більший за об'єм кристала циркону. При цьому на місці утворення кожного кристала циркону локально буде зростати пересичення мінералоутворювального середовища лугами, кремнеземом і водою за рахунок руйнування саме катаплейту: катаплейт \rightarrow циркон + Na_2O + CaO + H_2O . Саме у дипірамідальних кристалах циркону із маріуполітів Жовтневого масиву виявлено учетверо більше води, ніж у призматичних кристалах циркону із сієнітів Азовського родовища [26]. Вірогідно, така геохімічна ситуація могла бути вирішальним чинником впливу на дипірамідальне {111} огранення кристалів циркону.

Залишається нез'ясованим питання, як такі структурні і неструктурні елементи-домішки в кристалах циркону як Hf , U , Th і РЗЕ могли впливати на його форму. На кристалогенетичній схемі циркону І. Костова [27] важлива роль відведена саме вмісту Na , K , U , Th , РЗЕ і H_2O . Вважається, що дипірамідальні {111} кристали циркону відносно збагачені на U і Th та збіднені на Hf у порівнянні з призматичними кристалами. Добре відомо, що чим більше SiO_2 в породі і вона містить кварц, тим більше гафнію в цирконі. В кристалах циркону із маріуполітів Жовтневого масиву і рудних сієнітів Азовського родовища вміст гафнію приблизно однаковий — близько 1 %. За даними публікацій [19, 20] в світлих частинах кристалів циркону із маріуполітів Жовтневого масиву середній вміст РЗЕ (Y , Ce , Er і Yb) не перевищує 1,06 % і ThO_2 — 0,16 %, вміст UO_2 низький — до 0,01 %, наявні також домішки Ti і P (до 0,05–0,07 % в окислах). У темних плямистих частинах кристалів циркону вміст цих елементів-домішок ще нижчий, або вони відсутні. Приблизно такі ж дані про загальний вміст домішок у цирконі із маріуполітів опубліковані в роботі [4]: РЗЕ — 1,03 %. Про наявність певних елементів-домішок (Th , Nb , Ti , Fe , Sc , P і РЗЕ) у цирконах Азовського родовища згадується в [9, 14], а, за даними [1], вміст у них ThO_2 не перевищує 0,15 %, UO_2 становить 0,0002–0,7 %, Y_2O_3 —

0,23 %. Дослідники [26] стверджують, що дипірамідальні кристали циркону із маріуполітів Жовтневого масиву багатші на домішки Th, Y, Dy і Yb, ніж призматичні кристали циркону із сієнітів Азовського родовища, співвідношення U/Th у них також різне: 0,1 для перших і 1–2,5 для других. Із наведених даних видно, що вміст, форма і стан елементів-домішок у дипірамідальних кристалах приазовського циркону належним чином не вивчені. Можна лише передбачати, що U і Th концентруються переважно у мікро-нановключеннях ураноториту, пірохлору, бастнезиту і паризиту. Рідкісноземельні елементи у досліджених кристалах приазовського циркону також, мабуть, переважно зосереджені в мінеральних включеннях, тому вони, як і U та Th, не могли суттєво впливати на форму кристалів дипірамідального циркону.

Насамкінець потрібно зауважити, що дещо спрощений характер інтерпретації форм кристалів циркону — зв'язок відносного розвитку граней призми {110} з температурою кристалізації та швидкістю росту кристалів, а граней дипіраміди {111} — з хімічними факторами, поставив під сумнів Г. Варва [30], який пропонує розглядати складнішу залежність, пов'язуючи відносні швидкості росту граней простих форм кристалів циркону з кристалізаційною кінетикою середовища мінералоутворення. Дослідники [15, 18] також вважають, що саме сукупність чинників істотно впливає на розвиток граней призми {110} на кристалах циркону.

Все ж, враховуючи всі можливі фактори впливу на ріст дипірамідальних кристалів циркону Приазов'я, ми акцентуємо увагу на декількох основних чинниках і доходимо таких висновків.

1. Дипірамідальний {111} циркон із маріуполітів Жовтневого масиву є пізньомагматичним мінералом, що утворився в лужній породі із високим коефіцієнтом агпаїтності переважно внаслідок розчинення катаплету і перекристалізації можливого більш раннього дрібного циркону. Відносно низькотемпературні умови його кристалізації та пересичене лугами, кремнеземом і водою мінералоутворювальне середовище сприяли майже максимальному впливу особливостей структури мінералу на огранення його кристалів.

