

УДК 549.552.331(477)

С.Г. КРИВДІК¹, Д.К. ВОЗНЯК¹,
В.В. ШАРИГІН², О.В. ДУБИНА¹

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

² Інститут геології і мінералогії ім. В.С. Соболева Сибірського відділення РАН
630090, м. Новосибірськ, пр-т Акад. Коптюга, 3, Росія

МІНЕРАЛИ ЛУЖНИХ ПОРІД УКРАЇНИ

Коротко розглянуто породоутворювальні та акцесорні мінерали TR, Y, Zr, Nb лужних порід. Серед них такі незвичні та нові для України, як Zr-вмісний куплетськіт, хендриксит, енігматит, евдіаліт, катаплеїт. Показано, що хімічний склад мінералів та їх парагенезиси залежать від глибини ерозійного зрізу масивів лужних порід та їхньої формаційної належності.

Ключові слова: лужні породи та мінерали, Український щит, породоутворювальні мінерали, акцесорні мінерали.

Вступ. Хоча в лужних породах виявлено найбільшу кількість мінеральних видів, інтерес до цих порід зумовлений переважно ще й тим, що з ними генетично і просторово пов'язані великі та гігантські родовища рідкісних металів (Nb, Ta, TR, Y, Sc, Th, U), апатиту, флогопіту, керамічної сировини. Лужні магматичні породи типу меланефелінітів, меймечітів і лампроїтів разом із кімберлітами кристалізувалися з найбільш глибинних розплавів, і особливості їхнього речовинного складу відображають процеси, які відбувалися в мантії Землі, а можливо, і зовнішньому ядрі.

В процесі диференціації лужних магм можуть виникнути пересичені лугами ($(Na + K)/Al > 1$) так звані агпаїтові розплави, кристалізація яких відбувається дещо інакше, ніж магми нормальної лужності ($(Na + K + 2Ca) > Al$). У пересичених лугами агпаїтових розплавах такі елементи, як Ti, Zr і Nb, через їхні амфотерні властивості утворюють самостійно або з кремнієм кислотні аніони і разом з Na та/або K утворюють специфічні мінерали — евдіаліт, катаплеїт, циркофіліт, астрофіліт, лампрофіліт, лопарит, луешит, вейделіт і K-Ва-титанати. У сильно пересичених лугами агпаїтових породах натрій може з'єднуватися з фтором, утворюючи віліюміт (NaF), або ж входить разом з рідкісноземельними елементами (РЗЕ) до складу фосфатів (беловіт, Na-TR-apatит). У таких розплавах можуть

© С.Г. КРИВДІК,
Д.К. ВОЗНЯК,
В.В. ШАРИГІН,
О.В. ДУБИНА, 2012

утворюватися розчинні у воді за нормальних умов натрієві мінерали (сода, фосфати натрію, віліоміт).

У наведеному нижче огляді мінералів лужних порід автори відхилилися від найпоширеніших схем опису мінералів (за їх класами). Вважаємо за доцільніше розглянути окремо породоутворювальні силікати (по можливості в порядку найчастіше проявленого їх виділення з розплавів), а потім другорядні, акцесорні й рудні мінерали.

Породоутворювальні силікати. Найпоширенішими силікатами лужних порід серед салічних мінералів є польові шпати і фельдшпатоїди. В кислих різновидах лужних порід важливу роль відіграє кварц, тоді як фемічні мінерали відзначаються більшим розмаїттям.

Олівін належить до найбільш ранніх і високотемпературних мінералів лужних порід. У багатьох карбонатитових комплексах перші інтрузивні фази представлені суттєво олівіновими породами — олівінітами (з Ті-магнетитом, перовськітом), інколи дунітами (з хромшпінелідами). Олівін часто трапляється і в гіпабісальних інтрузивних породах серії якупірангіт—мельтейгіт—ійоліт (так званих мельтейгіт-порфірах). Олівін є звичайним мінералом карбонатитів (з магнезіальними парагенезисами). В лужних комплексах з ранніми габроїдами (габро-сієнітова формація Українського щита (УЩ)) олівін кристалізувався як у ранніх габроїдах і перидотитах, так і в пізніших сієнітах (Південнокальчицький масив з Азовським родовищем Zr-TR-руд, Великовисківський масив). Імовірно, що в нефелінових сієнітах олівін не кристалізується (принаймні, в лужних комплексах УЩ), хоча в Африці відомі платофоліти з олівіном.

У лужно-ультраосновних породах гіпабісальних інтрузій північно-західної частини УЩ олівін є звичайним мінералом, проте він часто псевдоморфно заміщений серпентином або вторинними амфіболами і лише в Городницькій і частково Губківській інтрузіях цей мінерал зберігся. За даними мікрозондових аналізів [64], олівін належить до магнезіального різновиду — форстериту, як це характерно для олівінів з подібних лужно-ультраосновних порід інших регіонів. Можна лише відзначити включення в ньому дрібних кристаликів хромшпінелідів (у тому числі глибинного походження).

Зовсім іншим і несподіваним виявився хімічний склад олівіну з лужних порід і карбонатитів Чернігівського масиву в Приазов'ї. Олівін з ійоліт-мельтейгітів і слюдяних перидотитів цього масиву містить до 70 % фаялітового міналу та до 3,7 % MnO [25, 36]. Подібні високозалістисті олівіни трапляються навіть у кальцит-доломітових та істотно доломітових (анкеритових) карбонатитах, хоча в цілому в цих породах олівін більш магнезіальний (Fa_{16-70} , частіше Fa_{22-50}). Форстерит було зафіксовано лише за оптичними властивостями (заміри показників заломлення мінералу в імерсійних рідинах) у кімберлітових карбонатитах. З елементів-домішок (крім Mn) цікаво відзначити підвищений вміст Zn (0,1 % за даними спектрального аналізу) [25] та низький — нікелю.

Олівіни і в породах габро-сієнітової формації УЩ досить різноманітні. Вони є характерними мінералами як ранніх габроїдів, так і пізніх сієнітів. Діапазон варіацій хімічного складу олівінів досить широкий (від Fa_{15} до Fa_{98}). Найбільш магнезіальні олівіни (Fa_{15}) є типовими для дунітів (брекчія) і перидотитів Покрово-Кириївського масиву [5, 6]. Дещо більш залістисті олівіни (Fa_{24}) — у перидотитах (верлітах) Октябрського масиву, а в габро цього масиву вони стають ще більш залістистими — Fa_{49-60} . Досить високозалістистими виявилися олівіни з рудоносних (апатит, ільменіт) габроїдів: у Давидківському масиві — Fa_{59-69} у Південнокальчицькому — Fa_{77-85} . При цьому для більш залістистих олівінів характерними елементами-домішками (або навіть другорядними петрогенними

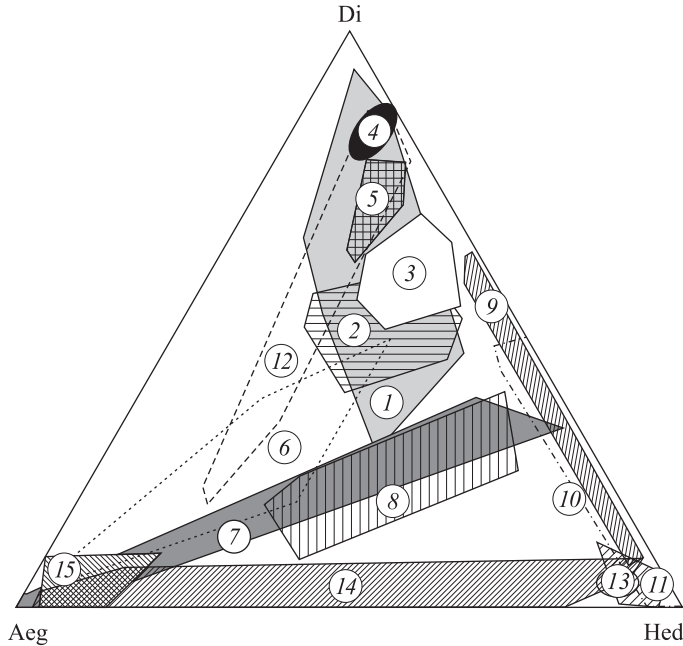


Рис. 1. Мінальний склад (діопсид (Di) — геденбергіт (Hed) — егірін (Aeg)) піроксенів з лужних порід. *Поля:* 1 — Чернігівський масив; 2 — Проскурівський масив; 3 — Антонівський масив; 4 — Городницька і Глумчанська інтрузії; 5 — Болярківська інтрузія; 6 — феніти Березової Гаті; 7 — Октябрський масив; 8 — Малотерсянський масив; 9 — Давидківський масив; 10 — Південнокальчицький масив; 11 — Великовисківський масив; 12 — Покрово-Київський масив; 13 — Азовське родовище; 14 — Ястребецький масив; 15 — грорудити

Fig. 1. Minale composition (diopside — hedenbergite — aegirine) of pyroxenes from alkaline rocks. *Areas:* 1 — Chernigivka massif; 2 — Proskurivka massif; 3 — Antonivka massif; 4 — Gorodnitsa and Glumcha intrusions; 5 — Bolyarka intrusion; 6 — Berezova Gat's fenites; 7 — Oktyabrsky massif; 8 — Mala Tera massif; 9 — Davidky massif; 10 — South Kalchyk massif; 11 — Velyka Vyska massif; 12 — Pokrovo-Kyryive massif; 13 — Azov deposit; 14 — Yastrebitsky massif; 15 — grorudites

компонентами) є манган (до 1 % MnO), а для магнезіальних — нікель (0,14 % NiO). У кварцвмісних і двопольовошпатових (плагіоклаз+мікроклін-пертит) сієнітах Південнокальчицького і Великовисківського масивів залізистість олівіну досягає 98 %, а концентрація MnO зростає до 1,5 %. Цікаво, що в безкварцових лужних (без плагіоклазу) сієнітах Октябрського і Малотерсянського масивів виявлено дещо більш магнезіальні, проте з високим вмістом мангану (до 4,5 % MnO) олівіни Fe_{82-89} , названі манганістими фаялітами [36].

Досить різноманітним виявився олівін із різних порід палеозойського комплексу Зірка: його різновиди наявні в піроксенітах, есєксітах і шонкінітах, але не виявлені в фельдшпатоїдних сієнітах. Спостерігаються принаймні дві генерації олівінів (рання — вкрапленики, пізня — мікрівкрапленики в основній дрібнозернистій масі, а також інтрателуричні ксенокристи) [39]. Згідно з мікронзондовими аналізами, склад олівіну варіював у межах Fe_{9-28} . В олівіні ранньої генерації спостерігаються включення дрібних кристалів хромшпінелідів.

Клінопіроксен є одним з головних і найпоширеніших фемічних мінералів лужних порід і карбонатитів. Значна варіабельність хімічного складу мінералів групи клінопіроксену зумовила його стабільність у різних геологічних і фізико-хімічних умовах. Клінопіроксени певного складу наявні майже в усіх лужних породах, їх не було виявлено хіба що в канадітах і доломітових та кальцит-доломітових карбонатитах Чернігівського масиву.

Для лужних порід нехарактерні («заборонені») ортопіроксени та низькокальцієві клінопіроксени серії авгіт—піжоніт—енстатит. У цих породах можуть кристалізуватися за певних умов всі різновиди ізоморфних серій діопсид—геденбергіт, діопсид—акміт, геденбергіт—акміт або діопсид—геденбергіт—акміт. В окремих випадках у лужних і сублужних породах міаскітового ряду трапляються високоглиноземисті і висококальцієві піроксени фсаїтового або титанфсаїтового складу.

Загалом дані всіх проаналізованих клінопіроксенів із лужних порід і карбонатитів УЩ на трикутній діаграмі $Di-Hed-Aeg$ утворюють два видовжені поля (рис. 1): 1) починаючи від діопсидового кута, через центральну частину трикутника у напрямку до егіринового кута; 2) починаючи від діопсид-саліту, вздовж лінії $Di-Hed$ і далі вздовж лінії $Hed-Aeg$. У першому полі намічено три або чотири тренди еволюції складу піроксенів — один з них для масивів лужно-ультраосновної формації (починається від діопсиду і закінчується в центрі поля, точки складу цих піроксенів утворюють видовжене поле), три інші тренди (для Октябрського, Малотерсянського і Покрово-Київського масивів) починаються від діопсиду або саліту і направлені через центр поля до егіринового кута. У другому вузькому полі (прилеглому до сторін $Di-Hed$ і $Hed-Aeg$) можна позначити один загальний тренд для Давидківського, Яструбецького, Південнокальчицького і Великовисківського габро-сієнітових масивів.

У магматичних породах УЩ поки що не виявлено тренду, який прилягав би до сторони $Di-Aeg$. Проте він проявлений для добре вивчених масивів Маймечя-Котуйської і Карело-Кольської карбонатитових провінцій. Можна очікувати, що в процесі детальнішого дослідження піроксенів із гіпабісальних інтрузій лужно-ультраосновних порід північно-західної частини УЩ такий тренд буде виявлено (є окремі аналізи егірин-діопсидів із цих порід).

З цього огляду хімічного складу піроксенів лужних комплексів УЩ можна зробити такі висновки.

1. У глибокоеродованих масивах лужно-ультраосновної формації (Чернігівський, Проскурівський, Антонівський, частково Малотерсянський) піроксени загалом більш залістисті, ніж у більшості карбонатитових комплексів інших регіонів [36], тоді як у названих вище гіпабісальних інтрузіях північно-західної частини УЩ піроксени представлені переважно діопсидами (зокрема хромистими) з незначним вмістом егіринового міналу (хоча є поодинокі аналізи егірин-діопсидів). Як указано вище, хімічний склад олівінів у лужно-ультраосновних комплексах УЩ також має подібну залежність. Є підстави вважати, що вказана залежність підвищення залістистості фемічних мінералів з глибиною формування в лужно-ультраосновних комплексах, а також в анортозит-рапаківігранітних плутонах [18, 29] УЩ (та в інших регіонах) набуває рангу закономірності.

