

УДК 549.552.331 (477)

С.Г. Кривдік¹, В.В. Шаригін^{2,3}, В.О. Гаценко¹, Є.С. Луньов¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net, vera.gatsenko@ukr.net; lunev_00@ukr.net

² Федер. держ. бюджет. установа науки
"Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН"
630090, м. Новосибірськ, Росія, пр-т Акад. Коптюга, 3

³ Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищ. проф. освіти
"Новосибірський державний університет"
630090, м. Новосибірськ, Росія, вул. Пирогова, 1
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

ПРОКСЕНИ ПОКРОВО-КИРІЇВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

Девонський Покрово-Киріївський масив розташований у зоні зчленування Приазовського мегаблоку Українського щита і складчастої структури Донбасу. Цей масив складений сублужними і лужними породами: піроксенітами, верлітами, габро, маліньїтами, нефеліновими і псевдолейцитовими сієнітами та їх дайковими аналогами. Клінопіроксени є головними фемічними мінералами майже всіх типів порід Покрово-Киріївського масиву. Проте, не зважаючи на досить задовільну вивченість різних типів порід цього масиву, піроксени з них вивчено фрагментарно. Об'єктом нашого дослідження є хімічний склад піроксенів із дайкових порід та маліньїтів Покрово-Киріївського масиву. Мета статті — викладення нових результатів детального мікрозондового дослідження піроксенів із дайкових порід та маліньїтів Покрово-Киріївського масиву та петрогенетичних висновків. Хімічний склад піроксенів визначено за допомогою методу мікрозондового аналізу (растровий електронний мікроскоп *JSM-6700F*, обладнаний енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300 (JEOL, Японія)*; растровий електронний мікроскоп *REMMA-202*, обладнаний енергодисперсійним рентгенівським спектрометром *Link systems* та сканувальний електронний мікроскоп *MIRA 3 LMU (Tescan Ltd)*, оснащений системою мікроаналізу *INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd)*). Показано, що хімічний склад клінопіроксенів еволюціонує від титанистих діопсид-салітів ("титанистих авгітів") через натрієві (егіринвісні) саліти до різновидів ізоморфної серії діопсид-геденбергіт-акміт у напрямку від сублужних перидотитів, піроксенітів і габро через маліньїти до нефелінових сієнітів (ювітів). У дайкових породах основного та ультраосновного складу (сублужних габроїдах, піроксенітах) піроксени збагачені TiO_2 (до 5,1 мас. %) і Al_2O_3 (до 6,6 мас. %) і представлені титанистими салітами, тоді як у повнокристалічних перидотитах, піроксенітах і габро вони належать до діопсид-салітів із помірним або низьким вмістом TiO_2 (до 2,4 мас. %) та Al_2O_3 (до 3 мас. %). У маліньїтах і нефелінових сієнітах піроксени збагачені на Na_2O (до 9,8 мас. %) і збіднені на TiO_2 і Al_2O_3 . У маліньїтах фенокристи піроксену є зональними: центральна частина складена титанистим діопсид-салітом, периферійна — егірин-салітом. Мікроліти піроксенів в основній масі породи належать до серії діопсид — геденбергіт — акміт. Вміст останнього досягає 75 %. Виявлена еволюція складу піроксенів пояснюється зміною лужності розплавів та швидкістю їхньої кристалізації. На завершальних етапах формування масиву кристалізуються перенасичені лугами (коефіцієнт агеїтності >1) нефелінові сієніти з характерними для такого типу порід акцесорними мінералами (гетценіт, збагачений Na титаніт, Sr-апатит). На прикладі піроксенів Покрово-Киріївського масиву показано особливості формування складного масиву, перші інтрузивні фази якого представлені сублужними верлітами, піроксенітами і габро, а завершальні — лужними, у тому числі агеїтовими породами.

Ключові слова: Покрово-Киріївський масив, маліньїти, титанисті діопсид-саліти, піроксени діопсид-геденбергіт-акмітової серії.

© С.Г. КРИВДІК, В.В. ШАРИГІН,
В.О. ГАЦЕНКО, Є.С. ЛУНЬОВ, 2016

Вступ. Девонський Покрово-Киріївський масив розташований у зоні зчленування Приазовського мегаблоку Українського щита (УЩ) та складчастої структури Донбасу. Масив складений сублужними і лужними повнокристалічними, дайковими і вулканічними породами, взаємовідносини між якими поки що однозначно не визначено. Вважають [1, 2], що повнокристалічні піроксеніти, перидотити і габро є найбільш ранніми породами, різноманітні вулканіти належать до другої магматичної фази, а лужні породи (маліньїти і нефелінові сіеніти) — до третьої. Водночас залишається нез'ясованим положення псевдо- та епілейцитових порід. На цьому питанні та особливостях геологічної будови масиву ми не маємо можливості детально зупинитися і пошлемося на опубліковані попередніми дослідниками [1, 2] та нами [5, 10] роботи. Докладніше це питання розглянуто у монографії [11].

Клінопіроксени — головні фемічні мінерали майже всіх типів порід Покрово-Киріївського масиву: від найбільш меланократових і ранніх диференціатів — сублужних піроксенітів, перидотитів та габро, до нефелінових сіенітів та, ймовірно, грорудитів. Проте, незважаючи на досить задовільний рівень вивчення різних типів порід Покрово-Киріївського масиву, піроксени з них досліджено фрагментарно. Сьогодні опубліковано лише кілька хімічних аналізів піроксенів [1, 2, 3]. У нашій попередній публікації розпочато дослідження піроксенів із маліньїтів за допомогою методу мікрозондового аналізу [10] та представлено результати аналізу мікролітів і фенокристів піроксенів.

Оскільки породи перших інтрузивних фаз мають підвищену лужність (належать до сублужного ряду), то піроксени у них, як властиво породам такого типу, представлені висококальцієвими різновидами — діопсид-салітами. У процесі еволюції масиву з появою лужних порід (маліньїтів, ювітів та більш лейкократових нефелінових сіенітів) піроксени збагачуються акмітовим міналом, а в грорудитах стають майже чистими егірінами.

Мета статті — оприлюднення нових результатів детального мікрозондового дослідження піроксенів із дайкових порід та маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (для порівняння на діаграмах і у таблицях наведено результати аналізування монофракцій піроксенів із піроксенітів, перидотитів і нефелінових сіенітів); виявлення трендів еволюції піроксенів із порід

Покрово-Киріївського масиву і порівняння їх із відповідними мінералами лужних порід Приазов'я, УЩ та апаїтових порід Хібінського масиву; петрогенетична інтерпретація отриманих даних.

Методи дослідження. Петрографічні дослідження шліфів, під час яких визначено головні породотворювальні і частково акцесорні мінерали піроксенвмісних порід та їхні структурні взаємовідношення, а також морфологічні особливості будови піроксенів, виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудотворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України (м. Київ) за допомогою оптичного поляризаційного мікроскопа *ECLIPSE LV100POL (Nikon)* у наскрізному світлі. Протолочні проби вивчено під бінокуляром. Хімічний склад піроксенів визначено за допомогою методу мікрозондового аналізу з використанням:

- растрового електронного мікроскопа *JSM-6700F*, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300 (JEOL, Японія)* в ІГМР НАН України, аналітик О.А. Вишневський (нормування на 100 %) — піроксени із дайкових габроїдів. Досліджено піроксени з двох різних дайок (зр. 34-180,3 та 36-236,2);

- растрового електронного мікроскопа *REMMA-202*, обладнаного енергодисперсійним рентгенівським спектрометром *Link systems* у лабораторії ННІ "Інститут геології" Київського національного університету імені Тараса Шевченка, аналітик О.В. Митрохин (нормування до 100 %) — фенокристи та мікроліти з маліньїту. Виміряно хімічний склад двох фенокристів та 21 мікроліту клінопіроксенів (зр. 13/8-9);

- рентгенівського мікроаналізатора *JXA-733 (JEOL, Японія)* в ІГМР НАН України, аналітик Л.І. Канунікова — еталон лужного піроксену;

- сканувального електронного мікроскопа *MIRA 3 LMU (Tescan Ltd)*, оснащеного системою мікроаналізу *INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd)*, в Інституті геології і мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін. Було отримано фотографії в зворотньо-розсіяних електронах (*BSE*) та карти розподілу елементів для мінеральних асоціацій, а також виконано кількісний аналіз мінералів. Умови аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра (*EDS*-метод): прискорювальна напруга — 20 кВ, струм електронного пучка — 1,5 нА, час набору спектрів — 20 с. Як зразки для порівняння використано переважно прості хімічні сполуки та метали: SiO_2