2. Дипірамідальний {111} + {221} + {331} + {110} циркон із сієнітів Азовського родовища є ранньомагматичним кумулятивним мінералом, що утворився в лужній породі із низьким коефіцієнтом агпаїтності. Висока температура його кристалізації та збагачене на цирконій мінералоутворювальне середовище могли бути вирішальною причиною його складного дипірамідального огранення.

Ми виклали новий погляд на генезис дипірамідального {111} циркону маріуполітів. Він може бути предметом дискусії.

Автори вдячні за корисні консультації С.Г. Кривдіку і Д.К. Возняка, завдяки яким вдалося краще висвітлити проблему кристалогенезису приазовського дипірамідального циркону.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дубина О., Кривдік С. Типохімізм циркону з лужних порід Українського щита // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, Вип. 1. — С. 176—182.
2. Костылева Е.Е. Катаплетит Хибинских тундр // Изв. АН СССР. Сер. 7. — 1932. — № 8. — С. 1109—1125.
3. Кривдік С.Г., Возняк Д.К., Шаригін В.В., Дубина О.В. Мінерали лужних порід України // Зап. Укр. мінерал. тов. — 2012. — 9. — С. 7—34.
4. Кривдік С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
5. Крочук В.М. Кристалломорфология циркона из пород Черниговского карбонатитового комплекса (Приазовье) // Минерал. журн. — 1984. — 6, № 6. — С. 65—70.
6. Крочук В.М., Легкова Г.В., Галабурда Ю.А., Орсва В.И., Усова Л.В. Кристаллогенезис циркона из сиенитов Корсунь-Новомиргородского массива // Минерал. журн. — 1989. — 11, № 5. — С. 18—29.
7. Ксенофонов Д.А., Кабалов Ю.К., Пеков И.В., Зубкова Н.В., Казанцев С.С. Трансформации катаплетита при нагревании: кристаллохимический аспект // Минеральное разнообразие — исследование и сохранение. — София (Болгария), 2015. — 7. — С. 55—58.
8. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И., Галий С.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Зацыха Б.В., Иванова И.В., Квасница В.Н., Кульчицкая А.А., Куц В.П., Мельников В.С., Павлишин В.И., Туркевич Г.И. Минералогия Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1981. — 432 с.
9. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е., Гурский Д.С., Кульчицкая А.А., Стрекозов С.Н. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минерал. журн. — 2000. — 22, № 1. — С. 42—61.