2. У суттєво сієнітових масивах (Давидківський, Південнокальчицький, Великовисківський та Яструбецький) проявляється так званий ілімаусацький тренд еволюції хімічного складу піроксенів. Найповніше він проявився у найбільш диференційованому Яструбецькому масиві, лише в ньому із чотирьох названих розвиток дійшов до формування рибекітових і егіринових сієнітів [36].

Разом з тим зауважимо, що ізоморфна серія діопсид—геденбергіт—егірин повністю не проявляється у жодному з масивів лужних порід. Це пояснюється, з одного боку, неповним розвитком цих масивів (як це вказувалося для істотно сієнітових масивів, в яких найбільш диференційованим виявився Яструбець-

кий), а з іншого — переривчастою кристалізацією (і навіть її припиненням) лужних піроксенів, якщо паралельно утворюються лужні та сублужні амфіболи (типу тараміту, катофориту) [69].

Клінопіроксени з високим вмістом Al_2O_3 (до 8—9 %) виявлені у сублужних і лужних породах міаскітового ряду. Можливо, такі піроксени утворюються в гіпабісальних умовах і проаналізовані в різних породах комплексу Зірка [39] та в камптонітах Хлібодарівського кар'єру [50]. У цих піроксенах зафіксовано підвищений вміст титану (до 2,3 % TiO_2), що відрізняє їх від типових фасаїтів скарнів (Ушомирський блок Коростенського плутону).

Як специфічні за хімічним складом можна згадати піроксени із метасоматитів родовища скандієвих руд [61]. Вони мають високий вміст ванадію (до 7,55 % V_2O_5) і підвищений скандію (до 0,25 % Sc_2O_3). Ці піроксени забарвлені у рожевий колір. Ванадій і скандій в незначній кількості є характерними елементами-домішками піроксенів взагалі. Спектральним аналізом вивчено лише піроксени з порід Чернігівського масиву, в них виявлено 0,02 % V.

Таким чином, хімічний склад піроксенів із лужних комплексів УЩ зумовлений низкою факторів: формаційною належністю комплексів порід (тобто складом вихідних магм), глибиною їх формування (ерозійним зрізом) і пов'язаною з цим фугітивністю кисню, ступенем диференціації окремих комплексів або інтрузій, механізмом диференціації розплавів.

Амфіболи, як і піроксени, є найпоширенішими фемічними мінералами лужних порід і карбонатитів УЩ. Найчастіше вони асоціюють з піроксенами (і біотитами), проте в деяких породах амфіболи можуть бути відсутні (наприклад, маріуполіти, егіринові мікрофойяїти Октябрського масиву), в інших, навпаки, — наявні лише амфіболи і біотит (більшість різновидів сієнітів Яструбецького масиву й Азовського родовища, а також тарамітових фойяїтів Октябрського масиву, значна кількість карбонатитів Чернігівського масиву). Інколи амфіболи трапляються навіть у біотит-альбітових канадитах Чернігівського масиву (в яких піроксени відсутні).

Амфіболи часто в шліфах мають вигляд як дещо пізніші, ніж піроксени та олівін, мінерали (заміщують останні). Проте здебільшого вони є первинними мінералами. Інколи вдається спостерігати заміщення амфіболу пізнішим піроксеном (тарамітові фойяїти).

Амфіболи з лужних порід УЩ виявилися досить оригінальними щодо хімічного складу. Нагадаємо, що виділений вперше Й. Морозевичем [71] у фойяїтах Октябрського масиву тараміт визнано Міжнародною мінералогічною асоціацією як окремий мінеральний вид (як один із членів серії Na-Ca-амфіболів підгрупи тараміту $\text{Na}(\text{CaNa})\text{Fe}_3^{2+}\text{AlFe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$). Тараміт виявлено також у сієнітах Яструбецького масиву [36]. Пізніші дослідження [27] показали, що амфіболи із лужних порід і карбонатитів Чернігівського масиву утворюють ізоморфні ряди гастингсит—еденіт, еденіт—катофорит, еденіт—рихтерит, катофорит—рибекит, катофорит—рихтерит, актиноліт—рихтерит, рибекіт—арфведсоніт, тобто наявна повна ізоморфна серія між кальцієвими, натрій-кальцієвими і натрієвими амфіболами (рис. 2) [36, 38]. Наскільки відомо авторам, в існуючих класифікаціях амфіболів та опублікованій літературі розглянуто, як правило, кінцеві члени зазначених ізоморфних рядів і чітко не поставлено питання щодо ізоморфізму між лужними і Ca-амфіболами.

Останнім часом в амфіболах із лужних метасоматитів (фенітів) Приазов'я виявлено амфіболи з підвищеним вмістом літію (до 0,5 % Li_2O), що наводить на думку про можливість виявлення амфіболів типу лікеїту (підгрупи лікеїту: лікеїт, феролікеїт, флюор-феролікеїт, каліо-лікеїт).

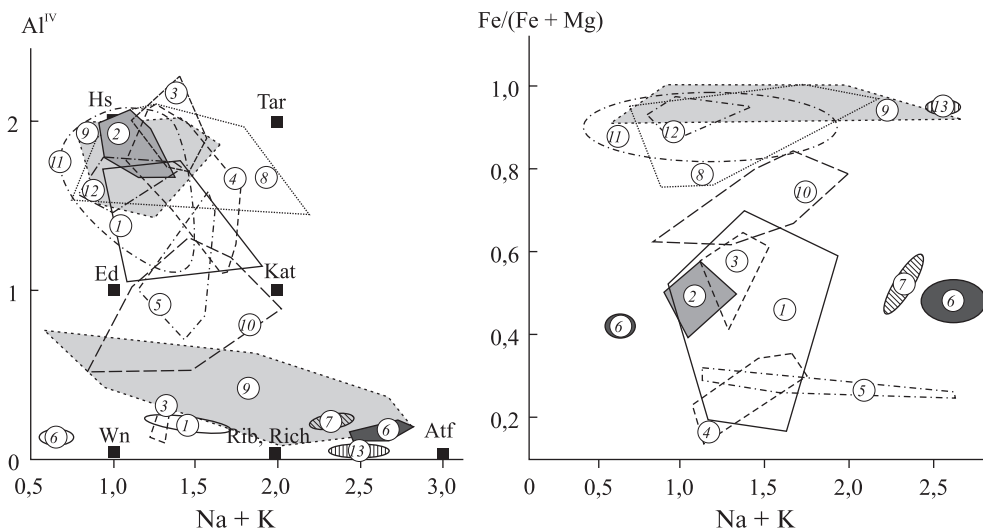


Рис. 2. Склад амфіболів за кількістю формульних одиниць (Na + K) — Al^{IV} та їх залізистість у лужних породах. *Поля:* 1 — Чернігівський масив; 2 — Антонівський масив; 3 — Проскурівський масив; 4 — Городницька і Глумчанська інтрузії; 5 — Болярківська інтрузія; 6 — феніти Березової Гати; 7 — жильні карбонатити Хлібодарівки; 8 — Октябрський масив; 9 — Ястребецький масив; 10 — Малотерсянський масив; 11 — Південнокальчицький масив і Азовське родовище; 12 — Великовисківський масив; 13 — грорудити. *Індекси позначень:* Hs — гастингсит; Tar — тараміт; Ed — еденіт; Kat — катофорит; Wn — вінчит; Rich — рихтерит; Rib — рибекіт; Arf — арфведсоніт

Fig. 2. Amphibole composition for alkaline rocks in formula unities (Na+K) — Al^{IV} and magnesity. *Areas:* 1 — Chernigivka massif; 2 — Antonivka massif; 3 — Proskurivka massif; 4 — Gorodnitsa and Glumcha intrusions; 5 — Bolyarka intrusion; 6 — Berezova Gat's fenites; 7 — vein carbonatites of Khlibodarivka; 8 — Oktyabrsky massif; 9 — Yastrubetsky massif; 10 — Mala Tersa massif; 11 — South Kalchik massif and Azov deposit; 12 — Velyka Vyska massif; 13 — grorudites. *Indexes:* Hs — hastingsite; Ed — edenite; Kat — katophorite; Rich — richterite; Rib — ribeckite; Arf — arfvedsonite; Wn — winchite; Tar — taramite

У процесі дослідження амфіболів виявлено певні закономірності хімізму цих мінералів, які загалом нагадують подібні закономірності для розглянутих вище піроксенів.

1. Амфіболи із порід лужно-ультраосновної формації більш магнезійальні, ніж із габро-сієнітової. При цьому найбільш магнезійальними виявилися амфіболи (як піроксени і олівіни) із гіпабісальних інтрузій північно-західної частини УЩ, а з глибокоеродованих масивів (Чернігівський, Проскурівський, Антонівський) амфіболи (як піроксени і олівіни) загалом більш залізисті, ніж у більшості карбонатитових комплексів світу. Максимальна залізистість амфіболів з останніх масивів досягає 60—70 %, тоді як для масивів габро-сієнітової формації цей показник рідко має значення менше 77 % (в одному випадку зафіксовано 68 %), а зазвичай становить 80—100 % (рис. 2).

3. Як і розглянуті вище піроксени, у глибокоеродованих лужно-ультраосновних масивах (Чернігівський, Проскурівський, Антонівський) можуть утворюватися лише кальцій-алюмінієві або, принаймні, кальцій-натрієві (без алюмінію) амфіболи — гастингсити, еденіти, катофорити, рихтерити. Так, у згаданих масивах не вдалося виявити лужних (безалюмінієвих) амфіболів (як і егіринів). Найбільш лужні різновиди цієї групи належать до рихтеритів, які порівняно рідко утворюються у фенітах Чернігівського і Проскурівсько-

го масивів. Зауважимо, що в ураноносних альбітитах рибекіт-арфведсоніти з глибиною змінюються на Na-Ca амфіболи [60]. Те саме можна вказати і для метасоматитів, що утворюються по залізистих кварцитах і сланцях: у породах зеленосланцевої фації метаморфізму (Кривий Ріг, Верхівцеве) утворюються рибекіти, а у більш метаморфізованих породах (до амфіболітової і гранулітової фацій) Правобережного району амфіболи набувають складу рихтериту. Відповідно змінюється склад піроксену — від егірину до егірин-авгіту [56].

4. Частіше в асоціації амфіболу і піроксену перший є більш магнезійним [13, 36], проте в пуласкітах Октябрського масиву спостерігається зворотна залежність [3].

5. Як і в піроксенах, вміст титану в амфіболах понижується в породах з більш еродованих масивів. Керсутит наявний у високотитанистих габро і піроксенітах Покрово-Кириївського і Октябрського масивів, а титанисті баркевікити і гастингсити — у меланократових породах (якупірангіти-піроксеніти, есексити, мельтейгіти) Проскурівського, Антонівського, а також пуласкітах Октябрського масивів.

Проте і в низькотитанистих мельтейгіт-якупірангітах Глумчанської інтрузії виявлено також високотитанисті (2,9 % TiO_2) Mg-гастингсити [38], а останнім часом — керсутит (до 4,8—5,0 % TiO_2). Водночас у породах глибокоеродованого Чернігівського масиву амфіболи, як правило, низькотитанисті і тільки в есекситі було виявлено амфібол (баркевікит) із вмістом 2,94 % TiO_2 . В одному з ксенолітів амфібол-біотитового складу в карбонатиті амфібол має червонувато-коричневе забарвлення (як типовий керсутит), але, за даними хімічного аналізу, в ньому виявився порівняно невисокий вміст титану (2,07 % TiO_2) [13]. Існує деяка залежність (позитивна кореляція) між вмістом Ca і Al та Ti в амфіболах (керсутити — Ca-Al-амфіболи), а в лужних амфіболах одного й того ж масиву зазвичай знижується вміст титану порівняно з його вмістом у ранніх гастингситах. Однак рибекіти грорудитів Східного Приазов'я відзначаються підвищеним (як і вмісні породи) вмістом титану (до 1,7 % TiO_2) порівняно з лужними амфіболами інших лужних порід УЩ [37]. Тому підвищення лужності амфіболів не завжди однозначно супроводжується пониженням у них вмісту титану. В австралійських лампроїтах відомі рихтерити (безалюмінієві амфіболи) з високим вмістом TiO_2 (до 6 %) [14].

Слід ще зазначити таку особливість хімічного складу лужних амфіболів: 1) у кварцвмісних магматичних породах (сієнітах Яструбецького масиву і грорудитах Східного Приазов'я, аподжеспілітових метасоматитах) утворюються залізисті (частіше) або магнезійні рибекіти, тоді як у нефелінових породах (маріуполіти, фойяїти Октябрського і Малотерсянського масиву) власне лужні амфіболи (в асоціації з егірином) не кристалізуються.

Ще одна цікава особливість амфіболів: у гіпабісальних магматичних комплексах, де наявний флюорит (Яструбецький масив, Азовське родовище), амфіболи (а також слюди й апатит) мають низький або вкрай низький вміст фтору, тоді як в глибокоеродованих лужно-ультраосновних комплексах (де флюорит відсутній) в амфіболах вміст фтору досягає 1,0—1,4 % [36]. Водночас у згадуваних фенітах амфіболи характеризуються високим вмістом фтору — до 3,5—4,2 % (навіть в асоціації з флюоритом). Можливо, це пов'язане з високою лужністю (значним коефіцієнтом агпаїтності) метасоматитів. Крім того, за даними експериментальних досліджень [71], у високозалізистих розплавах гранітного складу фтор перерозподіляється переважно у залишковий розплав, а не в слюди.

Деякі амфіболи Городницької інтрузії мають значний вміст хрому (до 2,48 %). Подібні хромисті амфіболи утворюються у перидотитових ксенолітах у кімберлітах [17].

В амфіболах Чернігівського масиву спектральним та мікрозондовим аналізами виявлено високий вміст Nb (до 0,2—0,3 %), що можна використовувати як одну з ознак типохімізму цих мінералів для діагностики і визначення формаційної належності амфіболвмісних порід.