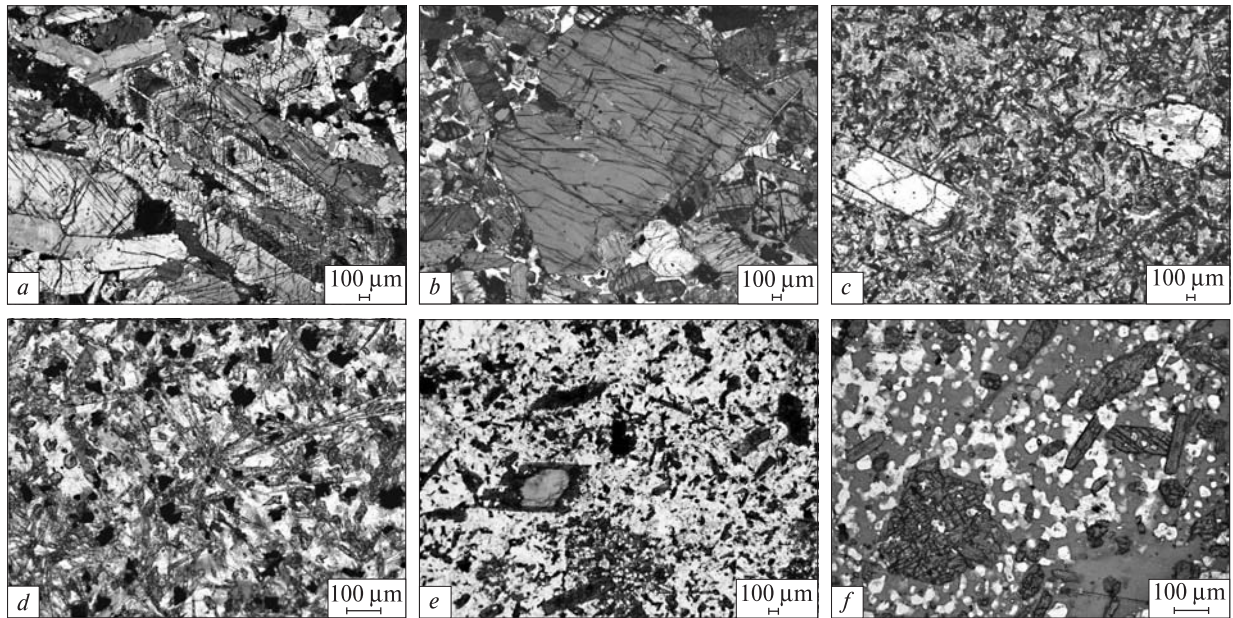


Рис. 1. Головні форми виділення клінопіроксену в піроксенітах (а, б), дайкових габроїдах (с, д) та маліньїтах (е, ф): а — зональний великий клінопіроксен в олівіновому піроксеніті, б — великий піроксен в оточенні дрібніших у плагіоклазвмісному піроксеніті, с — фенокристи (правий частково заміщений карбонатом) та мікроліти, д — розеткоподібні зростки тонких кристаликів, е — зональні фенокристи та дрібні зелені мікроліти, ф — включення у великому зерні слюди

Fig. 1. The main crystalline forms of clinopyroxene in pyroxenites (a, b), dyke gabbroids (c, d) and malignites (e, f): a — large grain of zoned clinopyroxene in the olivine pyroxenite, b — large grain of pyroxene surrounded by smaller one in K-feldspar saturated pyroxenite, c — phenocrysts (in right side it's partially substituted by carbonate) and microliths, d — socket like aggregates of fine crystals, e — zoned phenocrysts and small green microliths, f — inclusions in the large grain of mica

(Si, O), Al_2O_3 (Al), діопсид (Mg, Ca), альбіт (Na), ортоклаз (K), $Ca_2P_2O_7$ (P), BaF_2 (Ba, F), пірит (S), $CsRe_2Cl_6$ (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn та ін. Для кількісної оптимізації (нормування на струм зонда та калібрування спектрометра по енергії) використано металічний Co. Досліджено 49 лужних мікролітів та фенокрист клінопіроксенів (зр. 86-5-2).

Форми виділення піроксенів, ймовірно, більшою мірою залежать від ступеня розкристалізованості порід, ніж від хімічного складу. Хоча, безумовно, існує залежність між хімічним складом порід і наявних в них мінералів (в даному випадку піроксенів). Разом з тим можна підібрати порфірові дайкові і повнокристалічні породи близького або навіть ідентичного валового хімічного складу, в яких відмінними можуть бути як форма виділення піроксену, так і його хімічні особливості. У повністю розкристалізованих (плутонічних) ультрамафітових породах (піроксенітах, перидотитах) піроксен у мономінеральних ділянках утворює загалом ідіоморфні або субідіоморфні призматичні, чотирикутні в розрізі кристалики розміром від 0,1 до 5 мм, інколи більше (панідіоморфнозер-

ниста структура). У збагачених рудними мінералами (титаномagnetитом, ільменітом) піроксенітах останні розташовані як цемент між субідіоморфними кристаликами піроксену, утворюючи сидеронітову структуру. Якщо в породах (перидотитах, олівінвмісних піроксенітах, деяких габроїдах) наявний олівін, то піроксен завжди ксеноморфний щодо контурів зерен олівіну. Хоча у більшості олівінвмісних порід Покрово-Кириївського масиву первинний олівін майже не зберігся. Нерідко в піроксенітах спостерігаються дві форми виділення піроксену: крупніші — вкрапленики розміром від 1 мм та більше, часто зональної будови (рис. 1, а), та дрібніші — основної маси розміром менше 1 мм, які загалом оптично гомогенні або з нечіткою і слабо вираженою зональністю (рис. 1, б). Фемічні мінерали піроксенітів та перидотитів — амфібол (керсутит) і титаністий флогопіт — зазвичай є ксеноморфними щодо піроксенів або можуть і частково заміщувати їх, хоча останні два мінерали розвиваються незалежно від піроксенів.

У повнокристалічних габроїдах піроксени представлені ідіоморфними індивідами розмі-

ром здебільшого до 1 мм, але трапляються поодинокі кристали більшого розміру, подібні до таких у піроксенітах. Варто вказати, що в досліджуваних габроїдах піроксен більш ідіоморфний, ніж плагіоклаз, що загалом характерно для лужних та сублужних порід. Як відомо, для габроїдів нормального ряду (долеритів трапових комплексів) характерні пойкилоофітові структури, в яких ідіоморфні призмочки плагіоклазу включені в більші зерна піроксенів (інколи навіть олівінів). Також для габроїдів є характерними свіжі піроксени та суттєво заміщені вторинними мінералами плагіоклази.

Різноманітнішими є форми виділення піроксену в дайкових породах Покрово-Киріївського масиву. Ми спостерігали піроксени із порід різного ступеня розкristалізованості, що належать до габроїдів або є перехідними до піроксенітів, меланократових різновидів або плагіоклазових порфіроподібних піроксенітів. У дайкових габроїдах наявні три головні форми виділення піроксену: ідіоморфні іноді зональні фенокристи, мікроліти (рис. 1, *c*) та розеткоподібні зростки тонких витягнутих кристаликів (рис. 1, *d*). Останні більш характерні для слабо розкristалізованих та ендоконтактних загартованих фаций дайкових порід. Зональність фенокристи є досить різноманітною, частіше з зонами росту середньої ширини, іноді досить тонкими зі структурою піщового годинника. У таких вкрапленнях інколи спостерігається аномальне інтерференційне забарвлення в синіх та коричнюватих відтінках. Подібні піроксени описано в есекситах та шонкінітах масиву Зірка [9].

У маліньких більшості дрібних зелених піроксенів знаходиться в основній нефелін-калішпатовій масі. Рідше трапляються більші (до 0,8 см) зональні кристали (рис. 1, *e*). Дрібні включення піроксенів спостерігаються в слюдах (рис. 1, *f*), гетценіті, магнетиті, інколи в Sr-апатиті.

У шліфах досліджувані піроксени в піроксенітах та габро частіше майже безбарвні або мають блідий, рожевуватий чи коричнюватий колір. Під бінокулярно такі піроксени мають різних відтінків коричнювате або рожевувате ("чайне") забарвлення, подібне до забарвлення ромбічних піроксенів (гіперстенів). У маліньких та нефелінових сієнітах піроксени частіше характеризуються досить інтенсивним трав'яно-зеленим кольором. При цьому фенокристи зональні, інколи в центральній частині (ядрі)

вони майже безбарвні або коричнювано-рожевуваті (титанавгіти), а по краях — інтенсивно зелені. Мікроліти теж зелені і оптично гомогенні (без видимої зональності). Крім того, фенокристи піроксену малінькі по периферії містять дрібні пойкилоофітові включення нефеліну, рідше останні спостерігаються в мікролітах.

Особливості хімічного складу піроксенів. Як це властиво сублужним і лужним породам, в Покрово-Киріївському масиві піроксени представлені тільки моноклініними різновидами — висококальцієвими діопсид-салітами та різновидами серії діопсид-геденбергіт-акміт. Піроксени сублужних повнокристаличних порід — піроксенітів, перидотитів (верлітів) та габро досліджені слабо. Опубліковано лише кілька результатів хімічного аналізу піроксенів із піроксенітів та один — із перидотитів (табл. 1). Їх названо титанавгітами, хоча коректніше ці клінопіроксени назвати салітами або діопсидами з помірним або дещо підвищеним вмістом TiO_2 (до 2,4 мас. %) і Al_2O_3 (до 3 мас. %). Загалом це низькозалістисті ($Fe/(Fe + Mg) = Fe\#$) ($Fe\# = 0,16—0,25$) клінопіроксени з незначним вмістом натрію (0,4—0,6 мас. % Na_2O). Можливо, більш залістисті піроксени (виходячи з їхнього забарвлення у шліфах) характерні для габро, хімічні аналізи якого відсутні.