10. *Минералы*. Справ.: Силикаты с одиночными и двояными тетраэдрами / Отв. ред. Ф.В. Чухров. — М.: Наука, 1972. — Т. 3, вып. 1. — 882 с.
11. *Нечаев С.В., Кривдик С.Г., Крочук В.М., Мицкевич Н.Ю., Ткачук В.И.* Циркон из сиенитов Яструбецкого массива (Украинский щит) — индикатор условий их кристаллизации // *Минерал. журн.* — 1986. — **8**, № 2. — С. 45—46.
12. *Руденко С.А.* О способе и механизме образования кристаллов циркона в мариуполите // *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.* — 1957. — Ч. 84, вып. 4. — С. 454—458.
13. *Руденко С.А.* О генезисе циркона мариуполитов и критика И.Д. Царовским моей статьи на эту тему // *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.* — 1958. — Ч. 85, вып. 4. — С. 513—517.
14. *Шеремет Е.М., Мельников В.С., Стрекозов С.Н., Козар Н.А., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Кривдик С.Г., Бородин Б.В., Волкова Т.П., Седова Е.В., Омельченко А.А., Николаев Ю.И., Сетая Л.Д., Агаркова Н.Г., Гречановская Е.Е., Фоций Н.В., Екатеринбург В.Н.* Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, проблемы эксплуатации). — Донецк: Ноулидж, 2012. — 374 с.
15. *Benisek A., Finger F.* Factors controlling the development of prism faces in granite zircons: A microprobe study // *Contribs Mineral. and Petrol.* — 1993. — **114**. — P. 441—451.
16. *Caruba R.* Morphologie de zircons synthetiques: correlations petrogenetiques // *Can. Miner.* — 1978. — **16**. — P. 315—323.
17. *Caruba R., Baumer A., Hartman P.* Crystal growth of synthetic zircon round natural seeds // *J. Crystal Growth.* — 1988. — **88**. — P. 297—302.
18. *Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P.* Atlas of zircon textures // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2003. — **53** (1). — P. 469—500.
19. *Dumanska-Slowik M., Sikorska M., Heflik W.* The growth history of zircon from mariupolite of the Mariupol massif, (SE, Ukraine): an integrated SEM-EDS, EPMA and CL study // *Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry: Sci. conf. dedicated the Memory of J.A. Morozewicz (19—21 Sept., 2010).* — Kyiv, 2010. — P. 26—27. — [Електрон. ресурс]. — Режим доступу: <http://www.ptmin.pl/alkalinerocks/contact.html>.
20. *Dumanska-Slowik M., Sikorska M., Heflik W.* Dissolved-recrystallized zircon from mariupolite in the Mariupol Massif, Priazovje (SE Ukraine) // *Acta Geol. Pol.* — 2011. — **61**, No 3. — P. 277—288.
21. *Gagnevin D., Daly J.S., Kronz A.* Zircon texture and chemical composition as a guide to magmatic process and mixing in a granitic environment and coeval volcanic system // *Contribs Mineral. and Petrol.* — 2009. — **159**. — P. 579—596.
22. *Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F.* Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // *Elements.* — 2007. — **3**, No 1. — P. 43—50. — doi: 10.2113/gselements.3.1.43.
23. *Goldschmidt V.* Atlas der Krystallformen. Band IX. — Heidelberg: Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 1923. — Tafeln 101—113; Text. — P. 145—154.
24. *Hartman P.* The morphology of zircon and potassium dihydrogen phosphate in relation to the crystal structure // *Acta Cryst.* — 1956. — **9**. — P. 721—727.
25. *Hartman P., Perdok G.* On the relationship between structure and morphology of crystals // *Acta Cryst.* — 1955. — **8**. — P. 525—529.
26. *Khomenko V., Stepanyuk L., Kryvdik S., Ponomarenko O.* Crystallochemistry and history of zircon from alkaline and subalkaline rocks of Azov area // *Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry: Sci. conf. dedicated the Memory of J.A. Morozewicz (19—21 Sept., 2010).* — Kyiv, 2010. — P. 32—33.
27. *Kostov I.* Zircon morphology as a crystallographic indicator // *Kristall und Technik.* — 1973. — **8**. — P. 11—19.
28. *Pupin J.P.* Zircon and granite petrology // *Contribs Mineral. and Petrol.* — 1980. — **73**. — P. 207—220.
29. *Sturm R.* Analyzing growth kinetics of magmatic crystals by backscattered electron microscopy of oriented crystal sections // *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education, Vol. 3 / Eds A. Méndez-Vilas, J. Díaz.* — Badajoz (Spain): Formatex Research Center, 2010. — P. 1681—1689.
30. *Varva G.* A guide to quantitative morphology of accessory zircon // *Chem. Geol.* — 1993. — **110**. — P. 15—28.
31. *Woensdregt C.F.* Computation of Surface Energies in an Electrostatic Point Charge Model: II. Application to Zircon (ZrSiO₄) // *Phys. Chem. Miner.* — 1992. — **19**. — P. 58—69.

Надійшла 18.04.2016

REFERENCES

1. Dubyna, O. and Kryvdik, S. (2012), *Mineral. zb.*, Lviv, Ukraine, No 62 Vyp. 1, pp. 176-182.
2. Kostyleva, E.E. (1932), *Izv. AN SSSR*, Ser. 7, No 8, pp. 1109-1125.
3. Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Sharygin, V.V. and Dubyna, O.V. (2012), *Zap. Ukr. Mineral. tov-va*, Kyiv, Vol. 9, pp. 7-34.
4. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrologija shchelochnyh porod Ukrainського shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
5. Krochuk, V.M. (1984), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 6 No 6, pp. 65-70.