В амфіболах лужних порід відзначається підвищений вміст MnO (1,4—1,9 %), а мікрозондовим аналізом в амфіболах із жильних фойяїтів зафіксовано 4,5 % MnO.

Слюди *аніт-флогопітового ряду*, як амфіболи і піроксени, є майже повсюдними мінералами лужних порід УЩ. Вони також характеризуються значною варіабельністю хімічного складу та оптичних властивостей, для яких виявлено певні залежності від типу порід, окисненості в них заліза, формаційної належності, глибини формування.

Якщо нанести дані хімічних аналізів усіх відомих слюд із лужних порід УЩ на діаграму У.А. Діра зі співавторами [15] з міналами (координатами) флогопіт—істонит—аніт—сидерофіліт, то вони займуть майже все поле, за винятком істонітового кута. Більше того, через низьку глиноземистість (інколи в деяких карбонатитових комплексах з повною відсутністю алюмінію) мінальний склад цих слюд зміщується вліво в поле тетраферифлогопіту—тетраферіаніту (рис. 3). Крім того, в лужних метасоматитах (фенітах) с. Дмитрівка (кар'єр, Волноваський р-н Донецької обл.) виявлено два типи слюди з високим вмістом SiO₂, фтору і низьким — Al₂O₃ та суттєвими домішками MnO і ZnO, які попередньо віднесено до групи селадоніту [34]. Проте, згідно з кристалохімічними формулами цих слюд (відсутність октаедричного алюмінію), один їх тип слід вважати анітом, тоді як інший — фторфлогопітом. В доповнення в апокварцитових фенітах балки Тунікова (Приазов'я) виявлено магнезійні слюди ще з нижчим вмістом Al₂O₃ (4,6—6,8 %) і високим — SiO₂ (46—48 %) і фтору (до 8,6 %), але без значних домішок ZnO і MnO. Попередньо ці слюди названо фторфлогопітами, проте вони, ймовірно, належать до специфічних літєвих слюд типу тайніоліту KLiMg₂[Si₄O₁₀]F₂ (достовірно визначити вміст Li₂O в цих слюдах не вдалося через малу кількість чистого концентрату мінералу для хімічного аналізу, а мікрозондовим аналізом, як відомо, літій не визначається).

Ще з часів Й. Морозевича було відомо про високий вміст мангану в біотитах із маріуполітів (2,6 % MnO). Ще вищий вміст MnO (5,0 %) виявлено мікрозондовим аналізом у біотитах дайкових егіринових мікрофойяїтів. Високий вміст MnO (3,4—3,6 %) визначено в біотитах із нефелінових сієнітів Покрово-Кириївського масиву [5, 20], а також в лепідомеланах (до 5,7 % MnO) із маріуполітів Октябрського масиву [69].

Як пік насиченості слюд манганом (до 7,5 % MnO) і цинком (до 25,8 % ZnO) можна вважати знаходження хендрикситу (асоціація з Zn-куплетськітом) у агпаїтових фонолітах Октябрського масиву. Слюда проміжного складу між флогопітом—фторфлогопітом і тайніолітом з високим вмістом MnO (4,2 %), ZnO (5,9 %) і Li₂O (1,3 %) була виявлена в порфірових агпаїтових фонолітах Октябрського масиву [66].

Як і розглянуті вище інші фемічні мінерали (олівіни, піроксени, амфіболи), слюди виявляють певні закономірності варіацій хімічного складу залежно від типу лужних порід та їх формаційної належності, а також глибинності формування масивів лужних порід. Загалом слюди із порід (навіть однотипних)

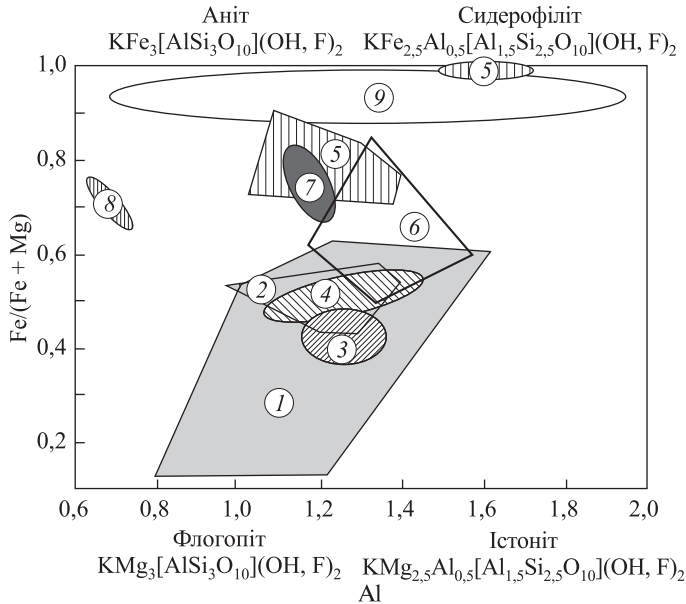


Рис. 3. Мінальний склад біотитів (у системі флогопіт—аніт—сидерофіліт—істоніт) із лужних порід. *Поля:* 1 — Чернігівський масив; 2 — Проскурівський масив; 3 — Антонівський масив; 4 — феніти Березової Гаті; 5 — Октябрський масив; 6 — Південнокальчицький масив; 7 — Малотерсянський масив; 8 — Покрово-Кириївський масив; 9 — Ястребецький масив

Fig. 3. Minale composition of biotites (phlogopite-annite-siderophyllite-eastonite system) from alkaline rocks. *Areas:* 1 — Chernigivka massif; 2 — Proskurivka massif; 3 — Antonivka massif; 4 — Berezova Gat's fenites; 5 — Oktyabrsky massif; 6 — South Kalchyk massif; 7 — Mala Tera massif; 8 — Pokrovo-Kyryivive massif; 9 — Yastrebitsky massif

лужно-ультраосновної формації мають нижчу залізистість, ніж габро-сієнітової. Проте і в межах лужно-ультраосновної формації діапазон варіацій залізистості слюд флогопіт-анітового ряду досить широкий — від перших відсотків до 58 %, тоді як у габро-сієнітовій формації ця характеристика не зменшується нижче 68—73 % (у проаналізованих слюдах), а часто в нефелінових і лужних сієнітах і пержанських гранітах становить 80—100 % (рис. 3). Дещо нижчою (50—62 %) є залізистість біотитів у габроїдах Південнокальчицького масиву, які формально не можна віднести до лужних або сублужних порід.

Якщо в нижній, магнезіальній, частині діаграми (рис. 3) слюди займають ліве низькоглиноземисте поле, то у верхній, високозалістій, заповнене все поле від аніту до сидерофіліту і навіть частково деякі слюди розміщуються в тетраферибіотитовому полі.

Найбільш магнезіальні слюди (низькоглиноземисті флогопіти) характерні для доломіт-кальцитових (бефорситів) і кальцитових з олівіном (альвікітів) карбонатитів і генетично пов'язаних з ними кумулятивних перидотитів [13]. У цих породах виявлено тетраферифлогопіти (зі зворотною схемою абсорбції — $N_p > N_g$). Разом з тим для більшості кальцитових карбонатитів (сьовітів) Чернігівського масиву властиві більш залісті (31—58 %) слюди.

Щодо хімічного складу тетраферифлогопіту Чернігівського карбонатитового масиву зроблено такий цікавий висновок [28]: зворотна схема абсорбції ($N_p > N_g$) появляється лише у тих флогопітах, де сума катіонів у кристалохімічній формулі ($Si + Al + Ti$) < 4. Це означає, що за наявності дефіциту Al і Si (сума < 4) у кристалохімічній формулі таких флогопітів наступним претендентом для

заповнення тетраедрів має бути не Fe^{3+} , а Ti. Зрештою, такий ізоморфізм характерний для лужних порід, що підтверджується експериментальними даними [24]. Подібна послідовність заповнення тетраедрів пояснює відсутність зворотної схеми абсорбції в деяких біотитах з Яструбецького масиву, в яких вміст алюмінію низький (8,8—9,8 % Al_2O_3), що недостатньо для наповнення тетраедрів, а титану — підвищений (3,0 % TiO_2) [36]. Ще нижчий вміст алюмінію (6,7—7,8 % Al_2O_3) у біотитах нефелінових сієнітів (ювітах) Покрово-Київського масиву, в яких проявляється зворотна (тетраферибіотитова) схема абсорбції. Подібними є низькоглиноземисті аніти (7—9 % Al_2O_3) із підвищеним вмістом титану (до 3,4 % TiO_2) у пержанських гранітах [7].

Слід звернути увагу на те, що тетраферифлогопіти трапляються досить рідко в породах Чернігівського масиву і в цих мінералах зовсім мало Fe^{3+} (не більше 0,10—0,15 катіонів на формулу), а вміст Al_2O_3 не зменшується нижче 10,8 %, тобто ці тетраферифлогопіти межують із флогопітами, в яких схема абсорбції нормальна. Було виявлено, що тетраферифлогопіти з'являються у тих різновидах карбонатитів, у яких більше магнетиту та більш окиснене залізо, а також менша залізистість силікатів і карбонатів [13]. Ці варіації хімічного складу мінералів і ступеня окиснення заліза відобразилися на ізотопному складі кисню ($\delta^{18}\text{O}$) карбонатитів [21, 32].

Є підстави вважати, що залежно від глибини ерозійного зрізу лужних комплексів змінюється вміст титану та фтору в слюдах (як це проявилось і для розглянутих вище амфіболів). Так, у найбільш еродованому Чернігівському масиві переважна більшість біотитів і флогопітів низькотитаністості (не більше 2,0 % TiO_2) і лише в одному зразку біотиту із ксеноліту було зафіксовано 4,0 % TiO_2 . Значно вищий вміст TiO_2 у біотитах із магматичних лужних порід Проскурівського (до 4,76 %), Антонівського (до 6,2 % і до 5,9 % у фенітах), Октябрського (до 4,75 %) і Південнокальчицького (до 6 %) масивах. Звичайно, при цьому слід порівнювати біотити з однотипних порід, що не завжди є можливим. Загалом у лужних магматичних породах УЩ проявляються такі закономірності: 1) у раніших і більш меланократових породах біотити містять більше титану і магнію, ніж у пізніших нефелінових і лужних сієнітах; 2) у карбонатитах, навпаки, більш залізисті біотити і флогопіти збагачені титаном відносно магнезійних флогопітів.

Складніші залежності від ерозійного зрізу виявляються за результатами аналізу вмісту фтору в слюдах. У Чернігівському масиві біотити і флогопіти (а також амфіболи й апатити) мають значно вищу концентрацію фтору (до 2,6 %) порівняно з біотитами Проскурівського (до 1,9 %) та Антонівського (до 1,1 %) масивів. Низький або вкрай низький вміст фтору зафіксовано у високозалізистих біотитах Октябрського, Малотерсянського, Покрово-Київського, Південнокальчицького (включаючи Азовське родовище) та Яструбецького масивів.

Така залежність не спостерігається у фенітах Східного Приазов'я, де флюорит може асоціювати з високофтористими (до 6,6—8,6 % F) слюдами (і амфіболами). Проте це специфічні слюди з низьким вмістом алюмінію (до 4,6 % Al_2O_3) і високим SiO_2 (до 48 %), а в суттєво альбітитових метасоматитах Дмитрівського кар'єру ще й підвищеним MnO (до 3,2 %) і ZnO (до 1,9 %). Ще вищий вміст мангану (до 5 % MnO) виявлено у біотитах з егіринових мікрофойяїтів, але ці слюди (як і взагалі в Октябрському масиві) безфтористі.

На цей час такі слюди ми умовно відносимо до специфічних флогопітів — фторфлогопітів з дефіцитом Al, але без зворотної схеми абсорбції.

Хендріксит виявлено в агпаїтових фонолітах Октябрського масиву [66]. На 2009 р. це була друга знахідка (проаналізована) мінералу в світі і перша — в

магматичних лужних породах. Власне проаналізований хендриксит з Октябрського масиву на діаграмі $Zn^{2+} - (Mg,Fe)^{2+} - Mn^{2+}$ потрапляє на край поля хендрикситу в примежову зону з полем флогопіту — аніту і широкоуліту. Хендриксит утворює дрібні фенокристи (до 150 мкм) або приурочений до країв зерен Zn-куплетськіту (очевидно реакційний). Хендриксит — очевидно єдиний мінерал фонолітів з підвищеним вмістом MgO (6,3—8,8 %), решта мінералів високозалістисті (егірин) або манганові (куплетськіт, евідіаліт, серандит). У хендрикситі дуже низький вміст заліза (0,4—1,1 % FeO), високий — ZnO (22—24 %) і помірний — MnO (6,3—7,5 %), а також підвищений — рубідію (0,7 % Rb₂O).

Серандит — силікат мангану та натрію, діагностовано мікрозондовим аналізом у тій самій породі. Ймовірно, це перша знахідка в Україні. Варіації складу мінералу, %: MnO 33—35; SiO₂ 52—54; Na₂O 8—9; CaO 3—4; H₂O 1,4—1,5.

Мінерали групи астрофіліту (як аналоги слюд) є досить рідкісними мінералами в лужних магматичних і метасоматичних породах УЩ. Раніше було опубліковано знахідки куплетськіту з маріуполіту [9] і Mn-астрофіліту з метасоматитів (фенітів) с. Дмитрівка [45]. На цей час виявлено мінерали групи астрофіліту в агаїтових фонолітах та екзоконтактних сієнітах Октябрського масиву, а також у жильному сієніті Малотерсянського масиву [36]. Крім того, за допомогою мікрозондового та сканового аналізів трьох зразків із суттєво альбітових і мікроклін-альбітових метасоматитів с. Дмитрівка виявлено ізоморфну серію Mn-астрофіліт — куплетськіт [40]. Найцікавішим виявився Zn-куплетськіт (третя знахідка у світі) із фонолітів Октябрського масиву (в асоціації з розглянутим вище хендрикситом). Вміст ZnO в мінералі становить 6,1—7,9 % [65]. Мінерал характеризується підвищеним вмістом Nb₂O₅ (до 7,6 %), ZrO₂ (до 6,6 %), Rb₂O (1,0—1,9 %). Окремі зерна мають склад циркофіліту (12,6—15,4 % ZrO₂) або потрапляють у поле ніобокуплетськіту [66].