Більш різноманітні піроксени із дайкових сублужних габроїдів уперше детально досліджені авторами. Піроксени з дайкових порід, маючи трохи вищу залістистість (0,20—0,28), порівняно з такою в піроксенах з розкristалізованих піроксенітів, вирізняються значно вищим вмістом титану (до 4,8 мас. % TiO_2) та алюмінію (до 6,6 мас. % Al_2O_3). Вони виявились подібними або ідентичними до піроксенів з високотитанистих базальтів зони зчленування Приазовського мегаблоку УЩ та складчастої структури Донбасу [2], з порфіроподібних есекситів та шонкінітів комплексу Зірка [9], дещо схожими на високотитанисті (5,1 мас. %) та високоглиноземисті (4,2 мас. %) піроксени з дайкового авгітиту с. Андріївка (табл. 1, ан. 20), які є унікальними за своїм високим вмістом титану. Цей авгітит, за хімічним складом (і, передусім, високим вмістом титану), подібний до рудних піроксенітів Покрово-Киріївського масиву [5, 11] і, ймовірно, належить до одноїменного комплексу.

Як видно з рис. 2, *a*, у піроксенах із дайкових порід проявлена чітка позитивна кореляція між вмістом TiO_2 і Al_2O_3 . З розрахунків на

Таблиця 1. Результати мікрондодного аналізу клінопіроксену із дайкових сублужних габродів (ан. 1—5 — зр. 34-180,3, ан. 6—16 — зр. 36-236,2) та хімічних аналізів монофракцій із піроксенітів та перидотиту Покрово-Курійського масиву

Table 1. Results of microprobe analyses of clinopyroxene from subalkaline dike gabbroids (ан. 1—5 — sample 34-180.3, ан. 6—16 — sample 36-236.2) and chemical monofraction analysis of pyroxenites and peridotites from Pokrovo-Kuriiivno massif

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

Примітка. " — мінал не розраховували. Ан. 1—16 — виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроналізу JED-2300 (JEOL, Японія) в ІГМР НАН України, аналітик О.А. Вишневський. Ан. 17—19 — титаноавтігті наведено, за [2]: 17 — з піроксеніту, св. 323, гл. 150,5—152,5 м; 18 — з піроксеніту, св. 172, гл. 56 м; 19 — з перидотиту, св. 155, гл. 136 м; 20 — з автігтіту (дайку в гранітах, кар'єр с. Андриївка).

Note. " — mineral was not determined. Analysis 1—16 — tests were made by scanning electron microscope JSM-6700F with energodispersive system for microanalysis JED-2300 (JEOL, Japan) in M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, analyst O.A. Vyshnevskiy. Analyses of titanomagnetite of 17—19 are in [2]; 17 — from pyroxenites from borehole 323, depth 150.5—152.5 m; 18 — from pyroxenites from borehole 172, depth 56 m; 19 — from peridotite from borehole 155, depth 136 m; 20 — from augitite (dyke in granites of Andriyivka quarry).

Таблиця 2. Результати вибіркового мікрондодового аналізу клінопроксенів із малініту Покрово-Київського масиву (зр. 13/8-9)
 Table 2. Results of sample microprobe analyzes of clinopyroxene from malinites of Pokrovo-Kyivno massif (sample 13/8-9)

Номер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Номер точки	1	2	3	4	8	12	13	14	15	16	17	18	19	23	27	29	31	32	37	38	39
SiO ₂	48,87	48,6	49,62	50,32	48,27	50,61	48,92	49,58	49,83	48,86	50,95	50,15	50,82	52,44	53,05	51,77	52,94	52,46	53,18	52,09	51,97
TiO ₂	1,95	2,15	1,8	1,32	2,09	0,97	1,21	1,97	1,45	1,65	1,09	1,29	1,21	1,23	1,01	1,47	1	1,17	0,82	1,29	0,91
Al ₂ O ₃	3,4	3,88	3,35	0,61	4,59	0,89	0,81	2,78	2,72	2,97	0,66	0,63	0,8	0,97	1,15	0,83	0,62	0,93	1,18	0,87	1,41
FeO	7,86	7,66	6,96	20,76	8,13	21,24	15,77	5,13	5,32	5,41	22,92	25,19	23,86	19,99	22,55	19,84	20,92	20,9	20,98	19,88	20,98
MnO	0,34	0	0,25	1,08	0,17	0,96	1,14	0,07	0	0,08	0,85	1,18	0,93	1,15	0,9	0,73	1,12	0,74	0,79	0,8	1,27
MgO	14,01	14,04	13,79	6,16	12,82	5,66	9,57	15,29	15,83	15,91	4,93	3,61	4,01	5,16	2,9	5,73	4,62	4,88	4,5	5,43	4,53
CaO	23,36	23,34	23,66	13,21	22,91	12,75	20,01	24,8	24,77	25,01	11,85	9,96	11,22	12,24	8,57	11,43	10,8	10,42	10,24	12,16	10,25
Na ₂ O	0,21	0,32	0,57	6,42	0,95	6,54	2,25	0,38	0,09	0,1	6,55	7,84	7,04	6,83	9,43	7,79	7,7	7,89	7,83	7,06	8,09
K ₂ O	0	0	0	0,12	0,06	0,38	0,32	0	0	0	0,2	0,15	0,11	0	0,44	0,4	0,26	0,61	0,48	0,43	0,58
Σма	100	99,99	100	100	99,99	100	100	100	100,01	99,99	100	100	100	100,01	100	99,99	99,98	100	100	100,01	99,99
<i>Формульні коефіцієнти (розрахунок на 4 катіони)</i>																					
Si	1,82	1,80	1,84	1,89	1,79	1,91	1,86	1,82	1,83	1,80	1,93	1,90	1,93	1,97	1,98	1,93	1,99	1,96	1,99	1,95	1,94
Ti	0,06	0,06	0,05	0,04	0,06	0,03	0,04	0,06	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03
Al	0,15	0,17	0,15	0,03	0,20	0,04	0,04	0,12	0,12	0,13	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,06
Fe ⁺²	0,25	0,24	0,22	0,65	0,25	0,67	0,50	0,16	0,16	0,17	0,73	0,80	0,76	0,63	0,70	0,62	0,66	0,65	0,66	0,62	0,66
Mn	0,01	0,00	0,01	0,03	0,01	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04
Mg	0,78	0,78	0,76	0,35	0,71	0,32	0,54	0,84	0,87	0,87	0,28	0,20	0,23	0,29	0,16	0,32	0,26	0,27	0,25	0,30	0,25
Ca	0,93	0,93	0,94	0,53	0,91	0,52	0,81	0,98	0,98	0,98	0,48	0,41	0,46	0,49	0,34	0,46	0,43	0,42	0,41	0,49	0,41
Na	0,02	0,02	0,04	0,47	0,07	0,48	0,17	0,03	0,01	0,01	0,48	0,58	0,52	0,50	0,68	0,56	0,56	0,57	0,57	0,51	0,59
F#	0,24	0,23	0,22	0,65	0,26	0,68	0,48	0,16	0,16	0,16	0,72	0,80	0,77	0,68	0,81	0,66	0,72	0,71	0,72	0,67	0,72
<i>Мінали, компоненти, мол. %</i>																					
W ₀	47,4	47,8	48,8	—	48,5	—	—	49,5	48,6	48,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
En	39,6	40,0	39,6	—	37,8	—	—	42,4	43,2	43,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fs	13,0	12,2	11,6	—	13,7	—	—	8,1	8,1	8,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ac	—	—	—	46,9	—	43,8	12,5	—	—	—	44,7	53,6	48,2	45,8	63,7	52,6	53,9	53,7	52,7	47,8	59
Di	—	—	—	34,6	—	30,9	51,7	—	—	—	27,6	20,2	22,6	29,1	16,4	31,8	26,1	27,5	25,6	30,5	25,4
Hed	—	—	—	12	—	14,2	22,5	—	—	—	17,4	16,1	19,9	16,8	7,4	8,2	12,7	12,3	13,5	14,8	6,9

Примітка. " — мінал не розраховувався. Ан. 1—13 — вимірювання проведено в зональному фенокрита; 1—3, 5 — ядро першого фенокрита; 4, 6, 7 — оболонка першого фенокрита; 8—10 — ядро другого фенокрита; 11—13 — оболонка другого фенокрита (схему вимірювання наведено на рис. 3); 14—21 — мікроліти. Аналізи виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа REMMA-202, обладнаного енергодисперсійним рентгенівським спектрометром Link systems в лабораторії ННІ "Інститут геології" Київського національного університету імені Тараса Шевченка, аналітик О.В. Митрохин (нормування до 100 %).

Note. " — mineral was not determined. Analysis 1—13 — measured in the zonal phenocryst; 4, 6, 7 — shell of the first phenocryst; 8—10 — the core of the second phenocryst; 11—13 — the shell of phenocryst (measurement scheme shown in Fig. 3); 14—21 — microoliths. Tests performed using by scanning electron microscope REMMA-202, equipped with X-ray spectrometer energodispersive Link systems in the Laboratory of the "Institute of Geology" of the Taras Shevchenko Kyiv National University, analyst O.V. Mitrokhin (normalization to 100 %).