6. Krochuk, V.M., Legkova, G.V., Galaburda, Yu.A., Orsa, V.I. and Usova, L.V. (1989), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 11 No 5, pp. 18-29.
7. Ksenofontov, D.A., Kabalov, Yu.K., Pekov, I.V., Zubkova, N.V. and Kazantsev, S.S. (2015), *Mineralnoe raznoobrazie - issledovanie i sohranenie*, Sophia, Bulgaria, Vol. 7, pp. 55-58.
8. Lazarenko, E.K., Lavrinenko, L.F., Buchinskaya, N.I., Galiy, S.A., Voznyak, D.K., Galaburda, Yu.A., Zatsiha, B.V., Ivanova, A.V., Kvasnytsya, V.M., Kulchytska, G.O., Kuts, V.P., Melnikov, V.S., Pavlyshyn, V.I. and Turkevich, G.I. (1981), *Mineralogy of Azov region*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 432 p.
9. Melnikov, V.S., Voznyak, D.K., Grechanovskaya, E.E., Gursky, D.S., Kulchytska, G.O. and Strekozov S.N. (2000), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 22 No 1, pp. 42-61.
10. Chuhrov, F.V. (ed.) (1972), *Mineraly, Sprav.*, Nauka, Moscow, RU, Vol. 3 Vyp. 1, 882 p.
11. Nechaev, S.V., Kryvdik, S.G., Krochuk, V.M., Mitskevich, N.Yu. and Tkachuk, V.I. (1986), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 8 No 2, pp. 45-46.
12. Rudenko, S.A. (1957), *Zap. Vses. Mineral. ob-va*, Vol. 84 No 4, pp. 454-458.
13. Rudenko, S.A. (1958), *Zap. Vses. Mineral. ob-va*, Vol. 85 No 4, pp. 513-517.
14. Sheremet, E.M., Melnikov, V.S., Strekozov, S.N., Kozar, N.A., Voznyak, D.K., Kulchytska, H.O., Kryvdik, S.G., Borodynya, B.V., Volkova, T.P., Sedova, E.V., Omel'chenko, A.A., Nikolaev, I.Yu., Setaya, L.D., Agarkova, N.G., Grechanovskaya, E.E., Foshchii, N.V. and Ekaterinenko, V.N. (2012), *Azovskoe redkozemel'noe mestorozhdenie Priazovskogo megabloka Ukrainskogo shchita (geologiya, mineralogiya, geokhimiya, genezis, problemy ekspluatatsii)*, Noulidzh, Donetsk, UA, 374 p.
15. Benisek, A. and Finger, F. (1993), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 114, pp. 441-451.
16. Caruba, R. (1978), *Can. Miner.*, Vol. 16, pp. 315-323.
17. Caruba, R., Baumer, A. and Hartman, P. (1988), *J. Crystal Growth.*, Vol. 88, pp. 297-302.
18. Corfu, F., Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. and Kinny, P. (2003), *Rev. Mineral. Geochem.*, Vol. 53 (1), pp. 457-488.
19. Dumanska-Slowik, M., Sikorska, M. and Heflik, W. (2010), *Sci. conf., dedicated the Memory of J.A. Morozewicz*, Kyiv, 19-21 Sept., 2010, Kyiv, UA, pp. 26-27, available at: <http://www.ptmin.pl/alkalinerocks/contact.html>
20. Dumanska-Slowik, M., Sikorska, M. and Heflik, W. (2011), *Acta Geol. Pol.*, Vol. 61 No 3, pp. 277-288.
21. Gagnevin, D., Daly, J.S. and Kronz, A. (2009), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 159, pp. 579-596.
22. Geisler, T., Schaltegger, U. and Tomaschek, F. (2007), *Elements*, Vol. 3 No 1, pp. 43-50, doi: 10.2113/gselements.3.1.43.
23. Goldschmidt, V. (1923), *Atlas der Krystallformen, Band IX, Tafeln 101-113, Text*, Carl Winters Universitatsbuchhandlung, Heidelberg, Germany, pp. 145-154.
24. Hartman, P. (1956), *Acta Cryst.*, Vol. 9, pp. 721-727.
25. Hartman, P. and Perdok, G. (1955), *Acta Cryst.*, Vol. 8, pp. 525-529.
26. Khomenko, V., Stepanyuk, L., Kryvdik, S. and Ponomarenko, O. (2010), *Sci. conf., dedicated the Memory of J.A. Morozewicz*, Kyiv, 19-21 Sept., 2010, Kyiv, UA, pp. 32-33.
27. Kostov, I. (1973), *Kristall und Technik*, Vol. 8, pp. 11-19.
28. Pupin, J.P. (1980), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 73, pp. 207-220.
29. Sturm, R. (2010), *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, in Méndez-Vilas, A. and Díaz, J. (eds), Formatex Research Center, Vol. 3, Badajoz, Spain, pp. 1681-1689.
30. Varva, G. (1993), *Chem. Geol.*, Vol. 110, pp. 15-28.
31. Woensdregt, C.F. (1992), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 19, pp. 59-69.