Zn-Mn склад куплетськіту (а також хендрикситу) в агаїтових фонолітах зумовлений високою лужністю і флюїдонасиченістю та залишковим характером цих порід як останніх диференціатів Октябрського масиву. Ці мінерали кристалізувалися в умовах низької фугітивності сірки та високої — кисню, коли Zn входив до складу силікатів. Низькі концентрації сірки в цих породах приводять до появи самородної міді замість сульфідів [66].

Звичайно, потрібні детальніші мікрозондові дослідження і вивчення інших знахідок мінералів групи астрофіліту.

Мінерали групи ринхіту—Са-ринколіту виявлені і проаналізовані в палеозойських нефелінових сієнітах Покрово-Кириївського масиву, а також згадуються в породах Октябрського масиву. В цих мінералах вміст TR₂O₃ становить 1,72—2,42 % [20].

Гранат належить до порівняно рідкісних другорядних мінералів лужних магматичних порід і фенітів. У лужних породах України андрадитові гранати відомі у сієнітах Яструбецького масиву, егіринових (егірин-авгітових) сієнітах Коростенського плутону та фенітах Березової Гаті [36], а також у палеозойських лужних породах (піроксенітах, фельдшпатоїдних сієнітах) комплексу Зірка. Останнім часом гранат (безбарвний у шліфах) виявлено у дайкових нефелін-сієнітових порфірах Східного Приазов'я. За аналізом літературних та авторських даних складається враження, що андрадитові гранати характерні для гіпабісальних лужних порід з помірно лужними піроксенами (егірин-вмісними салітами, егірин-авгітами). Принаймні, в породах глибокоеродованих Чернігівського, Проскурівського та Антонівського масивів андрадити не спостерігали.

За даними шістьох аналізів, мікросондового [39] і хімічного [36], гранатів із лужних порід УЩ можна схарактеризувати такі хімічні особливості:

- між вмістом Al_2O_3 (від 0,7 до 12,8 %) і Fe_2O_3 (12,1—27,1 %) проявляється чітка негативна кореляція, що засвідчує ізоморфне заміщення їх один одним (ряд альмандин — андрадит), вміст FeO у гранаті незначний — 2—4 %;

- високий вміст CaO (27—31 %) разом із високим вмістом Fe_2O_3 властиві андрадитовим гранатам;

- вкрай низький вміст MgO ;

- наявний титан, при цьому найвищий його вміст (3,2 % TiO_2) в егірин-авгітових сієнітах Коростенського плутону (с. Ставище) супроводжується найнижчим вмістом Al_2O_3 (0,7 %), тоді як у гранаті з найвищим вмістом Al_2O_3 (12,8 %) зафіксована найнижча концентрація титану (0,4 % TiO_2).

У деяких гранатах (феніти Березової Гаті, фельдшпатоїдні сієніти комплексу Зірка) у шліфах спостерігаються анізотропність, неоднорідне погасання, нерідко зональність зерен, наявність включень піроксену, сфену, непрозорих рудних мінералів.

Енігматит — рідкісний мінерал лужних порід України. Після його виявлення у нефелінових і лужних сієнітах Малотерсянського та Октябрського масивів [36] достовірних знахідок цього мінералу в інших породах України не відзначено. Можна згадати про можливу наявність енігматиту в грорудитах Східного Приазов'я [37], за даними мікросондових аналізів зерен деяких мінералів з високим вмістом титану.

З двох указаних вище пунктів виявлення діагностованих енігматитів (один із них хімічно проаналізовано) найцікавішими є променисто-розеткоподібні агрегати мінералу в сієнітах Октябрського масиву та його досить значні за розміром виділення (ксеноморфноподібні) у крупнозернистому нефеліновому сієніті Малотерсянського масиву. Їх фото наведено у праці [36].

З інших другорядних фемічних мінералів ільваїт, стильпномелан, епідот, преніт, хлорит є пізньо- або постмагматичними утвореннями. Хімічні аналізи перших двох наведені у публікаціях [36, 64].

Салічні мінерали в лужних породах представлені польовими шпатами (плагіоклаз, калій-натрієві польові шпати), фельдшпатоїдами (нефелін, лейцит, содаліт, канкриніт), цеолітами.

Хоча польові шпати та фельдшпатоїди є головними породоутворювальними мінералами таких порід, як лужні та фельдшпатоїдні сієніти, лужні граніти, йоліти, уртити, лейцитити тощо, проте ці мінерали значно слабше вивчені, ніж фемічні мінерали.

Польові шпати в лужних породах, як і в породах нормальної лужності, належать до двох головних класів — плагіоклазів і лужних польових шпатів.

Плагіоклаз у задовільно вивчених лужних породах УЩ представлений олігоклаз-альбітом, частіше альбітом, який слід розглядати разом з калій-натрієвими польовими шпатами. Водночас плагіоклази середнього або, можливо, основного складу можуть бути наявними в есекситах і лужних (з фельдшпатоїдами) піроксенітах комплексу Зірка [39]. Такий самий склад має плагіоклаз у сублужних (з титанистим авгітом) габроїдах Октябрського, Покрово-Київського та Давидківського масивів, а олігоклаз асоціює з калій-натрієвим пертитовим польовим шпатом у сієнітах Південнокальчицького та Великоківського масивів.

Різноманітнішими є лужні польові шпати, хімічний склад яких у досліджуваних лужних породах заповнює весь ряд від ортоклазу (санідину) до альбіту [36]. Залежно від структурних співвідношень натрій-калієвого польового

шпату та альбіту сієніти поділяють на субсольвусні (відокремлена кристалізація цих мінералів) та гіперсольвусні (альбіт і калішпат утворюють оптично гомогенні фази або пертитові—антипертитові взаємопроростання). Більшість лужних і нефелінових сієнітів УЩ належать до гіперсольвусного типу, і лише канадити Чернігівського та маріуполіти Октябрського масивів є типово субсольвусними породами.

Як показали наші попередні дослідження [36], лужні польові шпати із більшості лужних порід УЩ за складом займають проміжне положення між ортоклазом і альбітом або поле анортоклазу. Лужні польові шпати з сієнітів Азовського та Яструбецького масивів В.С. Мельников назвав анортоклазами, виходячи із сучасного їхнього валового хімічного складу та вважаючи їх продуктами розпаду твердих розчинів первісно гомогенного мінералу. Найбільш висококалієвими (66—86 % ортоклазового міналу) виявилися лужні польові шпати із маліньїтів та ювітів Покрово-Кириївського масиву.

Лужні польові шпати із досліджуваних порід характеризуються загалом низьким вмістом барію (який часто не визначався). Зазначимо лише, що максимальну концентрацію цього елемента виявлено в польовому шпаті з ендоконтактового сієніту Малотерсянського масиву (1 % BaO) та в одному із сієнітів Чернігівського масиву (0,84 % BaO). Досить низькобарієвим виявився санідин (0,48 % BaO) із нефелінового сієніту Покрово-Кириївського масиву [5].

Калішпатована матриця в багатьох або навіть у більшості лужних польових шпатів має виразну мікроклінову ґратку (тобто є упорядкованими). Оптично гомогенні лужні польові шпати характерні для маліньїтів та ювітів Покрово-Кириївського масиву, відзначались у фойяїтах Октябрського (дайкових породах), сієнітах Великовисківського, а також ендоконтактових сієнітах Малотерсянського масивів. Лужні польові шпати Покрово-Кириївського масиву в попередніх публікаціях названі санідинами або санідин-анортоклазами [5, 6] та ортоклазами [20].

Із *фельдшпатоїдів* найпоширенішим і найбільш (хоча недостатньо) вивченим є *нефелін*. Це породоутворювальний мінерал ійоліт-мельтейгітів, есекситів і нефелінових сієнітів таких масивів і проявів, як Октябрський, Чернігівський, Малотерсянський, Покрово-Кириївський, Зірка, Приморський, Проскурівський, Антонівський, Городницький, Болярківський, Губківський. Крім раніше опублікованих даних [36] хімічних аналізів нефеліну, з'явилися нові дані мікрозондових аналізів цього мінералу з гортоноліт-нефелінової породи (Na₂O 18,2—8,7 %, K₂O 2,1—3,2 %) Чернігівського масиву [58] та нефеленітів Губківського прояву (1,3—3,5 % K₂O, 18,0—18,3 % Na₂O) (дані С.М. Цимбала). Проведення цих аналізів дало можливість визначити деякі особливості хімічного складу нефелінів у різних масивах лужних порід УЩ, проте вони виявилися не настільки відмінними, як цього можна було очікувати виходячи із досить значного різноманіття нефелінвмісних порід. Навіть у нефеліні з маліньїту Покрово-Кириївського масиву (із санідином) вміст кальсилітового міналу (KAlSiO₄) виявився практично таким самим (21 %), як і в більшості нефелінів з Октябрського масиву (18—23 %). Деяко менше цього міналу (11—19 %) у нефелінах із Чернігівського (особливо в канадитах) та Проскурівського (14—18 %) масивів.

Содаліт — характерний мінерал агпаїтових фельдшпатоїдних сієнітів, представники яких мають підпорядковане значення в Октябрському, Малотерсянському та Покрово-Кириївському масивах. Цей мінерал відомий в маріуполітах Октябрського масиву з часів Й. Морозевича, відзначався як вторинний мінерал по нефеліну (разом із канкринітом) у Малотерсянському масиві.

Загалом мінерал для лужних порід зазначених масивів порівняно рідкісний. При цьому в Октябрському масиві виділено дві форми або генерації цього мінералу: 1) дрібний, очевидно первинний, в нефелінових породах; 2) крупнозернистий у пегматоїдних маріуполітах, де макроскопічно видно, що він разом із канкринітом заміщує нефелін (останній спочатку зонально заміщений жовтуватим або білуватим канкринітом, а потім, як зовнішня зона, — синім, блакитним або сірувато-синім содалітом). Мікроскопічні та мікрозондові дослідження агрегатів цих трьох мінералів показали, що такий содаліт містить численні вrostки калішпату — ламелі, мірмекіто-пертито- або симплектито-подібні, витягнуті до голчастих виділення, які орієнтовані поперечно до лінії контакту з канкринітом (за якою слідує заміщуваний нефелін). Фотознімок таких мінеральних агрегатів наведено в публікації [26]. Цікаво, що в цьому пегматоїдному маріуполіті мікрозондовим аналізом зафіксовано два різновиди біотиту, дещо відмінні за глиноземистістю. Завершуючи опис содаліту, зауважимо, що гентгельвін належить до групи содаліту. Його кристалізація відбувалася в умовах підвищеної лужності (так звані пертозити) Суцано-Пержанської зони.

Канкриніт є значно поширенішим, ніж содаліт, мінералом у лужних породах Октябрського, а також Малотерсянського масивів. В усіх випадках він розвивається як пізніший мінерал по нефеліну. Повні псевдоморфози канкриніту спостерігались у лужних ультраосновних породах північно-західної частини УЩ.

Цеоліти є досить поширеними, але недостатньо вивченими вторинними мінералами лужних порід України. Практично в кожному масиві, де є нефелін-вмісні породи, нефелін тою чи іншою мірою заміщується цеолітами. Цеоліти утворюють також окремі гнізда (променисті жеодоподібні агрегати) та прожилки в магматичних і метасоматичних (феніти Березової Гаті) лужних породах. Найчастіше вдається діагностувати натроліт (виконано його хімічний і мікрозондовий аналізи [26, 50]).

Карбонати в переважній більшості магматичних порід вважають постмагматичними або пізньомагматичними мінералами, які можуть виділятися у вигляді міарол, гнізд, прожилків. Проте в лужних породах, саме в лужно-ультраосновних комплексах, карбонати можуть бути ранніми і первинними мінералами, а в карбонатитах — головними породоутворювальними. У попередніх публікаціях [13] на фотознімках зображено включення ідіоморфних кристаліків кальциту в нефелінах і піроксенах лужних порід Чернігівського масиву. Останнім часом показано роль кальциту та сидериту в асоціації з флюоритом у процесі формування рудоносних сієнітів Азовського та Яструбецького родовищ [1].

З найцікавіших особливостей карбонатів із карбонатитів України (власне Чернігівського масиву) зазначимо такі.

1. Всі карбонати (кальцити, доломіти, акцесорні) збагачені на Sr (до 7,1 і 2,6 % SrO у кальциті та доломіті відповідно) [36]. Інколи в кальцитах під час мікрозондових аналізів вдавалося спостерігати ексклюзійні включення стронціаніту. Водночас вміст Ba у карбонатах низький (не більше 0,05 %).

2. У кальцитах бекфорситів звичайними є структури розпаду твердих розчинів (ексклюзійні вrostки доломіту). Подібні ексклюзійні включення кальциту спостерігали і в доломіті.

3. В кальцитах і доломітах часто у підвищеній кількості міститься FeO (до 2,3 % в кальциті і до 5,8 % (або й більше) в доломіті), дещо менше MnO (до 1,5 %).

При цьому найбільш залізисті доломіти, перехідні до анкеритів, асоціюють із залізистими олівінами, що, очевидно, було вперше виявлено в карбонатитах Чернігівського масиву [13]. Більше того, показано [32], що від вмісту FeO в карбонатах залежить ізотопний склад кисню ($\delta^{18}\text{O}$): паралельно зі зменшенням вмісту FeO в карбонатах змінюється (стає важчим) значення $\delta^{18}\text{O}$ (до 17 ‰).

4. Карбонати характеризуються підвищеним вмістом рідкісноземельних елементів (до 0,7 % TR_2O_3).