Таблиця 3. Результати вибіркового мікронзондового аналізу клінопроксовів із малінгіту Покрово-Київського масиву (зр. 86-5-2)
 Table 3. Results of sample microprobe analyzes of clinopyroxene from malnigites of Pokrovo-Kyivno massif (sample 86-5-2)

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

Примітка. " — мінал не розраховувався. Ан. 1—8 — дослідження в зональному фенокристі: 1—3 — ядро, 4—8 — оболонка кристала (схему вимірювання приведено на рис. 4); 9, 10 — фрагменти оболонки фенокристів (рис. 4; ан. 9 — т. 19, ан. 10 — т. 21); 11—22 — мікроліти та з основної маси малінгіту. Аналізи виконано за допомогою сканувального електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), в Інституті геології і мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН, аналітик В.В. Шарігін.

Note. " — mineral was not determined. Analysis 1—8 — measuring in the zonal phenocryst: 1—3 — core, 4—8 — crystal shell (measurement scheme shown in Fig. 4); 9, 10 — fragments of phenocryst shell (Fig. 4; an. 9 — point 19; an. 10 — point 21); 11—22 — microliths from main part of malnigite. Tests performed with a scanning electron microscope MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), equipped with microanalysis system INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), in Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of RAS, analyst V.V. Sharygin.

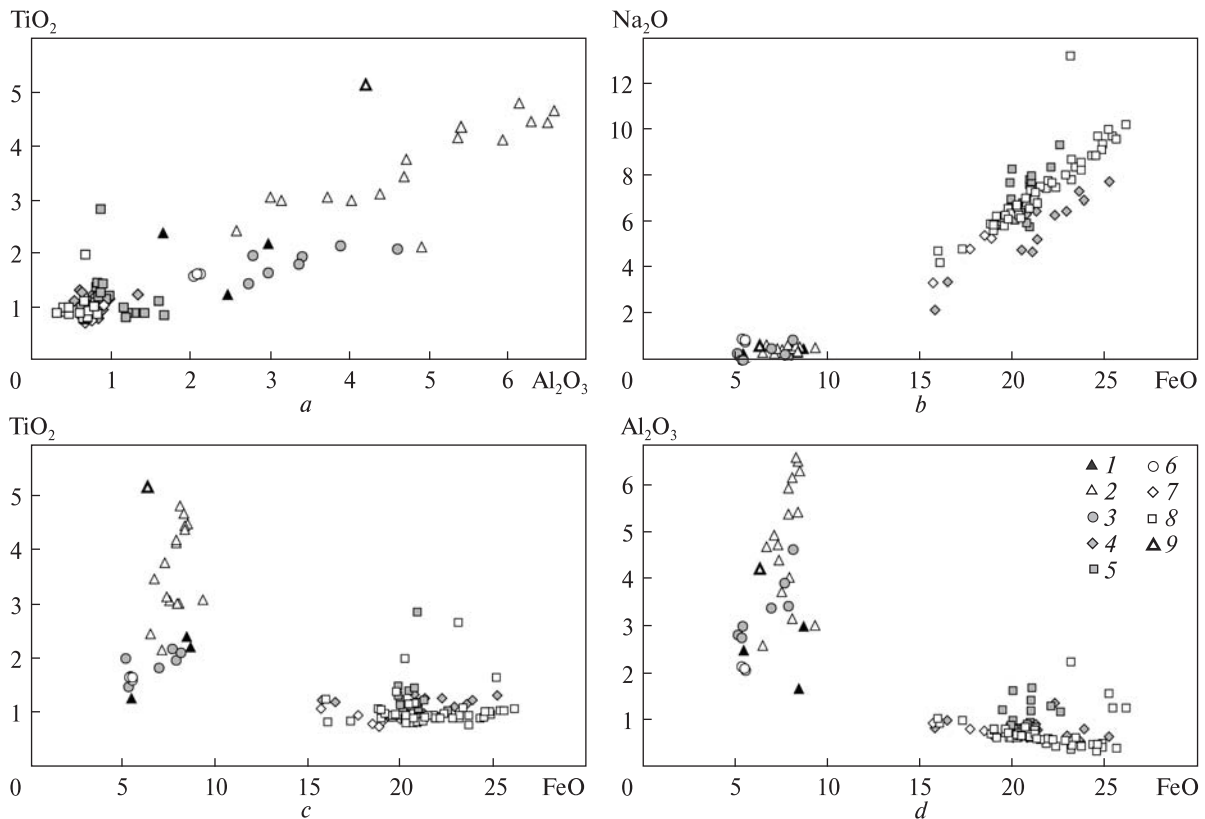


Рис. 2. Варіації хімічного складу піроксенів Покрово-Киріївського масиву на діаграмах (а–d). Піроксени з: 1 — піроксенітів; 2 — дайкових габроїдів; маліньїтів, зр. 13/8-9: 3 — ядра фенокристів; 4 — оболонки фенокристів, 5 — мікроліти; маліньїтів, зр. 86-5-2: 6 — ядра фенокристів, 7 — оболонки фенокристів, 8 — мікроліти; 9 — піроксени дайкового авгітиту

Fig. 2. Variations in the chemical composition pyroxene on diagrams of Pokrovo-Kyryivovo massif (a–d). Pyroxenes from: 1 — pyroxenites; 2 — dyke habroides; malignites, sample 13/8-9: 3 — cores of phenocrysts; 4 — shells of phenocrysts, 5 — microliths; malignites sample 86-5-2: 6 — cores of phenocrysts, 7 — shells of phenocrysts, 8 — microliths; 9 — pyroxene of augitite dike

кристалохімічну формулу впливає, що Ti і Al можуть входити у молекулу $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. На діаграмі Wo — En — Fs ці та інші піроксени із сублужних піроксенітів, перидотитів та ядер піроксенів із маліньїтів Покрово-Киріївського масиву розташовуються в полі саліту і частково діопсиду.

Найрізноманітнішими за складом є піроксени маліньїтів, детально досліджені нами вперше. Ці піроксени мають широкий діапазон варіацій складу — від титаністого (глиноземистого) магнезійного саліту (діопсиду) до егірину (з 70–75 % акмітового міналу). Одне мікроскопічне зерно, що є включенням в Sr-апатиті, належить до майже чистого акміту (близько 90 %).

Мікрозондове дослідження фенокристів маліньїтів. Нами детально проаналізовано три фенокриста із маліньїтів, представлених зональними клінопіроксенами (рис. 3, 4) та мікроліти

основної маси (табл. 2, 3). У зональних кристалах центральна частина в шліфах майже безбарвна або має бліді рожевувато-коричнюваті відтінки, характерні для титанавгіту. На рис. 3 та 4 наведено схему дослідження зональних фенокристів та графіки розподілу вмісту головних оксидів. За хімічними особливостями ядра фенокристів відрізняються від оболонок суттєво підвищеним вмістом MgO, CaO, TiO_2 та Al_2O_3 . У крайовій частині набагато вищий вміст FeO* та Na_2O . За результатами мікрозондового аналізування піроксенів ядра подібні до однойменних мінералів із піроксенітів та перидотитів, або навіть наближаються до піроксенів із дайкових сублужних габроїдів (рис. 2). При цьому у зональних піроксенах із діопсидовими ядрами крайові зони мають насичений зелений колір та набувають складу егірин-діопсиду з вмістом акмітового міналу: в одному з таких кристалів — 47 %, у двох інших — 44 та 54 %.