Received 18.04.2016

В.Н. Квасница¹, А.А. Вишнеvский¹,
И.В. Квасница², И.В. Гурненко¹

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: vmkvas@hotmail.com; vyshnevskyu@i.ua

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
03022, г. Киев, Украина, ул. Васильковская, 90
E-mail: ikvasnytsya@gmail.com

ДИПИРАМИДАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ЦИРКОНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД ПРИАЗОВЬЯ

С использованием методов гониометрии, растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа изучены внешняя и внутренняя морфология дипирамидальных макрокристаллов циркона из щелочных пород Приазовья — мариуполитов Октябрьского массива и сиенитов Азовского месторождения, их химический состав и минеральные включения в них. Рассмотрены вопросы кристаллогенезиса циркона из указан-

ных пород. По набору простых форм дипирамидальные макрокристаллы циркона из мариуполитов Октябрьского массива и сиенитов Азовского месторождения близки, однако контрастно отличаются по габитусу. Для кристаллов циркона из мариуполитов Октябрьского массива характерен дипирамидальный {111} габитус, а для кристаллов циркона из сиенитов Азовского месторождения — более сложный дипирамидальный {111} + {221} + {331} + {110} габитус. Анатомические картины макрокристаллов циркона из мариуполитов Октябрьского массива и сиенитов Азовского месторождения разные. В цирконах из мариуполитов наблюдаются два типа ростовой концентрической зональности по (111) — очень тонкая ритмичная и узкая или относительно широкая размытая, сложенная захваченными включениями, преимущественно полевого шпата. Оба типа зональности чаще развиты в краевых частях кристаллов. На такое внутреннее строение кристаллов часто на отдельных участках накладываются пятнистые виды. Для циркона из сиенитов обычна тонкая ростовая зональность по дипирамидам {111}, {221}, {331} и призме {110}, а пятнистая неоднородность кристаллов редка. Макрокристаллы циркона из мариуполитов переполнены минеральными включениями, тогда как в макрокристаллах циркона из сиенитов они редки. Значение содержания HfO_2 и отношения $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ в макрокристаллах циркона из мариуполитов Октябрьского массива и сиенитов Азовского месторождения близки: среднее содержание HfO_2 — 1 %, а отношение $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ составляет 67,0—74,4. В макрокристаллах циркона из мариуполитов Октябрьского массива выявлены такие включения: оксид Ti, Mn и Fe (возможно, $\text{MnTiO}_3\text{-FeTiO}_3$), пирохлор, оксид Nb, Ta и Ce (возможно, это продукт изменения пирохлора), оксид Ce, La и Nd (церианит ?), силикат Zr, Ca и Na, Са-катаплеит, эгирин, К-шпат, альбит, лепидомелан, монацит и ксенотим. В кристаллах циркона из сиенитов Азовского месторождения выявлены: в больших дипирамидальных кристаллах — кварц, оксид Ce и La (церианит ?), К-шпат, альбит, ксенотим и флюорит, в мелких призматических кристаллах — галенит, кварц, церианит, бритоцит, алланит, монацит, апатит и флюорит. Проанализировано влияние различных факторов на форму изученных дипирамидальных кристаллов циркона. Сделан вывод, что дипирамидальный {111} циркон из мариуполитов Октябрьского массива — позднемагматический минерал, образовавшийся в щелочной породе с высоким коэффициентом агапайности в результате растворения катаплеита и, возможно, перекристаллизации мелкого более раннего циркона. Относительно низкотемпературные условия его кристаллизации и пересыщенная щелочами, кремнеземом и водой минералообразующая среда способствовали максимальному влиянию особенностей структуры минерала на огранку его кристаллов. Дипирамидальный {111} + {221} + {331} + {110} циркон из сиенитов Азовского месторождения — раннемагматический кумулятивный минерал, образовавшийся в щелочной породе с низким коэффициентом агапайности. Высокая температура его кристаллизации и богатая цирконием минералообразующая среда могли быть решающими факторами его сложной дипирамидальной огранки.