Ці особливості хімічного складу карбонатів ми пояснюємо абісальними умовами формування карбонатитів Чернігівського масиву. За цих умов (високого тиску CO_2) стає можливою кристалізація кальциту та доломіту з підвищеним вмістом FeO, в асоціації з високотемпературними силікатами (олівіни, піроксени).

Apatitum — найпоширеніший акцесорний мінерал лужних порід, а в карбонатитах і пов'язаних з ними (просторово і генетично) фоскоритах і твейтозитах він стає породоутворювальним (у карбонатитах у середньому близько 10 %, у фоскоритах досягає 50—80 %).

Загалом апатит розподілений у лужних породах досить нерівномірно. Це залежить від формаційної належності останніх. Так, апатит є характерним мінералом усіх порід лужно-ультраосновної формації. При цьому в карбонатитах і меланократових силікатних лужних породах його більше, ніж у лейкократових (нефелінових і лужних сієнітах). Проте і в останніх він завжди наявний.

Зовсім відмінний розподіл апатиту в масивах габро-сієнітової формації. Якщо в ранніх сублужних меланократових породах (габроїди, піроксеніти, перидотити) апатит може утворювати (разом з ільменітом і титаномagnetитом) загалом бідні титан-фосфатні руди (Володарське, Давидківське родовища), то в пізніх або кінцевих сієнітових і нефелін-сієнітових диференціатах цей мінерал може майже повністю зникати і замість нього кристалізується його силікатний аналог — бритоліт (маріуполіти, сієніти Яструбецького та Азовського родовищ).

В абісальних масивах лужних порід (Чернігівський, Проскурівський, Антонівський, частково Південнокальцицький) апатит належить до практично повністю насиченого фтором (до 3,6—4,0 %) різновиду, тоді як у менш еродованих масивах (Яструбецький, Покрово-Київський) вміст фтору в апатиті не перевищує 1,5—2,05 % і в цих масивах наявний флюорит.

У лужних породах РЗЕ в апатиті мають переважно церієвий склад. Найчастіше загальний їх вміст становить 0,5—1,0 % TR_2O_3 [46]. Рідше трапляється збагачений РЗЕ (до 3—4 %) апатит, а в окремих випадках його рідкісноземельні (до 7—10 % TR_2O_3) різновиди. В рідкісноземельних апатитах виявлено дві схеми ізоморфізму: $\text{TRSi} \leftrightarrow \text{CaP}$ — бритолітова, і $\text{NaTR} \leftrightarrow 2\text{Ca}(\text{Sr})$ — беловітова. Перша характерна для більш насичених SiO_2 порід (рингітів із салітовим піроксеном, лужним польовим шпатом, інколи із кварцом), а друга — для деяких бефорситів (з олівіном) [36] та агпаїтових фонолітів [66].

Апатити з бритолітовою схемою ізоморфізму виявилися досить неоднорідними, з ділянками різного вмісту SiO_2 і TR, часто зі структурами розпаду твердих розчинів. Такі апатити зазнали пізніших субсольвусних перетворень: первинні ексклюзійні фази (бритоліт + апатит) заміщені бастнезитом, монацитом, інколи в них фіксують вільну фазу SiO_2 [31].

Апатит з беловітовою схемою ізоморфізму містить до 1,7—2,8 % Na_2O і до 7,8 % TR_2O_3 . У фонолітах Октябрського масиву він має зональну будову (зі збільшенням вмісту TR_2O_3 (>14 % і Na_2O (2,7 %) на периферії зерен).

Структур розпаду твердих розчинів у Na-TR-апатиті з бефорситів у шліфах не виявлено. Під час мікрозондових досліджень проаналізовано включення Na-Sr-TR-карбонату типу анкіліту або карбоцернаїту. Можливо, це субсольвусні перетворення субмікроскопічних ексоллюційних включень в апатиті.

За результатами досліджень ICP MS, в апатитах із порід лужно-ультраосновної формації спектри РЗЕ переважно без європейських аномалій, тоді як у породах габро-сієнітової формації в них чітко проявляються негативні аномалії. Апатити із порід першої формації мають вищий вміст Sr (до 4 %) порівняно з апатитами з габро-сієнітової формації [19]. Цікаві результати отримано і в результаті ізотопно-геохімічних досліджень апатиту ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) [30].

Магнетит — другорядний мінерал власне лужних порід УЩ, а частіше в них первинний магнетит відсутній. Магнетит є, очевидно, головним мінералом-концентратором ванадію (до 0,35 % V_2O_5) у карбонатитах і силікатних лужних породах. У магнетитах із карбонатитів інколи відзначали високий вміст цинку (до 1,54 % ZnO).

Цікавими є повідомлення про підвищений вміст хрому в магнетитах із карбонатитів Чернігівського масиву, що трактувалося як типохімічна ознака карбонатитових масивів лінійного типу (і як їхня відмінність від карбонатитів кільцевих комплексів) [4, 11].

Виконані нами, а також іншими авторами [55] спеціальні дослідження магнетитів із карбонатитів згаданого масиву не підтвердили цих висновків. Виявлено низький вміст хрому (0,001—0,043 %) у магнетитах з карбонатитів, тоді як у піроксенітах магнетит має підвищений вміст Cr_2O_3 (0,14—0,55, у середньому 0,27 % Cr_2O_3), що характерно для такого типу порід.

Установлено структури розпаду твердих розчинів (ульвошпінель, глиноземиста шпінель) і субсольвусні перетворення з виділенням ільменіту та шпінелі у магнетитах із сублужних габроїдів та карбонатитів (див. фотознімки у попередніх публікаціях [13, 36]).

Як цікавий факт звертає на себе увагу високий вміст мангану (2 % MnO) у магнетиті маріуполітів [72]. Очевидно, і в цьому випадку проявилася роль цього елемента, який концентрується в мінералах пізніх диференціатів лужних комплексів.

Мінерали титану в лужних породах і карбонатитах представлені трьома мінералами — ільменітом, сфеном і модифікаціями TiO_2 (рутил, анатаз). В аґпаїтових породах Октябрського і Покрово-Кириївського масивів був виявлений також гетценіт, як правило, збагачений Nb і Zr. В метасоматитах с. Дмитрівка виявлений перотит (друга знахідка у світі [54]). Значна частина (нерідко майже повністю) титану входить до складу розглянутих вище титанистих піроксенів та амфіболів, енігматиту, астрофіліту-куплетськіту, титаномагнетиту. Разом з тим ільменіт інколи є головним концентратором Nb (до 1 % і більше), а сфен — Nb (до 3,25 % Nb_2O_5), TR і Y (до 4,2 % TR_2O_3).

Кристалографічні особливості цих мінералів Приазов'я розглянуто у спеціальних монографіях [50], а хімічний склад — у праці [36]. Останніми роками отримано нові дані щодо хімічного складу цих мінералів за допомогою мікрозондових і LA — ICP MS методів дослідження.

Ільменіт — характерний породоутворювальний або акцесорний мінерал меланократових лужних і сублужних порід (піроксеніти, якупірангіти, титанавгітові габро), а також деяких карбонатитів Чернігівського масиву (альвікіти). Ільменіт є звичайним акцесорним мінералом лужних сієнітів із масивів габро-сієнітової формації, проте в лужних сієнітах лужно-ультраосновної формації ільменіт ми не спостерігали (хоча в цих породах нерідко буває в значних кількостях сфен).

Сфен — здебільшого акцесорний мінерал, і лише в лужних піроксенітах Чернігівського масиву його вміст досягає 2—5 %, при цьому він розвивається по первинному ільменіту. В малінітах Покрово-Кириївського масиву сфен є головним мінералом титану (в піроксенітах і габро цього масиву головні мінерали — ільменіт і титаномagnetит).

Із найцікавіших особливостей хімічного складу ільменітів, які не було повністю опубліковано, з лужних порід і карбонатитів відзначимо такі:

- низький вміст (не більше 10 %) гематитового міналу;
- підвищений або високий вміст пірофанітового міналу (до 15 %, іноді більше MnO);
- цинк — характерна домішка (до 0,1 %), у лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру досягає (по краях зерен) 23 % ZnO (екандрюсит); останній заміщується мінералом типу «феропсевдобрукіт» або псевдорутил з 19 % ZnO [73];

- вміст MgO в ільменітах із силікатних лужних порід (особливо сіенітів) низький, проте в карбонатитах з найбільш магнезіальними парагенезисами (альвікітах) інколи досягає 6,05 % (22 % гейлікітового міналу); раніше в ільменіті з цих порід було зафіксовано хімічним аналізом 5,20 % MgO [13];

- хоча найбільш магнезіальні ільменіти з карбонатитів можна віднести до пікроільменітів і порівнювати їх з пікроільменітами кімберлітів, проте в перших дуже низький вміст (або до майже повної відсутності) хрому; такий самий низький вміст хрому визначено в ільменітах різних типів лужних і нефелінових сіенітів Октябрського, Малотерсянського і Південнокальчицького масивів; у незначних кількостях (0,01—0,1 %) наявність хрому зафіксовано методом LA — ICP MS в ільменітах із лужних піроксенітів і сублужних габроїдів. Подібним чином розподіляється також нікель в ільменітах із цих порід.

У тих масивах, де вдалося проаналізувати ільменіти із порід від ранніх до пізніх інтрузивних фаз, виявлено також інші цікаві залежності зміни хімічного складу цього мінералу: в цьому напрямку збільшується концентрація Nb, Ta, а Zr і Hf — навпаки.

Із нових даних щодо хімічного складу сфену з апокварцитових фенітів балки Тунікова слід відзначити високий вміст у ньому ніобію (2,7 % Nb₂O₅) та фтору (до 1,9 %), а також натрію (до 2,9 % Na₂O) [33, 51]. У цих метасоматитах виявлено рутил із досить незвичним поєднанням високого вмісту хрому (до 1,5 % Cr₂O₃) і ніобію (до 4,2 % Nb₂O₅). Допускається, що первинний рутил мав алювіальну природу [35]. Ще з вищим вмістом Nb₂O₅ (7,7 %) виявлено рутил у суттєво альбітових (з куплетськітом) метасоматитах Дмитрівського кар'єру (хром не зафіксовано).

Мінерали РЗЕ та ітрію наявні практично в усіх типах лужних порід різних формацій. У лужних породах і карбонатитах зазвичай переважають мінерали з істотно церієвим складом РЗЕ. Лише в деяких мінералах суттєво збільшується частка ітрію та важких лантаноїдів. Проте в сіенітах Яструбецького масиву в фергусоніті різко переважають Y, Yb і Nd. У лужних метасоматитах с. Дмитрівка виявлено (сканування) також суттєво ітрієвий з Yb, Er, Dy титано-ніобат типу ешиніту-евксеніту, який потребує мікрозондового довивчення.

Узагальнені дані стосовно рідкісноземельних мінералів лужних порід наведено у публікаціях [1, 36, 57], тому в цьому огляді подано лише найхарактерніші особливості їх хімічного складу та деякі нові неопубліковані дані, отримані останніми роками переважно за допомогою мікрозондових досліджень.

На цей час достовірно діагностовано та різною мірою проаналізовано такі мінерали РЗЕ та ітрію в лужних породах України:

- 1) силікати — бритоліт, ортит, чевкініт, церит, Са-ринколіт;
- 2) рідкісноземельні карбонати — бастнезит, паризит, анкіліт, карбоцер-наїт;
- 3) фосфати — монацит, рідкісноземельний апатит;
- 4) оксиди — фергусоніт, ешиніт, ферсміт?, евксеніт, церіаніт.

Бритоліт давно відомий як бекеліт у маріуполітах Октябрського масиву. Пізніше цей мінерал було виявлено і діагностовано в сієнітах Яструбецького масиву і як ділянки у рідкісноземельному апатиті з Чернігівського масиву [31, 36]. Останнім часом цей мінерал у значних кількостях, як один з головних концентраторів РЗЕ та ітрію, досліджено в сієнітах Азовського рідкісноземельно-цирконієвого родовища [49] та ортитовій жилі Анадольського (Тавлівського) рудопрояву. Бритоліт діагностовано (сканування, у шліфах) також у мікроклін-альбітових фенітах Дмитрівського кар'єру та егіринових мікрофойїтах Октябрського масиву. Як згадувалося вище, в цих бритолітах спектр РЗЕ суттєво церієвий, особливо в Чернігівському масиві (всього 0,4 % Y_2O_3). В Азовському родовищі серед церієвих бритолітів виявлено пізніший ітрієвий різновид цього мінералу з вмістом Y_2O_3 до 11—23 % [49], у бекеліті із маріуполітів Октябрського масиву — 2,80 % Y_2O_3 , у бритоліті із сієнітів Яструбецького масиву — 23,6 % ($Y_2O_3 + Tb_2O_3 + Dy_2O_3$). Подібний бритоліт із вмістом 2,0—2,5 % Y_2O_3 наявний у фенітах с. Дмитрівка.

Високоітрієвий (17 % Y_2O_3 і 40 % TR_2O_3) бритоліт виявлено в метасоматично змінених аплітах Південнокальчицького масиву [68]. Проте ці породи не є лужними, їх можна хіба що віднести до сублужних гранітів. Очевидно, цим і пояснюється високий вміст ітрію в бритоліті, як це часто характерно для інших рідкісноземельних мінералів гранітів.

Ортит (аланіт) — досить частий мінерал лужних і сублужних порід міаскітового ряду. Як мінерал із достатньо високим вмістом алюмінію і низьким (до повної відсутності) — лугів ортит, очевидно, не може кристалізуватися в аґаїтових породах. Раніше він був описаний і проаналізований в породах Чернігівського, Яструбецького і Великовисківського масивів [36]. Останніми роками ортит як породоутворювальний мінерал досліджували в Азовському родовищі, а також в Анадольському рудопрояві.

В лужних породах ортит найчастіше відзначався кристалічністю і чітким плеохроїзмом, що зумовлено передусім низьким вмістом у мінералі торію. Цим ортит лужних порід УЩ відрізняється від однойменного мінералу гранітів, де він найчастіше є метаміктним.