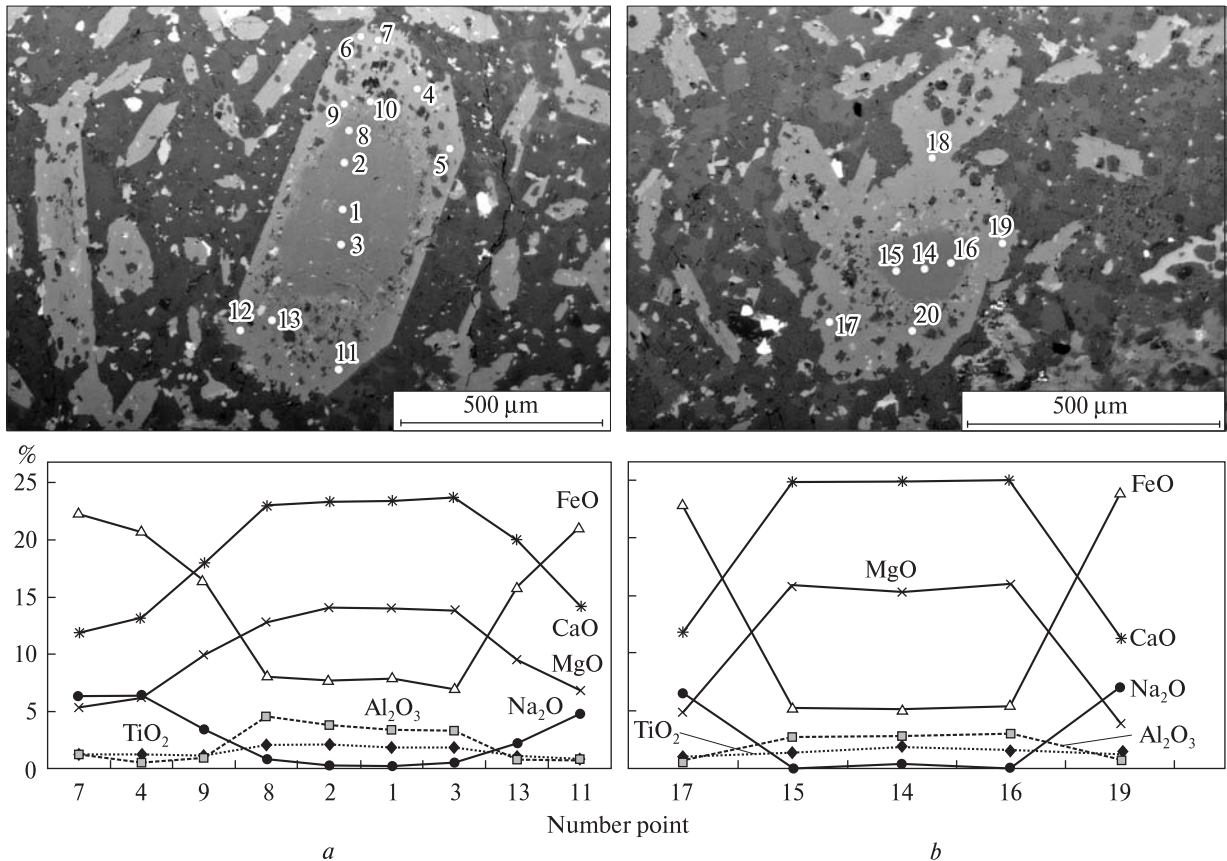


Рис. 3. Точки вимірювання хімічного складу двох зональних зерен клінопіроксену зр. 13/8-9 (зображення у відбитих електронах) та графіки розподілу вмісту головних оксидів у них

Fig. 3. Measuring points of chemical composition in the zonal grains of clinopyroxene sample 13/8-9 (images in reflected electrons) and content distribution graphics of main oxides

У мікролітах основної маси маліньїтів вміст акмітового міналу становить переважно 45–60 %, і тільки в двох аналізах було зафіксовано 32 і 34 %, тобто у складі крайових зон великих кристалів і дрібних зерен основної маси простежується перекриття. Під час мікрозондового дослідження виявлено, що хімічний склад зелених піроксенів може змінюватися як у межах одного зерна, так і в різних зернах на невеликих ділянках породи. Так, наприклад, у піроксенах, включених у гетценіт, вміст Na_2O становить 5,96–6,24 мас. %, а в піроксені з основної маси породи фіксується 9,79 мас. % Na_2O (табл. 3, ан. 17, 18; рис. 2).

Одночасно з подальшим зростанням залізистості піроксенів у маліньїтах підвищується їхня лужність у порівнянні з цими мінералами дайкових габроїдів та піроксенітів (рис. 2, b) (від 12–14 до 70 %, рідше — 75 % акмітового міналу) та зменшується титаністість і глиноземистість (рис. 2, c, d), хоча діопсидовий мінал у всіх випадках переважає над геденбергі-

товим. При цьому вміст TiO_2 і Al_2O_3 в зелених суттєво акмітових або акмітвмісних піроксенах становить для кожного з цих компонентів близько 1 мас. %, хоча TiO_2 (в межах 0,7–1,6 мас. %, в одному випадку 2 мас. %) частіше переважає над Al_2O_3 (0,4–1,6 мас. %). Відсутня кореляція FeO із TiO_2 , Al_2O_3 із FeO в збагачених і багатих акмітовим міналом піроксенах маліньїтів (рис. 2, c, d). У той же час спостерігається чітка кореляція між лужністю та вмістом MgO також, відповідно, FeO та CaO в цих піроксенах. Низька глиноземистість лужних піроксенів зумовлена високою лужністю маліньїтів ($K_{\text{арт}} > 1$ %), тоді як повсюдна наявність підвищеного вмісту титану відображає загальну високу титаністість Покрово-Кириївського масиву, в якому значно поширені рудні ільменіт-титаномангнетитові піроксеніти.

Роль титану та алюмінію в лужних піроксенах маліньїтів остаточно не з'ясовано. Якщо в багатих Al_2O_3 і TiO_2 піроксенах із дайкових порід, а також центральних частин зональних

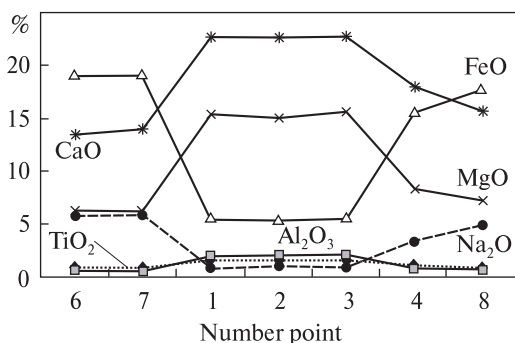
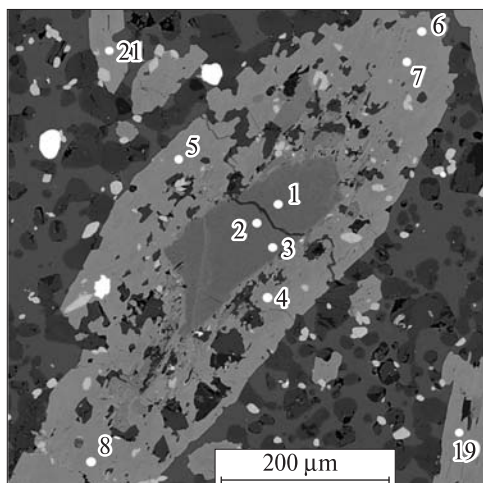


Рис. 4. Точки вимірювання хімічного складу зерна зонального клінопіроксену зр. 86-5-2 (зображення в відбитих електронах) та графіки розподілу вмісту головних оксидів у ньому

Fig. 4. Measuring points of chemical composition in the zonal grains of clinopyroxene sample 86-5-2 (images in reflected electrons) and content distribution graphics of main oxides

кристалів у маліньїтах Al і Ti розраховуються переважно на чермакітові компоненти $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ і $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, то для розрахунку незначної кількості лужних піроксенів з маліньїтів в попередній нашій публікації [10] вводилися мінали типу NaTiAlSiO_6 та/або $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеїт), рідше $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Важливо, що у всіх, у тому числі і найбільш лужних різновидах піроксенів маліньїтів, діопсидовий мінал завжди переважає над геденбергітовим, а у піроксенах з більш лейкократових нефелінових сієнітів геденбергіт переважає над діопсидом. Зауважимо, що проаналізовано лише два піроксени із нефелінових сієнітів [2]. У табл. 1–3 наведено мінальний склад піроксенів, що розрахований за спрощеною схемою: у зразках із низьким вмістом натрію визначено лише три безнатрієві мінали (компоненти) — Wo, En, Fs, тоді як у лужних піроксенах — Ac, Di, Hed.

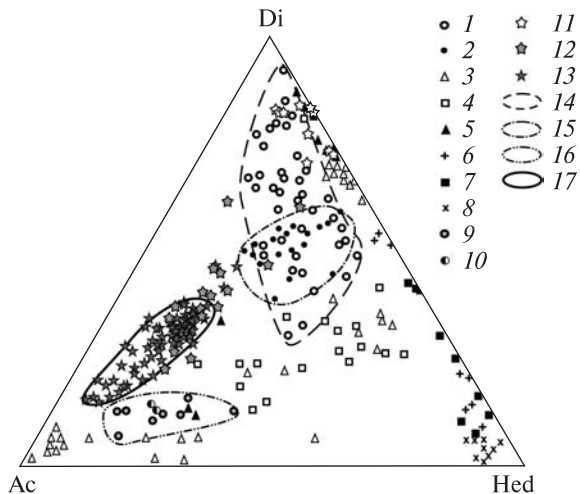


Рис. 5. Склад піроксенів (у координатах діопсид — геденбергіт — акміт) із лужних порід та карбонатитів Українського щита (за [5], з винесенням даних щодо піроксенів Покрово-Киріївського масиву). Масиви та прояви: 1 — Чернігівський, 2 — Проскурівський, 3 — Октябрський, 4 — Малотерсянський, 5 — Покрово-Киріївський (монофракції піроксенів із піроксенітів, за [5]), 6 — Давидківський, 7 — Південно-Кальчицький, 8 — Корсунь-Новомиргородський плутон (піроксени з фаяліт-геденбергітових сієнітів), 9 — піроксени з егіринових сієнітів Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів, 10 — піроксени з нефелінових сієнітів Покрово-Киріївського масиву (за [2]); піроксени з маліньїтів Покрово-Киріївського масиву, за даними авторів: 11 — ядра фенокрістів, 12 — оболонки фенокрістів, 13 — мікроліти. Поля піроксенів: 14 — Чернігівського масиву, 15 — Проскурівського масиву, 16 — егіринових сієнітів Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів, 17 — мікролітів із маліньїтів Покрово-Киріївського масиву