Ключевые слова: циркон, кристалломорфология, анатомия, химический состав, минеральные включения, кристаллогенезис, щелочные породы, Приазовье.

*V.M. Kvasnytsya¹, O.A. Vyshnevskiy¹,
I.V. Kvasnytsya², I.V. Gurnenko¹*

¹ 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: vmkvas@hotmail.com; vyshnevskyy@i.ua

² Taras Shevchenko Kyiv National University
90, Vasylykivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022
E-mail: ikvasnytsya@gmail.com

DIPYRAMIDAL ZIRCON CRYSTALS FROM ALKALINE ROCKS OF THE AZOV REGION

External and internal morphology of dipyrarnidal zircon macrocrystals up to 15 mm in size from alkaline rocks of the Azov region (mariupolites of the Oktyabrsky massif and syenites of the Azov deposit), their chemical composition and mineral inclusions in them were studied using goniometry, scanning electron microscopy and electron probe microanalysis. The questions of zircon crystallogenesis from these rocks have been considered. Dipyrarnidal zircon macrocrystals from mariupolites of the Oktyabrsky massif and syenites of the Azov deposit has the same sets of simple forms, but contrastingly different in a habit. Macrocrystals of zircon from mariupolites of Oktyabrsky massif has dipyrarnidal {111} habit, while macrocrystals of zircon from syenites of the Azov deposit has more complex dipyrarnidal {111} + {221} + {331} + {110} habit. Anatomical pictures of zircon macrocrystals from mariupolites of the Oktyabrsky massif and syenites of the Azov deposit are different. Two types of concentric growth zoning along (111) planes in zircon from mariupolites are observed: a) very thin rhythmic; b) narrow or relatively wide uneven, which is composed from the trapped mineral inclusions, mainly feldspar. Both types of zoning more often developed in the marginal parts of crystals. Such internal structure of crystals is often complicated by various patchy pictures. For zircon from syenites a fine growth zoning along {111}, {221}, {331} dipyrarnids and {110} prism is ordinary, while patchy heterogeneity of crystals is rare. Macrocrystals of zircon from mariupolites contains numerous mineral inclusions, whereas in zircon from syenites they are rare. The content of HfO_2 and

the ratio of ZrO_2/HfO_2 in zircon macrocrystals from mariupolites of the Oktyabrsky massif and syenites of the Azov deposit is similar: average content of HfO_2 — 1 % and ZrO_2/HfO_2 ratios vary from 67.0 to 74.4. Zircon macrocrystals from mariupolites of the Oktyabrsky massif contain following inclusions: Ti, Mn and Fe (possibly $MnTiO_3-FeTiO_3$) oxide, pyrochlore, Nb, Ta and Ce (possibly a change product of pyrochlore) oxide, Ce, La and Nd (cerianite ?) oxide, silicate of Zr, Ca and Na, Ca-catapleiite, aegirine, K-feldspar, albite, lepidomelane, monazite and xenotime. Zircon from syenites of the Azov deposit includes following minerals: dipyramidal macrocrystals — quartz, Ce, La (cerianite ?) oxide, K-feldspar, albite, xenotime and fluorite; prismatic microcrystals — galena, quartz, cerianite, britholite, allanite, monazite, apatite and fluorite. The influence of various internal and external factors on formation of the studied dipyramidal zircon crystals is considered. It was concluded that dipyramidal {111} zircon from mariupolites of the Oktyabrsky massif is a late magmatic mineral, formed in alkaline rocks with a high agpaitic factor as a result of dissolution of catapleiite and possibly recrystallization of small earlier zircon. Relatively low temperature of crystallization and high alkaline, silica and water environment favored maximal influence of the mineral structure features on its crystals faceting. Dipyramidal {111} + {221} + {331} + {110} zircon from syenites of the Azov deposit is early magmatic cumulative mineral that was formed in the alkaline rocks with a low agpaitic factor. High temperature of crystallization and rich in zirconium mineral-forming environment could be the decisive factors of its complex dipyramidal faceting.

Keywords: zircon, crystallography, anatomy, chemical composition, mineral inclusions, crystallogenes, alkaline rocks, Azov region.