Ортит у лужних породах УЩ є звичайно селективно церієвим мінералом із сумою TR_2O_3 — 21—25 % (у природі існують ітрієві ортити). Зафіксовано підвищений вміст титану (до 3—5 % TiO_2) в ортиті, що, ймовірно, пов'язано з домішкою чевкініту [36]. В сієнітах Великовисківського масиву спостерігали включення чевкініту в ортиті та облямівки останнього навколо першого. Ортит нерідко утворює облямівки навколо бритоліту та апатиту. Останні, можливо, виникли в процесі заміщення бритоліту. Спостерігали смужки ортиту на контакті кальциту та біотиту в карбонатитах [13].

Чевкініт — силікат РЗЕ і титану — був відомий у граносієнітах Південнокальчицького масиву [2], а пізніше виявлений в сієнітах Великовисківського і Яструбецького масивів [36], а також Азовського родовища. На відміну від ортиту, чевкініт — переважно метаміктний мінерал. Ці два мінерали можуть утворюватися в породах міаскітового ряду.

Церит виявлено під час мікрозондових досліджень аґаїтових фонолітів Октябрського масиву, згадується у статті [66]. Очевидно, це перший з діагнос-

тованих силікатів РЗЕ в аґаїтових лужних породах УЩ. Варіації вмісту головних компонентів у складі цериту зафіксовано в таких межах, %: Ce_2O_3 29—36; La_2O_3 13—16; Y_2O_3 1—5; CaO 4—6; Na_2O ~ 1; SiO_2 10—23.

Церіаніт виявлено в лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру. Можливо, церіаніт розвивається в процесі заміщення бастнезиту. В складі мінералу (сканування) крім Ce (31—34 %) зафіксовано La (10—15 %), Nd (11—14 %), Y (5 %), а також Ca (2,0 %) і фтор (9 %). Очевидно, це суміш церіаніту з флюоритом або флюоцеритом.

Монацит порівняно рідко і в незначній кількості спостерігається в лужних породах УЩ. Лише в деяких різновидах карбонатитів, особливо бекфорситів чернігівського комплексу, монацит наявний у підвищеній кількості і є головним рідкісноземельним мінералом. У цьому самому масиві виявлено незвичні породи нефелін-гортонолітового складу з графітом і високим вмістом монациту, а також жильні нефелінові сіеніти (канадити) з монацитом та ортитом [13, 36]. Монацит виявлено і проаналізовано (сканування) в апокварцитових фенітах балки Тунікова [33]. Монацит із бекфорситів Чернігівського масиву (аналіз мінералу наведено в [36]) характеризується дуже низьким вмістом торію (0,2 %) і урану (0,001 %), має світле забарвлення, а в деяких пробах із йоліт-мельтейгітів він безбарвний або водяно-прозорий. Монацит із балки Тунікова має високий вміст CaO (6—8 %), тобто він може належати до чералітового різновиду (торій не визначено).

Бастнезит і *паризит* — рідкісноземельні фторкарбонати — розглянуто разом, тому що в процесі досліджень лужних магматичних і метасоматичних порід ми зіткнулися з проблемою розділення цих мінералів, що не завжди вдавалося. Справа в тому, що під час мікрозондових досліджень (сканування), а також проведення хімічних аналізів цих карбонатів нам траплялися різновиди проміжного складу із вмістом CaO від 4 до 6 %, які переважно було віднесено до бастнезиту (стехіометрично безкальцієвий TR-фторкарбонат).

Бастнезит і паризит — головні або практично єдині мінерали-концентратори РЗЕ у більшості лужних магматичних і метасоматичних порід УЩ. Вони мають підпорядковане значення або зовсім відсутні у таких глибокоеродованих лужно-ультраосновних масивах, як Чернігівський, Проскурівський та Антонівський. Найчастіше бастнезит і паризит асоціюють з флюоритом (у названих лужно-ультраосновних масивах флюорит не визначено).

У підвищеній або «рудній» кількості (перші відсотки TR_2O_3) ці мінерали виявлено на відомому Петрово-Гнутівському родовищі [42, 43, 47], а останніми роками — в апогранітоїдних фенітах р-ну сіл Каплани, Набережне (р. Кальміус) та в апокварцитових фенітах балки Тунікова. Як підпорядкований та найчастіше як вторинний мінерал бастнезит (без кальцію або з низьким його вмістом) виявлено в породах Чернігівського масиву (як продукт субсольвусних перетворень ексолуційних включень у TR-апатиті), в Азовському родовищі (заміщення бритуліту), в сіенітах Яструбецького масиву (в карбонатних прожилках та як дрібні включення в лужному польовому шпаті), в альбітитах та мікроклін-альбітових метасоматитах с. Дмитрівка.

Типовими вважають паризити з Петрово-Гнутівського родовища (11—25 % CaO) [42, 43], із метасоматитів Покрово-Київського масиву (17,3 % CaO) [20], бастнезит — у згадуваних метасоматитах с. Дмитрівка (без CaO , за даними мікрозондових досліджень).

Разом з тим залишається нез'ясованою структура і кристалохімічні властивості рідкісноземельних фторкарбонатів із проміжним (між паризитом і бастнезитом) вмістом CaO (4—6 %), які виявлено в метасоматитах сіл Дмитрівка та

Каплани. У відомій довідковій літературі [12, 59] наведено результати аналізів практично безкальцієвих бастнезитів (СаО до 2,8 %), у паразитах вміст СаО варіює у межах 10—13 %. Інтерпретація результатів наших аналізів (хімічних і сканувальних), у яких зафіксовано 4—7 % СаО, дала змогу дійти таких альтернативних висновків: 1) хімічно аналізовані концентрати є сумішшю TR-карбонатитів (бастнезит-паразит); 2) бастнезит і паразит утворюють тонке (на рівні нанокристалів) проростання (перемежування), яке не вловлюється під час звичайних мікрозондових досліджень; 3) з певною часткою ймовірності можна припустити існування в природі проміжних між бастнезитом і паразитом карбонатів. Останній висновок є найцікавішим і потребує спеціальних досліджень. Зрештою це може привести до відкриття нового мінерального виду.

Анкіліт і *карбоцернаїт* згадували ще в 1981 і 1990 рр. [13, 36], але вони залишаються слабо вивченими. Додаткову інформацію про подібні мінерали наведено пізніше [44], частково їх спостерігали як включення в натрій-рідкісноземельному апатиті (неопубліковані дані). Ці мінерали також частково вивчено в карбонатитах Чернігівського та нефелінових сієнітах Малотерсянського масивів [13, 36].

Мінерали ніобію і танталу в лужних породах і карбонатитах УЩ становлять не лише мінералогічний, а швидше за все практичний інтерес. Справа в тому, що ці породи є, очевидно, єдиним джерелом можливого видобування Nb і Ta в Україні, де на цей час не виявлено потужних мас пегматитів із промисловою Nb-Ta-мінералізацією або розсіпних родовищ з відповідною концентрацією ніобатів і потужних кір вивітрювання у зв'язку з іншими Nb-Ta-носними породами (крім лужних). Ніобати у підвищеній або акцесорній кількості в лужних породах виявлено в масивах Октябрському, Чернігівському, Малотерсянському, Яструбецькому й Пержанському, а також у жильних карбонатитах с. Хлібодарівка, лужних метасоматитах (фенітах) Приазов'я. Ніобати згадували у сієнітах Азовського родовища.

Головними ніобатами цих порід є мінерали групи пірохлору, колумбіт і фергусоніт, підпорядковане значення (у мінералогічному аспекті) мають досліджені титаноніобати групи ешиніту, ферсміт, ніобієвий рутил та ільменорутил. У значних кількостях ніобій входить до складу астрофіліту і куплетськіту [40], ільменіту [36]. Хімічний склад ніобієвих мінералів наведено в багатьох публікаціях [13, 16, 22, 23, 36, 50, 53, 57, 63]. Ми звертаємо увагу на ті особливості хімічного складу ніобітів, які є специфічними і відображають умови формування та формаційну приналежність ніобійвмісних лужних порід.

Мінерали групи пірохлору в різних типах лужних порід і карбонатитів УЩ мають широкий діапазон варіацій хімічного складу. Найближчими до власне пірохлору з низьким вмістом Та, Ті, U, TR є мінерали цієї групи в кальцит-доломітових і доломітових карбонатитах (бефорситах) Чернігівського та лужних породах Малотерсянського масиву [13, 36, 53, 63]. Дещо підвищений вміст U спостерігали у деяких пірохлорах із маріуполітів та агпаїтових фонолітів (до 13 % UO_2) Октябрського масиву, проте в цілому мінерали цієї групи в породах масиву загалом близькі до типового пірохлору [16, 50]. Несподівано високотанталовими (9—16,5 % Ta_2O_5) і високоурановими (до 19—21 % UO_2) виявилися пірохлор-гатчетоліти із кальцитових карбонатитів (сьовітів) Чернігівського масиву [53, 36]. За даними різних авторів вміст РЗЕ у цих високотанталових пірохлорах дуже мінливий — до 10 % TR_2O_3 (9,3 % Ta_2O_5 і 10,5 % U_3O_8), за [36], і лише до 1,5 % ($Ce_2O_3 + La_2O_3$), за [53]. Останні цифри ми вважаємо ймовірнішими. Разом з тим навіть у високоуранових пірохлорах Чернігівського маси-

ву вміст торію досить низький (не більше 0,6—0,7 % ThO_2) [53], а свинцю — підвищений (до 5,7 % PbO).

Причини такого високого вмісту танталу та урану в пірохлорах (гатчетолітах) із съовітів Чернігівського масиву не зовсім зрозумілі, оскільки, як відомо, в лужних породах найчастіше торій переважає над ураном і характерними є торієві мінерали. Можливо, це пов'язане зі специфікою (передусім глибоким ерозійним зрізом) масиву, в якому є низка інших незвичних мінералогічних особливостей, частково проаналізованих вище.

Високоторієвими, особливо в центральній частині кристаліків, виявилися пірохлори в жильних карбонатитах Хлібодарівського кар'єру. Вміст ThO_2 в них досягає 9,86 % (UO_2 — 3,2 %, TR_2O_3 — 7 %) [61].

Цікаві мінерали групи пірохлору виявлені у пержанських гранітах (переважно лужних із рибекітом, егірином та анітом). Це передусім високотанталові (до 20 % Ta_2O_5), високоуранові (до 18 % UO_2) і високосвинцеві (7—18 до 34 % PbO) пірохлори. Деякі з них відзначалися високим вмістом TR_2O_3 (до 11,5 %) і віднесені до маринь-якітів [8]. Разом з тим ці пірохлори мають низький вміст торію (0,1—1,0 % ThO_2) на фоні високого вмісту урану. Плюмбопірохлор (до 33 % PbO) виявлено під час мікрозондових досліджень в альбітитах Дмитрівського кар'єру; в цьому мінералі зафіксовано (сканування) досить високий вміст вольфраму (8 % WO_3).

Колумбіт вважають менш характерним, ніж пірохлор, ніобатом лужних порід. Проте в карбонатитах та апофенітових альбітитах Чернігівського масиву колумбіт є одним з головних мінералів ніобію. Нерідко можна спостерігати заміщення аж до повних псевдоморфоз колумбіту по пірохлору [13]. Колумбіт також є типовим мінералом гранітів (зокрема, їх лужних різновидів).

Варіації хімічного складу колумбітів карбонатитів Чернігівського масиву порівняно незначні, %: Ta_2O_5 1,3—3,8; MnO 0,9—4,2; TiO_2 0,3—0,7, в одному випадку 2,7 [13]. Більш різноманітні колумбіти в пержанських гранітах, %: Ta_2O_5 1,5—10; MnO 1,5—6,9; TiO_2 0,3—6,6 [8].

Фергусоніт — достатньо рідкісний мінерал у лужних породах і карбонатитах, проте в бефорситах Чернігівського масиву разом з колумбітом, іноді з пірохлором він виявився головним ніобатом. До того ж, у карбонатитах фергусоніт належить до церієвого різновиду (це друга знахідка в світі церієвого фергусоніту). В багатьох публікаціях вважають, що фергусоніт є селективно ітрієвим ніобатом. Таким він виявився в сієнітах Яструбецького масиву (29—36 % Y_2O_3 ; 0,8—0,9 % Ce_2O_3) [36]. Крім того, ітрієвий фергусоніт характеризується високим вмістом вольфраму (до 3,3 % WO_3). За даними різних досліджень [22, 23, 48, 36, 67], у церієвому фергусоніті вміст ітрію становить 8—17 % від суми РЗЕ, тоді як у наших мікрозондових аналізах вміст Y не перевищує 1 %.

Відмінність складу РЗЕ у фергусоніті із карбонатитів Чернігівського та сієнітів Яструбецького масивів зумовлена, безперечно, різною формаційною належністю цих порід. Наявність церієвого фергусоніту свідчить також про специфіку Чернігівського карбонатитового масиву, про що йшлося вище.

Ешиніт ми спостерігали лише в одній протолочній пробі з багатого апатитом слюдяного перидотиту. За даними напівкількісного аналізу мінералу [36], вміст Nb_2O_5 55 %, вміст титану (9 % TiO_2) і кальцію (6 % CaO) порівняно невисокий, вміст РЗЕ суттєво церієвий (14 % Ce_2O_3 , 6 % La_2O_3 , 5 % Nd_2O_3).

Ітрієвий титаноніабат типу ешиніту виявлено (сканування) під час мікрозондових досліджень мікроклін-альбітового метасоматиту (з егірином, куплетськітом, бастнезитом, бритолітом) Дмитрівського кар'єру. В мінералі визначено, %: TiO_2 14,5; Nb_2O_5 36,2; Ta_2O_5 0,9; FeO 7; Y_2O_3 20,0; Nd_2O_3 0,7; Sm_2O_3 0,8; Gd_2O_3 1,5; Er_2O_3 4,1; Yb_2O_3 6,2.