Fig. 5. The composition of pyroxenes (in coordinates of diopside — hedenbergite — acmite) from alkaline rocks and carbonatites of the Ukrainian Shield (by [5] with the removal of pyroxene data from Pokrovo-Kyryiwo massif). Massifs and disclosures: 1 — Chernihiv, 2 — Proskurivka, 3 — Oktyabrskiy, 4 — Malotersyanskiy, 5 — Pokrovo-Kyryiwo (monofractions of pyroxenes from pyroxenites by [5]), 6 — Davydkivskiy, 7 — Pivdenno-Kalchytskyi, 8 — Korsun-Novomyrhorod pluton (pyroxene with fayalite-hedenbergite syenites), 9 — pyroxene with aegirine syenites from Korosten and Korsun-Novomyrhorod plutons, 10 — pyroxene of nepheline syenites from Pokrovo-Kyryiwo massif (data in [2]); pyroxenes of malignites from Pokrovo-Kyryiwo massif according to our data, 11 — cores of phenocrysts 12 — shells of phenocrysts, 13 — microliths. Pyroxenes fields: 14 — Chernihiv massif, 15 — Proskurivka massif, 16 — aegirine syenites from Korosten and Korsun-Novomyrhorod plutons, 17 — microlites with malignites from Pokrovo-Kyryiwo massif

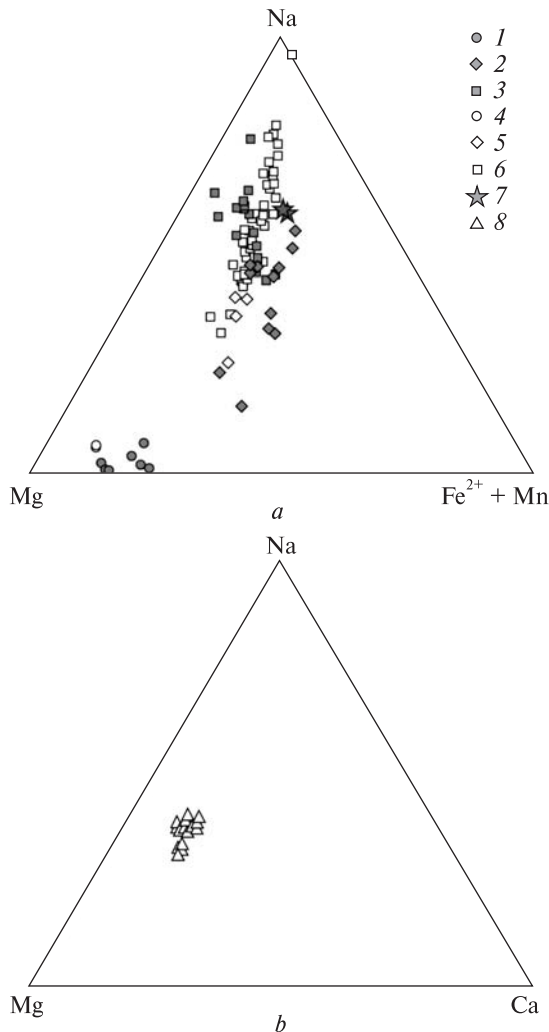


Рис. 6. Варіації хімічного складу піроксенів Покрово-Кириївського масиву в координатах Mg—Fe²⁺ + Mn—Na (a) та амфіболів в координатах Mg—Ca—Na (b), за [12]: 1 — ядра фенокристів із маліньїтів (зр. 13/8-9); 2 — оболонки фенокристів із маліньїтів (зр. 13/8-9); 3 — мікроліти з маліньїтів (зр. 13/8-9); 4 — ядра фенокристів із маліньїтів (зр. 86-5-2); 5 — оболонки фенокристів із маліньїтів (зр. 86-5-2); 6 — мікроліти із маліньїтів (зр. 86-5-2); 7 — піроксени з нефелінових сієнітів; 8 — амфіболи з маліньїтів

Fig. 6. The chemical composition variations of pyroxenes of the Pokrovo-Kyryivovo massif in coordinates of Mg—Fe²⁺ + Mn—Na (a) and amphibole in the coordinates of Mg—Ca—Na (b) [12]: 1 — phenocrysts cores of malignites (sample 13/8-9); 2 — phenocrysts shells of malignites (sample 13/8-9); 3 — microliths of malignites (sample 13/8-9); 4 — phenocrysts cores of malignites (sample 86-5-2); 5 — phenocryst is shells of malignites (sample 86-5-2); 6 — microliths of malignites (sample 86-5-2); 7 — pyroxene of nepheline syenites, 8 — amphiboles of malignites

При цьому вміст катіонів дво- і тривалентного заліза у формулах лужних піроксенів (і, відповідно, акмітового та геденбергітового міналів)

розраховано так: вміст акмітового міналу взято за кількість катіонів натрію і еквівалентного йому Fe³⁺, решта заліза (як Fe²⁺) об'єднано у геденбергітовий мінал, а Mg з Ca — діопсидовий.

На діаграмі діопсид — геденбергіт — акміт (Di — Hed — Ac) лінія тренду еволюції піроксенів Покрово-Кириївського масиву прилягає до сторони Di — Ac (рис. 5). Піроксени відомих лужних масивів габро-сієнітового комплексу — Октябрського і Малотерсянського значно більше збагачені геденбергітовим міналом і лінія тренду їхньої еволюції має форму дуги, вигнутої в бік геденбергітового кута. Піроксени Південно-Кальчицького масиву, сієнітів Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів прилягають до сторін Di — Hed і Hed — Ac, проявляючи "лімаусацький" тренд еволюції. Підвищена магнезійність піроксенів Покрово-Кириївського масиву зумовлена, ймовірно, гіпабісальними умовами його формування (наявність дайкових та ефузивних аналогів сублужних і лужних порід), як це було виявлено для фемічних мінералів масивів лужно-ультраосновного комплексу [8]. Можливо, ця особливість (підвищена залізистість фемічних мінералів у абісальних масивах) проявляється і в породах габро-сієнітового комплексу (хоча і не так виразно, як в лужно-ультраосновному).

Піроксени маліньїтів мають широкий діапазон варіації хімічного складу. Статистично серед них переважають різновиди з вмістом 6,0—7,5 мас. % Na₂O, що відповідає 45—55 % акмітового міналу. Імовірно, що в тренді еволюції досліджуваних лужних піроксенів намічається розрив в інтервалі 15—25 % акмітового міналу (рис. 6). Подібні розриви в лініях трендів лужних піроксенів, згідно з літературними даними, виникають у тих випадках, коли піроксени асоціюють із лужними амфіболами [12]. Останні наявні в маліньїтах Покрово-Кириївського масиву і коротко розглянуті раніше [10]. Як видно з рис. 6, b, амфіболи займають видовжене паралельно лінії Na — Mg невелике поле, навпроти якого праворуч розташовується невелика кількість точок аналізів піроксенів (рис. 6, a). До того ж ці піроксени переважно з крайових частин зональних кристалів, а майже всі мікроліти основної маси розташовуються вище поля амфіболів. Щодо більш лейкократових нефелінових сієнітів (частіше це ювіти), то піроксени в них вивчені недостатньо. В опуб-

лікованих двох результатах хімічного аналізу цих мінералів [2] розраховується 59–60 % акмітового міналу. У цих піроксенах геденбергітовий мінал переважає над діопсидовими (в маліньїтах навпаки). На діаграмі Na — Mg — Fe²⁺ (рис. 6, а), точки аналізів цих двох піроксенів із нефелінових сієнітів зміщуються дещо правіше від піроксенів маліньїтів з таким же вмістом Na (правіше лінії, яка розмежує однакову кількість катіонів Na і Fe²⁺ у мінералах). Проте варто зазначити, що це валовий склад концентрату піроксену, інтенсивно зелені оболонки фенокритів якого, як і в маліньїтах, мають зональну будову. Ядра фенокритів із нефелінових сієнітів представлені піроксеном світло-зеленого кольору, але частіше вони заміщені біотитом. Відзначимо, що з хімічного аналізу концентрату піроксену з нашого зразка маліньїту можна розрахувати лише 42 % акмітового міналу. Мікрозондовий аналіз дав змогу зафіксувати інтервал вмісту піроксену в мікролітах маліньїтів від 12 до 75 %, а в одному випадку — близько 90 % (мікроскопічне включення в Sr-апатиті). Цей останній піроксен у зростанні з калішпатом наявний у вигляді мікрровключення в Sr-апатиті. Ми вважаємо, що в нефелінових сієнітах (ювітах) існують загалом більш лужні суттєво акмітові різновиди.

Треба відмітити також підвищений вміст MnO (до 1,4 мас. %) у лужних піроксенах маліньїтів, зумовлений високою лужністю порід (у сублужних піроксенітах і верлітах піроксени мають 0,1–0,2 мас. % MnO). Окрім того, у більш лужних піроксенах маліньїтів часто фіксується ванадій (до 0,44 мас. % V₂O₃).