Ферсміт діагностовано в тій самій пробі, що й ешиніт. Вміст головних оксидів у мінералі, %: Nb_2O_5 68, CaO 13, TiO_2 5, TR_2O_3 10.

Інші ніобати з лужних порід УЩ, що згадуються в публікаціях, не аналізовано мікрозондовим методом, і їх діагностика потребує верифікації.

Мінерали цирконію і гафнію в лужних породах УЩ виявилися досить різноманітними. До недавнього часу серед них були відомі циркон, бадделеїт та евдіаліт. Останній діагностовано лише за оптичними та рентгеноструктурними характеристиками. В агпаїтових фонолітах Октябрського масиву мікрозондовими дослідженнями виявлено Na-катаплеїт, мінерали групи власовіту—келдишиту, а також проаналізовано раніше відомий евдіаліт. Крім того, зафіксовано цирконієвий аналог астрофіліту — циркофіліт [66]. З усіх цих мінералів лише циркон і частково бадделеїт мають практичне значення, а решта становлять лише мінералогічний і петрологічний інтерес.

Циркон — найпоширеніший акцесорний мінерал практично в усіх типах лужних порід України, в Азовському і Яструбецькому масивах він є породотворювальним (разом з бритолітом та ортитом). Давно відомий біпірамідальний циркон у маріуполітах, але в інших типах лужних порід і карбонатитах переважає циркон у типових його габітусних формах (призматичні кристалики з головками піраміди). Кристаломорфологія циркону лужних порід Приазов'я описана в монографії [50], Яструбецького і Великовисківського масивів — у спеціальних статтях [41, 52]. Циркон звичайно кристалізується в лужних породах міаскітового ряду, проте утворюється також у лужних гранітах і маріуполітах з високим коефіцієнтом агпаїтності. Можливо, цьому сприяє досить висока кислотність цих порід.

Виявлено певні особливості хімічного складу циркону лужних порід, які відрізняються від таких у породах нормальної лужності (особливо гранітах). Передусім це понижений або низький вміст гафнію. Найнижчий вміст останнього зафіксовано в цирконі карбонатитів Чернігівського масиву (до 0,36 % HfO_2) та маріуполітів — до 0,6 % [36] і 0,7—1,0 % HfO_2 [69]. Проте в цирконієвих рудах Азовського та Яструбецького родовищ циркон має порівняно високий вміст гафнію (близько 1 % і більше), що пов'язано, очевидно, з невисокою лужністю цих сієнітів. Однак вміст гафнію в цирконах визначено в обмеженій кількості масивів і в цьому сенсі вони потребують довивчення.

Як відомо, в цирконах усіх типів порід із РЗЕ переважають важкі (Yb, Dy, Er). Ця сама особливість фрагментарно простежується і в цирконах лужних порід УЩ, в яких головними домішками, крім гафнію, є ітрій та ітербій [36]. Утім на цей час надійних визначень РЗЕ в цирконах лужних порід УЩ немає або їх зовсім мало.

В цирконах лужних порід і карбонатитів (а також кімберлітів) зафіксовано, за літературними даними, мінімальні концентрації урану, інколи торію. Циркони із лужних порід і карбонатитів УЩ у цьому сенсі майже зовсім не вивчені. Можна відзначити лише наявність торієвих фаз (33,5 % ThO_2) у цирконі із сієнітів Яструбецького масиву [36, 52] та включень пірохлору, бастнезиту і паризиту в цирконі маріуполітів [69].

Як один із найважливіших висновків у процесі дослідження циркону можна вважати положення про магматичний генезис рідкісноземельно-цирконієвих руд Азовського та Яструбецького родовищ і кумулятивну природу його головних мінералів (циркон, бритоліт, ортит). У цих цирконах, а також із сієнітів Великовисківського масиву виявлено і досліджено розплавні включення (температури гомогенізації від 900 до 1250 °C) [41]. Зауважимо, що на цей час не відомі аналоги Азовського та Яструбецького родовищ. Подібна, але

з іншим типом мінералізації концентрація Zr, TR, Y, Nb характерна для великих масивів агпайтових нефелінових сієнітів (Хібіни, Ловозеро, Пімаусак, Пілансберг).

Баделеїт є другим після циркону за практичним значенням мінералом цирконію в лужних породах і карбонатитах УЩ. Цей мінерал виявлено в сублужних олівінових габро і сієнітах Давидківського та Октябрського масивів, а також у карбонатитах Чернігівського масиву. При цьому баделеїт наявний тільки в бефорситах — кальцит-доломітових і доломітових карбонатитах з олівіном, тоді як у кальцитових карбонатитах кристалізується лише циркон. Інакше кажучи, баделеїт кристалізується в породах, значно недонасичених кремнеземом (олівінові сублужні габроїди, олівінвмісні сієніти, безпіроксенові олівінові кальцит-доломітові карбонатити).

Баделеїт виявлений у природно й експериментально загартованих цирконах у рідкіснометалевих рудах Азовського родовища [1, 10]. Вважають, що він виник унаслідок дії високотермобаричних потоків CO₂-флюїду на циркон. Хімічний склад баделеїту не досліджено, наведено лише один аналіз мінералу [23] та вказано на його якісні дослідження за допомогою мікрозонда РСМА [50]. За цими даними, склад баделеїту близький до стехіометричного (ZrO₂) з незначними домішками Nb (0,17 %), Ta (0,01 %), U (0,03 %), Ti, Th, Ca, TR.

Натрієві цирконосилікати (евдіаліт, катаплеїт, власовіт-келдишит) виявлено і проаналізовано лише в агпайтових фонолітах Октябрського масиву. Цікаво, що в цій породі інколи трапляється циркон, який, очевидно, є ксеногенним мінералом. Оскільки ці мінерали недостатньо досліджені, вкажемо лише на деякі головні особливості їх хімічного складу.

Склад *евдіаліту* близький до стехіометричного, %: Na₂O 5,5—6,6; ZrO₂ 10; SiO₂ 42—44; CaO 5,0; MnO 8,7; FeO 5; Nb₂O₅ 4—5. Як і деякі інші силікати з цієї породи (куплетськіт, хендриксит, серандит) евдіаліт відзначається значним або повним заміщенням заліза манганом.

Катаплеїт характеризується таким вмістом головних оксидів, %: ZrO₂ 36—38; Na₂O 8—9; SiO₂ 44—45.

Власовіт-келдишит попередньо діагностовано за даними мікрозондових аналізів, проте цей мінерал під час аналізу «вигорів», і його склад сильно спотворювався. Вміст головних оксидів близький до їх вмісту у катаплеїті, %: ZrO₂ 36—38; Na₂O 8—9; SiO₂ 44—45.

Мінерали стронцію і барію мало поширені в лужних породах і карбонатитах УЩ. Ці елементи переважно ізоморфно входять до складу карбонатів, апатитів (Sr), слюд і польових шпатів. Особливо сильно збагачені на стронцій (до 6,8 % SrO) кальцити в деяких бефорситах Чернігівського масиву [36].

Під час мікрозондових досліджень нам вдалося спостерігати ексклюзійні включення *стронціаніту* в кальциті з рингітів (неопубліковані дані). Водночас чернігівські карбонатити виявилися досить бідними на барій (на високому фоні вмісту стронцію), і самостійних мінералів цього елемента не було виявлено. Із інших мінералів стронцію можна згадати анкіліт і карбоцернаїт, які залишалися слабовивченими.

Барит виявлено в кальцитових жилах, які супроводжують лужні метасоматити (феніти) в берегових відслоненнях по р. Кальміус.

Під час мікрозондових досліджень (сканування) апокарцитових фенітів балки Тунікова виявлено агрегати зростання монациту (розглянутого вище) з Ва-Рb-Мn-оксидом типу голандиту-коронадиту, в якому вміст ВаО становить 5,1—5,6 % (PbO 13,7—16,5 %, MnO 53—57 %).

Загалом мінерали Sr і Ва в лужних породах України потребують довивчення.

Крім коротко розглянутих мінералів (силікатів, фосфатів, карбонатів, оксидів) у лужних породах і карбонатитах України наявні фториди (флюорит, кріоліт) і різноманітні сульфіді. Проте на цей час вони, на нашу думку, вивчені недостатньо або не проявляють таких особливостей хімічного складу, які вирізняли б їх від однойменних мінералів у породах нормальної лужності. Можна лише зазначити, що, очевидно, внаслідок лужності розплавів, насиченості їх леткими компонентами можливим стає утворення лікватів карбонатного, карбонатно-флюоритового і флюоритового складу (глобулі) в сієнітах Азовського та Яструбецького родовищ [1]. Можливо, подібні утворення є і в Покрово-Кириївському масиві з відомим флюоритовим родовищем, а також в Октябрському масиві (в маріуполітах інколи спостерігають міаролоподібні виділення, складені флюоритом, біотитом, карбонатами).

Висновки. Лужні породи України характеризуються великим розмаїттям мінералів. У лужних породах наявні як свої специфічні акцесорні мінерали, так і мінерали, характерні для порід нормальної лужності. Проте охопити всі мінерали, особливо акцесорні, в цій оглядовій статті було неможливо. Тому деяка частина аналітичних даних не потрапила до мінералогічного огляду через його обмежений обсяг.

У процесі еволюції лужних магматичних розплавів можуть утворюватися пересичені лугами агпайтові диференціати з незвичними (розчинними у воді) мінералами — силікатами, карбонатами, фторидами і фосфатами натрію.

В міру інтенсивності диференціації лужних магм в їхніх завершальних і кінцевих диференціатах деякі мінерали, зокрема силікати, збагачуються такими металами, як Mn, Zn, які заміщують Mg і Fe. Ці метали у значних кількостях входять до складу виявлених у лужних породах України мінералів — куплетськіту, хендрікситу, серандиту, голандит-коронадиту.

У сильно пересичених лугами агпайтових лужних породах метали Zr, Nb, Ti через їхні амфотерні властивості утворюють самостійно або разом із кремнієм аніонні радикали і з'єднуються з катіонами Na, K і Ca, утворюючи евдіаліт, катапліт, власовіт, келдишит, енігмагіт, астрофіліт, куплетськіт тощо.

Лужні породи України (переважно Українського щита) залишаються багатим резервом для знахідок як нових для України, так і, можливо, світу мінеральних видів та їхніх різновидів.

Справа полягає у створенні сучасної лабораторної бази та компетенції і наполегливості майбутніх дослідників.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Азовское редкометальное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита* / С.Н. Стрекозов, Е.М. Шеремет, Н.А. Козар. — Донецк: Ноулідж, 2012. — 375 с.
2. *Акцесорные минералы Украинского щита* / Н.А. Беспалько, А.Н. Донской, Г.Д. Елисеева и др. — К.: Наук. думка, 1976. — 260 с.
3. *Амашукели Ю.А., Кривдік С.Г., Дубина О.В.* Деякі петрологічні та геохімічні критерії еволюції Октябрського масиву лужних порід (Україна) // *Мінерал. журн.* — 2011. — Т. 33, № 3. — С. 53—65.
4. *Багдасаров Ю.А.* Геохимические особенности магнетитов из карбонатитов и других пород Черниговской зоны (Приазовье) // *Докл. АН СССР.* — 1980. — Т. 252, № 1. — С. 208—212.
5. *Бутурлинов Н.В.* Магматизм грабенообразных прогибов юга Восточно-Европейской платформы в фанерозое: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. — Киев, 1979. — 460 с.
6. *Бутурлинов Н.В., Гоньшакова В.И., Зарицкий А.И. и др.* Девонский щелочноультраосновной — щелочнобазальтоидный комплекс зоны сочленения Донбасса с приазов-

- кой частью Украинского щита // Базит-гипербазитовый магматизм и минерагения юга Восточно-Европейской платформы / Под ред. В.И. Гоньшаковой. — М.: Недра, 1973. — С. 171—263.
7. Бучинская К.М., Нечаев С.В. К проблеме пержанских гранитов // Геол. журн. — 1990. — № 3. — С. 22—32.
 8. Бучинская К.М., Нечаев С.В. Тантал-ниобиевая минерализация Пержанского рудного узла (Украинский щит) // Минерал. журн. — 1994. — № 1. — С. 15—29.
 9. Вальтер А.А., Еременко Г.К., Лысенко Е.А. Куплетскит из щелочных пород Приазовья // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1965. — Вып. 19, № 2. — С. 248—252.
 10. Возняк Д.К., Мельников В.С., Кульчицька Т.О. та ін. Порівняльний генетико-мінералогічний аналіз рідкісноземельної і цирконієвої мінералізації Волинського та Приазовського блоків Українського щита. — К.: ІГМР НАН України, 2011. — 222 с.
 11. Галий С.А., Крочук В.М., Козак С.А. Генетические особенности магнетита из карбонатитов Украинского щита // Минерал. журн. — 1982. — № 2. — С. 85—89.
 12. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. — М.: Наука, 1964. — Т. 2. — 830 с.
 13. Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазов'я. — Киев: Наук. думка, 1981. — 228 с.
 14. Джейкс А., Луис Дж., Смит К. Кимберлиты и лампроиты Западной Австралии. — М.: Мир, 1989. — 434 с.
 15. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 3. — М.: Мир, 1966. — 316 с.
 16. Донской А.Н., Шаркин О.П. Геохимия малых элементов метасоматитов Октябрьского щелочного массива // Геохимия и рудообразование. — 1986. — Вып. 14. — С. 74—81.
 17. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. — М.: Мир, 1983. — 300 с.
 18. Дубина О.В., Кривдик С.Г. Эффект Соре в петрології магматичних порід // Мінерал. журн. — 2010. — Т. 32, № 4. — С. 51—62.
 19. Дубина О.В., Кривдик С.Г., Самчук А.І. та ін. REE, Y і Sr в апатитах ендегенних родовищ і рудопроявів фосфору і титану Українського щита (за даними ICP-MS) // Там само. — 2012. — Т. 34, № 2. — С. 80—99.
 20. Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. — М.:Л.: Наука, 1965. — 202 с.
 21. Загитко В.Н., Луговая И.П. Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1989. — 316 с.
 22. Капустин Ю.Л., Латицкий Э.М., Погребной В.Т. и др. Карбонатитовая зона Украинского щита // Сов. геология. — 1977. — № 9. — С. 80—92.
 23. Капустин Ю.Л. О фергюсонитовом типе акцессорной редкометалльной минерализации в карбонатитах // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 242, № 6. — С. 1396—1399.
 24. Коваленко В.И., Кашаев А.А., Знаменский Е.Б., Журавлева Р.М. Относительно вхождения титана в слюды // Геохимия. — 1968. — № 11. — С. 1348—1356.
 25. Кривдик С.Г. Оливин черниговского карбонатитового комплекса (Западное Приазовье) // Минералогические критерии поисков редких и цветных металлов в пределах Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1977. — С. 61—75.
 26. Кривдик С.Г., Амащукели Ю.А., Дубина А.В. Особенности процесса содалитизации пегматоидных мариуполитов Октябрьского массива (Украина) // Материалы XXVIII Междунар. конф. «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма», города Москва, Минск, 9—16 сент. 2011 г. — М., 2011. — С. 155—156.
 27. Кривдик С.Г., Глевасский Е.Б., Левина Р.Л. Са-Na-амфиболы из пород карбонатитового комплекса и вопросы изоморфизма в ряду гастингсит—катофорит // Минерал. журн. — 1980. — Т. 2, № 3. — С. 53—65.
 28. Кривдик С.Г., Глевасский Е.Б., Левина Р.Л. О составе магнезиально-железистых слюд черниговского карбонатитового комплекса // Там же. — 1982. — Т. 4, № 2. — С. 78—85.

29. Кривдік С.Г., Дубина О.В. Типохімізм мінералів лужно-ультраосновних комплексів Українського щита як індикатор глибинності їх формування // Мінерал. журн. — 2005. — Т. 27, № 1. — С. 64—76.
30. Кривдік С.Г., Дубина О.В., Довбуш Т.І. та ін. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатитах із лужних і основних порід Українського щита // Там само. — 2011. — Т. 33, № 3. — С. 55—62.
31. Кривдик С.Г., Легкова Г.В., Егорова Л.Н. Бритолит как продукт распада редкоземельного апатита // Минерал. журн. — 1990. — Т. 12, № 4. — С. 92—99.
32. Кривдик С.Г., Луговая И.П., Загнитко В.Н. Изотопный состав минералов в карбонатах Черниговского массива как индикатор условий их кристаллизации // Там же. — 1997. — № 7. — С. 28—42.
33. Кривдік С.Г., Моргу́н В.Г. Про формаційну приналежність лужних метасоматитів Східного Приазов'я // Геохімія та рудоутворення. — 2010. — Вип. 28. — С. 16—25.
34. Кривдік С.Г., Моргу́н В.Г., Шаригін В.В. Слюди фенітів і лужних метасоматитів Східного Приазов'я // Мінерал. журн. — 2010. — Т. 32, № 4. — С. 3—11.
35. Кривдик С.Г., Моргу́н В.Г. Щелочные метасоматиты Приазовского и Ингульского мегаблоков Украинского щита (геология, петрография, геохимия). Матеріали III Міжнар. наук.-техн. конф. «Гірнична геологія, геомеханіка і маркшейдерія»: Зб. наук. праць. — Донецьк, 2011. — № 9, ч. 2. — С. 216—238.
36. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1990. — 408 с.
37. Кривдік С.Г., Ткачук В.И. Грорудити Східного Приазов'я // Мінерал. журн. — 1996. — Т. 18, № 3. — С. 67—83.
38. Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Гейко Ю.В. Протерозойский щелочно-ультраосновный магматизм северо-западной части Украинского щита как индикатор кимберлитообразования // Там же. — 2003. — Т. 25, № 5/6. — С. 57—69.
39. Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Раздорожный В.Ф. Палеозойские щелочные породы Восточного Приазовья (Украинский щит) // Там же. — 2006. — Т. 28, № 2. — С. 5—40.
40. Кривдик С.Г., Шарыгин В.В., Моргу́н В.Г. Минералы группы астрофиллита в Приазовье, Украина. Матеріали XXVIII Междунар. конф. «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма», города Москва, Минск, 9—16 сент. 2011 г. — М., 2011. — С. 105—107.
41. Крочук В.М., Легкова Г.В., Галабурда Ю.А. и др. Кристаллогенезис циркона из сиенитов Корсунь-Новомиргородского плутона (Украинский щит) // Мінерал. журн. — 1989. — № 5. — С. 18—30.
42. Кузьменко В.И. Рідкісні землі в Петрово-Гнутівській флюорито-карбонатній жилі Приазов'я // Доп. АН УРСР. — 1940. — № 3. — С. 35—40.
43. Кузьменко В.И. Петрово-Гнутовское месторождение паризита (УССР) // Сов. геология. — 1946. — № 12. — С. 49—61.
44. Кульчицкая А.А., Литвин А.Л., Егоров Л.Н., Легкова Л.Н. Особенности изоморфизма и распада кальцитового твердого раствора черниговского карбонатитового комплекса (Приазовья) // Минерал. журн. — 1990. — Т. 12, № 1. — С. 57—62.
45. Литвин А.Л., Егорова Л.Н., Кульчецкая А.А. и др. Астрофиллит — первая находка на Украине // Там же. — 1987. — Т. 9, № 6. — С. 77—82.
46. Марченко Е.Я., Кирикилица С.И., Сторчак П.Н. и др. Апатиты карбонатитов Украинского щита // Там же. — 1980. — Т. 2, № 4. — С. 59—66.
47. Марченко Е.Я., Коньков Г.Г., Васенко В.И. О карбонатитовой природе Петрово-Гнутовской флюоритово-карбонатной дайки Приазовья // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1980. — № 1. — С. 24—27.
48. Марченко Е.Я., Чашка А.И., Хвостова В.А., Быкова В.А. Редкоземельные тантало-ниобаты группы фергусонита из карбонатитов // Докл. АН СССР. — 1975. — Т. 225, № 5. — С. 1168—1170.
49. Мельников В.С., Гречановська О.Є., Груба В.В. та ін. Гетерогенність бритоліту Азовського родовища (Східне Приазов'я) // Мінерал. журн. — 2007. — Т. 29, № 3. — С. 14—24.

50. *Минералогия Приазовья* / Е.К. Лазаренко, Л.Ф. Лавриненко, Н.И. Бучинская и др. — Киев: Наук. думка, 1981. — 432 с.
51. *Моргун В.Г.* Мінералогічні та петрографічні особливості лужних метасоматитів Східного Приазов'я // Мінерал. журн. — 2011. — Т. 33, № 3. — С. 13—20.
52. *Нечаев С.В., Кривдик С.Г., Крочук В.М. и др.* Циркон из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) — индикатор условий их кристаллизации // Минерал. журн. — 1985. — Т. 8, № 2. — С. 45—56.
53. *Нечелюстов Г.Н., Пожарицкая Л.К.* Эволюция состава пироклора в одном из карбонатитовых комплексов Восточно-Европейской платформы // Там же. — 1986. — Т. 8, № 8. — С. 38—48.
54. *Пеков И.В., Беловицкая Ю.В., Карташов П.М. и др.* Новые данные о перротите (Приазовье) // Зап. Всерос. минерал. об-ва. — 1999. — Ч. 128, вып. 3. — С. 112—120.
55. *Пожарицкая Л.К., Соколов С.В., Вилькович Л.В.* Магнетиты из пород Черниговской зоны (Западное Приазовье) // Геохимия. — 1983. — № 10. — С. 1477—1481.
56. *Половко Н.И.* Баланс вещества при образовании щелочных метасоматитов Криворожско-Кременчугской зоны. — Киев: Наук. думка, 1970. — 140 с.
57. *Редкие элементы Украинского щита* / Б.Ф. Мицкевич, Н.А. Беспалько, О.С. Егоров и др. — Киев: Наук. думка, 1986. — 256 с.
58. *Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Кривдик С.Г., Нтафлос Т.* Условия формирования карбонатитов Черниговского массива (Приазовье, Украина) // Геология рудн. м-ний. — 2008. — Т. 50, № 6. — С. 483—493.
59. *Семенов Е.И.* Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантаноидов и актиноидов). — М.: Геос, 2001. — 306 с.
60. *Синицын В.А., Мельниченко Б.Ф., Романенко И.М.* Химический состав породообразующих минералов апогранитоидных ураноносных альбититов докембрия / АН УРСР. Ин-т геохимии и физики минералов. — Препр. — Киев, 1988. — 50 с.
61. *Сорохтина Н.В., Кривдик С.Г.* Особенности состава пироклора из карбонатитов массива Хлебодаровка, Украина. Материалы XXV Всерос. семинара с участием стран СНГ «Щелочной магматизм Земли», г. Санкт-Петербург, 23—26 мая 2008 г. — СПб., 2008. — С. 147—149.
62. *Тарханов А.В., Козырьков В.Д., Мельниченко Б.Ф. и др.* Минералогия скандиевых руд Желтореченского месторождения // Изв. вузов. — 1991. — № 10. — С. 56—70.
63. *Тимошенко О.Д.* Геология, вещественный состав и перспективы рудоносности Малотерсянского щелочного массива (Среднее Приднепровье): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Харьков, 1975. — 24 с.
64. *Ткачук В.И.* Минералогия и петрология щелочных пород Северо-Западного района Украинского щита: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1987. — 21 с.
65. *Цымбал С.Н., Щербаков И.Б., Кривдик С.Г., Лабузный В.Ф.* Щелочно-ультраосновные породы Городницкой интрузии (Северо-Запад Украинского щита) // Минерал. журн. — 1997. — Т. 19, № 3. — С. 61—80.
66. *Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Поспелова Л.Н., Дубина А.В.* Zп-куплетскит и хендриксит в апаитовых фонолитах Октябрьского массива, Приазовье, Украина // Докл. РАН. — 2009. — Т. 425, № 6. — С. 810—815.
67. *Чайка А.И., Марченко В.А., Хлостова В.А., Быкова В.А.* Броченит — первая находка в СССР // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1976. — Ч. 105, вып. 4. — С. 457—462.
68. *Юрк Ю.Ю., Марченко Е.Я., Гончарова Е.Н.* Бритолит из кристаллических пород Восточного Приазовья (УССР) // Докл. АН СССР. — 1961. — Т. 137, № 4. — С. 947—950.
69. *Dumanska-Slowik M., Sikorska M., Heflik W.* Dissolved-recrystallized zircon from mariupolite in the Mariupol Massif, Priazovje (SE Ukraine) // Acta geol. Polonica. — 2011. — N 3. — P. 277—288.
70. *Ferguson A.K.* The crystallization of pyroxenes and amphiboles in some alkaline rocks and the presence of a pyroxene composition gap // Contrib. Mineral. and Petrol. — 1978. — V. 67. — P. 11—15.

71. *Icenhower Y.P., London D.* Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 MPa H₂O // *Contrib. Mineral. and Petrol.* — 1997. — V. 127, N 1—2. — P. 17—19.
72. *Morozewicz J.* Der Mariupolit and seine Blutsverwandten // *Miner. und Petrogr. Mitt.* — Neue Folge. — 1930. — Bd. 40, H. 5—6. — S. 335—436.
73. *Sharygin V., Kryvdik S.* Behavior of Zn in late magmatic and metasomatic rocks of the Oktyabrsky alkaline massif, Azov area, Ukraine: Mineralogical data // *Conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewicz «Alkaline Rocks: Petrology, Mineralogy, Geochemistry»*, Kyiv, 19—21 Sept. — Kyiv, 2010. — P. 58—59.

Надійшла 19.04.2012

С.Г. Кривдік, Д.К. Возняк, В.В. Шаригін, А.В. Дубина

МИНЕРАЛЫ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД УКРАИНЫ

Кратко рассмотрены породообразующие и акцессорные минералы TR, Y, Zr, Nb щелочных пород. Среди них такие непривычные и новые для Украины, как Zn-содержащий куплетскит, хендриксит, энigmatит, эвдиалит, катаплеит. Показано, что химический состав минералов и их парагенезисы зависят от глубины эрозионного среза массивов щелочных пород и их формационной принадлежности.

Ключевые слова: щелочные породы и минералы, Украинский щит, породообразующие минералы, акцессорные минералы.

S.G. Kryvdik, D.K. Voznyak, V.V. Sharygin, O.V. Dubyna

MINERALS OF ALKALINE ROCKS OF UKRAINE

The rockforming and accessory minerals of TR, Y, Zr, Nb from alkaline rocks are characterized. Pyroxenes of alkaline rocks belong to high-Ca and/or alkaline varieties and are represented by isomorphic series of diopside — hedenbergite — aegirine. Amphiboles have a wide range of chemical composition variations. There are such isomorphic series: hastingsite — cataphorite, edenite — cataphorite, cataphorite — richterite, richterite — ribeckite, ribeckite — arfvedsonite. Such rare in the nature amphibole as taramite is widespread. The same wide variations of chemistry are observed in micas — from annite and siderofyllite to tetraferribiotite and from phlogopite to tetraferriphlogopite. It is shown that Ti has more preference than Fe⁺³ for filling of a tetrahedral by Si and Al deficiency (Si + Al < 4). Among accessory minerals such untypical and new for Ukraine minerals are revealed as Zn-kupletskite, (including zircophyllite), hendricksite, aenigmatite, eudialyte, catapleite, vlasovite, keldyshite, high-Ta and high-U minerals of pyrochlore group, columbite, eschynite, fersmite, Ce-fergusonite (including W-bearing fergusonite), serandite, cryolite, TR-apatite. In the last differentiates of alkaline complexes (agpaitic phonolites and alkaline syenites) the femic minerals are enriched in Mn and Zn. It is shown that mineral chemistry and their paragenesis depend on the depth of erosion cut of the alkaline complexes and their belonging to the defined rock complex.

Key words: alkaline rocks and minerals, Ukrainian Shield, rock-forming minerals, accessory minerals.