Обговорення результатів та висновки. У сублужних і лужних плутонічних породах Покрово-Киріївського масиву склад піроксенів еволюціонує від низькотитанистих і низькоглиноземистих діопсид-салітів до егірин-салітів (егірин-авгітів і акмітів). У дайкових габроїдах та піроксенітах, а також базальтах цього регіону, які відрізняються від плутонічних аналогів передусім умовами швидкої кристалізації, піроксени характеризуються високим вмістом титану та алюмінію за однакової або подібної залізистості. Разом з тим, всі піроксени габроїдів, піроксенітів та їхніх дайкових аналогів належать до висококальцієвих різновидів, що характерно для сублужних і лужних порід.

Згідно з розрахованими кристалохімічними формулами, Ti і Al у піроксенах поєднуються переважно у молекулу CaTiAl₂O₆, властиву для

піроксенів багатьох лужних, сублужних, основних і ультраосновних порід м'яскітової серії. З підвищенням лужності (агпаїтності) високоглиноземисті кальцієві піроксени (фасаїти) змінюються на багаті натрієм егірин-діопсиди або егірин-геденбергіти та акміти. Зауважимо, що піроксен з молекулою CaTiAl₂O₆ є недосиченими кремнеземом, а якщо в ньому є хоча б небагато натрію, то й нефелінонормативним. Очевидно, що кристалізація таких піроксенів у досліджуваних дайкових породах свідчить про недосиченість кремнеземом вихідних сублужних базальтових розплавів, у процесі еволюції яких можуть сформуватися диференціати з нормативним та модальним нефеліном, як це характерно для Покрово-Киріївського масиву.

Висока титанистість та сублужний склад вихідних розплавів, з яких формувалися базити та ультрабазити досліджуваного масиву, зумовлюють високий вміст титану в клінопіроксенах (так званих титанавгітах). Як відомо, титанавгіти можуть кристалізуватися тільки за умов підвищеної або високої лужності розплавів основного та ультраосновного складу. Якщо ж основні розплави мають нормальну лужність (в них часто кристалізується ортопіроксен, а клінопіроксен представлений авгітом), то в них кристалізуються тільки низькотитанисті авгіти навіть за дуже високої титанистості породи (10–20 мас. % TiO₂). Прикладом цього можуть бути рудні ільменітові габронорити Носачівського родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон) та Пенізевицького рудопрояву (Коростенський плутон) [7].

Піроксени маліньїтів на перших етапах кристалізації ніби частково успадковують склад піроксенів габро та піроксенітів (в ядрах фенокритів) і, збагачуючись натрієм, завершують тренд еволюції багатими акмітовим міналом різновидами так званими егірин-авгітами. Разом з тим в цих лужних піроксенах зберігається підвищена титанистість, що є ніби успадкованим кодом високої титанистості ранніх інтрузивних фаз масиву або вихідних для маліньїтів високотитанистих сублужних базальтів. Останні характерні для зони зчленування УЩ зі складчастим Донбасом. Піроксени маліньїтів асоціюють з такими титановими або титанистими мінералами, як титаніт та гетценіт. На прикладі піроксенів Покрово-Киріївського масиву показано формування складного масиву, перші інтрузивні фази якого представлені сублужними габро і перидотит-

піроксенітами, а завершальні — лужними, в т. ч. агпайтовими породами.

Крім того, з кристалізацією піроксенів з молекулою $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ відбувається екстракція алюмінію з розплаву, збагачуваність його натрієм і зростання коефіцієнта агпайтності $((\text{Na} + \text{K})/\text{Al})$. В кінцевому результаті дія таких відомих в петрологічній літературі ефектів екстрагування алюмінію в габроїдах, як піроксеновий і плагіоклазовий може привести до формування залишкових розплавів складу агпайтових фельдшпатоїдних сієнітів [4] або ж пантелеритів та комендитів. Аналогами останніх в Східному Приазов'ї є дайкові грорудити, а в досліджуваному масиві маліньїти та нефелінові сієніти (ювіти) мають коефіцієнт агпайтності більший від одиниці. Крім того, ці породи як пізніші або кінцеві диференціати збагачуються характерними для типових лужних порід некогерентними елементами — Nb, Zr, РЗЕ, Y.

Отже, зміна складу піроксенів у породах Покрово-Кириївського масиву відбувається паралельно (узгоджено) з еволюцією хімічного складу порід від ранніх до завершальних інтрузивних фаз.

Показано, що в сублужних дайкових породах (габроїдах, авгітитах) піроксени збагачені на TiO_2 і Al_2O_3 і представлені титанистими салітами, тоді як в повнокристалічних перидотитах, піроксенітах і габро вони належать до діопсид-салітів із помірним або низьким вмістом титану та алюмінію. В маліньїтах кристалізуються піроксени переважно діопсид-геденбергіт-акмітової серії. Вміст акмітового міналу в дрібних піроксенах основної маси породи та включень у біотиті досягає 70—75 %. Крім того, в маліньїтах нерідко трапляються більші кристали піроксену зональної будови: в центрі титанисті саліти, по периферії — егірин-саліти. Загалом від габроїдів перидотит-пірок-

сенітів до нефелінових сієнітів зростає залізистість і лужність піроксенів. Проте, навіть у пізніших нефелінових сієнітах піроксен, судячи з опублікованих даних [2], представлений переважно егірин-геденбергітом з 60 % акмітового міналу. Власне егірин зафіксовано у маліньїтах тільки як мікроскопічні включення в зростанні з калішпатом у Sr-апатиті. Можливо, цей пізній егірин утворився з розкристалізованого розплавного включення.

Егірин є характерним мінералом грорудитів району сіл Василівка, Октябрське (балок Камінна, Талова) та басейну р. Грузький Єланчик [6]. Ці грорудити ми відносимо до покрово-кириївського комплексу, і район їхнього поширення знаходиться дещо південніше і південно-західніше Покрово-Кириївського масиву.

Високий вміст титану та алюмінію в піроксенах із дайкових сублужних габроїдів пояснюється їхньою швидкою кристалізацією та підвищеною лужністю і титанистістю розплавів, з яких формувались ці дайки. У нефелінових сієнітах, зазвичай дещо перенасичених лугами (коефіцієнт агпайтності більше одиниці — $K_{\text{агп}} > 1$), кристалізуються збагачені акмітовим мінералом або суттєво акмітові піроксени з дещо підвищеним вмістом титану (близько 1 мас. % TiO_2) та низьким і помірним Al_2O_3 . Загалом склад піроксенів змінюється спрямовано, зумовлено еволюцією вихідних розплавів, тобто зміною їх титанистості, лужності, залізистості.

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

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

ЛІТЕРАТУРА

1. *Базит-гипербазитовый* магматизм и минерогения Восточно-Европейской платформы / Под ред. В.И. Гоньшаковой. — 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. *Елисеєв Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П.* Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. — М.-Л. : Наука, 1965. — 204 с.
4. *Когарко Л.Н.* Проблемы генезиса агпайтовых магм. — М. : Наука, 1977. — 120 с.
5. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
6. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Грорудити Східного Приазов'я // *Мінерал. журн.* — 1996. — **18**, № 3. — С. 67—83.
7. *Кривдик С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В.* Хімізм піроксенів з рудоносних основних та ультраосновних порід Українського щита // *Геол. журн.* — 2009. — № 3. — С. 51—59.

8. Кривдік С.Г., Дубина О.В. Типохімізм мінералів лужно-ультраосновних комплексів Українського щита як індикатор глибинності їх формування // Мінерал. журн. — 2005. — 27, № 1. — С. 64—76.
9. Кривдік С.Г., Цымбал С.Н., Раздорозный В.Ф. Палеозойские щелочные породы Восточного Приазовья (Украинский щит) // Мінерал. журн. — 2006. — 28, № 2. — С. 5—40.
10. Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Лунев Е.С., Вишневіський О.А., Канунікова Л.І. Мінералого-петрологічні особливості малинітів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна) // Мінерал. журн. — 2016. — 38, № 2. — С. 52—71.
11. *Фанерозойский магматизм Восточного Приазовья Украинского щита и связанные с ним полезные ископаемые (петрология, геохимия и рудоносность)* / Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдик, Н.А. Козар, С.Н. Стрекозов, Н.В. Вовкотруб, Л.Д. Сетая, И.Ю. Николаев, Н.Г. Агаркова, А.В. Дубина, В.А. Гаценко, Е.С. Лунев ; Под ред. А.Н. Пономаренко. — Киев : ЦП "Компринт", 2015. — 317 с.
12. Ferguson A.K. The crystallization of pyroxenes and amphiboles in some alkaline rocks and the presence of a pyroxene compositional gap // *Contribs Mineral. and Petrol.* — 1978. — 67. — P. 11—15.

Надійшла 10.06.2016

REFERENCES

1. Gonshakova, V.I. (ed.) (1973), *Mafic-ultramafic magmatism and metallogeny of the East European Platform (platformal stage of evolution)*, Nedra, Moscow, RU, 296 p.
2. Buturlinov, N.V. (1979), *Magmatism of graben-like depressions in the south of the East European Platform in Phanerozoic*, Abstract of D. Sc. dissertation, Kyiv, UA, 52 p.
3. Eliseev, N.A., Kunshev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965), *Proterozoic intrusive complex of Eastern Azov*, Nauka, Moscow-Leningrad, RU, 204 p.
4. Kogarko, L.N. (1977), *Problems of genesis of agpaitic magmas*, Nauka, Moscow, RU, 120 p.
5. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
6. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1996), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 18 No 3, pp. 67-83.
7. Kryvdik, S.G., Huravskiy, T.V. and Dubyna, O.V. (2009), *Geol. Journ.*, Kyiv, Ukraine, No 3, pp. 51-59.
8. Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2005), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 27 No 1, pp. 64-76.
9. Kryvdik, S.G., Tsybmal, S.N. and Razdorozhniy, V.F. (2006), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 28 No 2, pp. 5-40.
10. Kryvdik, S.G., Gatsenko, V.O., Lunev, E.S., Vyshnevskiy, O.A. and Kanunikova, L.I. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 38 No 2, pp. 52-71.
11. Sheremet, E.M., Kryvdik, S.G., Kozar, N.A., Strekozov, S.N., Vovkotrub, N.V., Setaya, L.D., Nikolaev, I.Yu., Agarkova, N.G., Dubyna, O.V., Gatsenko, V.O. and Lunev, E.S. (2015), *Phanerozoic magmatism of Eastern Asov Area of Ukrainian Shield and related commercial minerals (petrology, geochemistry and ore potential)*, in Ponomarenko, A.N. (ed.), *Comprint*, Kyiv, UA, 317 p.
12. Ferguson, A.K. (1978), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 67, pp. 11-15.

Received 10.06.2016

С.Г. Кривдік¹, В.В. Шарыгин^{2,3}, В.А. Гаценко¹, Е.С. Лунев¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії і рудообрання
ім. Н.П. Семененко НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net, vera.gatsenko@ukr.net; lunev_00@ukr.net

² Федер. гос. бюджет. учреждение науки
"Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН"
630090, г. Новосибирск, Российская Федерация, пр-т Акад. Коптюга, 3

³ Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования
"Новосибирский государственный университет"
630090, г. Новосибирск, Российская Федерация, ул. Пирогова, 1
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

ПІРОКСЕНИ ПОКРОВО-КИРЕЕВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

Девонський Покрово-Киреевський масив розташований в зоні сочленення Приазовського мегаблока Українського щита і складчастої структури Донбасса. Цей масив складений субщелочними і щелочними породами: піроксенітами, верлітами, габбро, малинітами, нефеліновими і псевдолейцитовими сієнітами і їх дайковими аналогами. Клинопіроксен — головний фемічний мінерал майже всіх типів порід Покрово-Киреевського масиву. Однак, незважаючи на достатньо задовільну вивченість різних типів порід цього масиву, піроксени з них досліджені фрагментарно. Об'єкт нашого дослідження — хімічний склад піроксенів з дайкових порід і малинітів Покрово-Киреевського масиву. Мета статті — надання нових результатів детального мікрозонного дослідження піроксенів з дайкових порід і малинітів Покрово-Киреевського масиву і петрогенетических висновків. Хімічний склад піроксенів визначено за допомогою методу мікрозонного аналізу (растровий електронний мікроскоп *JSM-6700F*, обладнаний енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300 (JEOL)*, Японія; растровий електронний мікроскоп РЭММА-202, оснащений енергодис-

сперсионным рентгеновским спектрометром *Link systems* и сканирующий электронный микроскоп *MIRA 3 LMU* (*Tescan Ltd*), оснащенный системой микроанализа *INCA Energy-50 XMax-80* (*Oxford Instruments Ltd*). Показано, что химический состав клинопироксенов эволюционирует от титанистых диопсид-салитов ("титанистых авгитов") — через натриевые (эгириносодержащие) салиты до разновидностей изоморфной серии диопсид-геденбергит-акмит в направлении от субщелочных перидотитов, пироксенитов и габбро через малиньиты до нефелиновых сиенитов (ювитов). В дайковых породах основного и ультраосновного состава (субщелочных габброидах, пироксенитах) пироксены обогащены TiO_2 (до 5,1 мас. %) и Al_2O_3 (до мас. 6,6 %) и представлены титанистыми салитами, тогда как в полнокристаллических перидотитах, пироксенитах и габбро они соответствуют диопсид-салитам с умеренным или низким содержанием TiO_2 (до 2,4 мас. %) и Al_2O_3 (до 3 мас. %). В малиньитах и нефелиновых сиенитах пироксены обогащены акмитовым миналом (до 70—75 %) и обеднены TiO_2 и Al_2O_3 . В малиньитах фенокристы пироксена зональные: центральная часть сложена титанистым диопсид-салитом, периферийная — эгириносалитом. Микролиты пироксенов основной массы породы принадлежат к серии диопсид-геденбергит-акмит. Содержание акмита достигает 75 %. Выявленная эволюция состава пироксенов объясняется сменой щелочности расплава и его быстрой кристаллизацией. На завершающих этапах формирования массива кристаллизуются пересыщенные щелочами (коэффициент агапайности >1) нефелиновые сиениты с характерными для такого типа пород акцессорными минералами (гетценит, обогащенный Na титанит, Sr-апатит). На примере пироксенов Покрово-Киреевского массива показаны особенности формирования сложного массива, первые интрузивные фазы которого представлены субщелочными верлитами, пироксенитами и габбро, а завершающие — щелочными, в т. ч. агапайтовыми породами.

Ключевые слова: Покрово-Киреевский массив, малиньиты, титанистые диопсид-салиты, пироксены диопсид-геденбергит-акмитовой серии.

*S.G. Kryvdik*¹, *V.V. Sharygin*^{2,3}, *V.O. Gatsenko*¹, *E.S. Lunev*¹

¹ M.P. Semenenko Institute Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680

E-mail: kryvdik@ukr.net, vera.gatsenko@ukr.net; lunev_00@ukr.net

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

³ Novosibirsk State University

1, Pirogova Str., Novosibirsk-90, Russia, 630090

E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

PYROXENE OF THE POKROVO-KYRIYIVO MASSIF (AZOV REGION, UKRAINE)

Devonian Pokrovo-Kyriyivo massif is located in the junction of Azov megablock of the Ukrainian Shield and the folded structure of Donbas. This massif is composed of subalkaline and alkaline rocks: pyroxenites, vehrlites, gabbros, malignites, nepheline syenites and pseudoleucites and their dyke counterparts. Clinopyroxenes are the main femic minerals for almost all types of rocks of the Pokrovo-Kyriyivo massif. However, despite the fairly satisfactory knowledge of different types of minerals, pyroxenes are examined partially. The object of our study is the chemical composition of pyroxenite and dyke malignites from Pokrovo-Kyriyivo massif. The aim of this paper is to present new results of detailed microprobe studies of pyroxenes and dyke malignites from the Pokrovo-Kyriyivo massif and petrogenetic conclusions. Research methods. The chemical composition of pyroxenite is determined by microprobe analysis: scanning electron microscope JSM-6700F, equipped with energodispersive system for microanalysis JED-2300 (JEOL, Japan), scanning electron microscope REMMA-202 equipped with energodispersive X-ray spectrometer Link systems and scanning electron microscope 3 MIRA LMU (Tescan Ltd), equipped with microanalysis system INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd). Based on these and published data it is shown that the chemical composition of clinopyroxene evolves from diopside-titanium salite (called titanium augite) through sodium (aegirine) salite to isomorphic varieties of diopside-series hedenbergite-acmite to the direction of subalkaline peridotite, pyroxenite, gabbro through malignites to nepheline syenites (juvites). In dyke rocks of basite and ultrabasite composition (subalkaline habroides, pyroxenites) pyroxene are saturated with TiO_2 (up to 5.1 wt. %) and Al_2O_3 (up to 6.6 wt. %) and represented by titanium salite, while in holocrystalline peridotite, and gabbro pyroxenites they correspond belong to the diopside-salite with moderate or low content of TiO_2 (up to 2.4 wt. %) and Al_2O_3 (up to 3 wt. %). Nepheline syenites and pyroxenites from malignites are enriched with acmite minal (70—75 %) and depleted of TiO_2 and Al_2O_3 . In malignites the pyroxene phenocrysts are zonal, central part is consists of the diopside-titanium salite, peripherals — consist of aegirine-salite. Microlite pyroxene in the bulk species belong to the diopside-hedenbergite-acmite series. The content of acmite is up to 75 %. The observed evolution of pyroxene is explained by the melt alkalinity and its quick crystallization. In the final stages of the massif formation nepheline syenites with accessory minerals (gotzenite enriched by titanium, Na, Sr-apatite), characteristic of this type of rocks, are crystallized by oversaturated alkali (agpaitic ratio >1). Formation peculiarities of the complex massif are shown on the example of pyroxenes from the Pokrovo-Kyriyivo massif. Its first intrusive phases are represented by subalkaline vehrlites, pyroxenites and gabbro and the final ones — by alkaline, including agpaitic rocks.

Keywords: Pokrovo-Kyriyivo massif, malignites, pyroxenes diopside-hedenbergite-acmite series.