

УДК 549.552.33(477)

Степан Кривдік¹, Олександра Цимбал²

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАНУ,
просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 01142*

¹*kryvdik@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-8356-1115>*

²*tsymbaloleksandra1@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-8800-9899>*

ДЕЯКІ ДРУГОРЯДНІ МІНЕРАЛИ ЛУЖНО-УЛЬТРАОСНОВНИХ ПОРІД ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА ТА ЇХНЄ ПЕТРОГЕНЕТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ

Уперше наведено мікрозондові аналізи перовськіту, Ті-андрадиту й хуаніту з лужно-ультраосновних порід північно-західної частини Українського щита. Ці мінерали є індикаторними для гіпабісальних інтрузій такого складу. Виявлено певні особливості хімізму мінералів: у Ті-андрадиті вміст TiO_2 досягає 10,5 %, а в хуаніті зафіксовано підвищений вміст Cr_2O_3 (1,3–1,5 %), що властиво й іншим мінералам цих порід (піроксени включно з Cr -діопсидом, амфіболи). Крім раніше описаних високохромистих (глибинних) Cr -шпінелідів, виявлено хромовмісний піроп (2,14–6,33 % Cr_2O_3), що свідчить про глибинну (мантіїну) природу досліджуваних порід.

Ключові слова: лужно-ультраосновні породи, перовськіт, Ті-андрадит, хромовмісний піроп, хуаніт, Український щит.

DOI: doi.org/10.30970/min.73.02

Вступ. Лужно-ультраосновні породи північно-західної частини Українського щита (УЩ) представлені ійоліт-мельтейгіт-якупірангітовою серією. Ці породи утворюють невеликі інтрузії (штоки, дайкоподібні тіла) і малопотужні дайки. Їм притаманний магнезійний і примітивний склад з украй низьким вмістом несумісних рідкісних елементів, а також фосфору й титану, що відрізняє їх від типових однойменних порід з інших регіонів. Головні породоутворювальні мінерали цих порід – діопсид (у тім числі хромистий), олівін (форстерит), нефелін, а також різноманітні амфіболи, хромшпінеліди, які частково описані в попередніх публікаціях [1], включно з авторськими працями про лужно-ультраосновний магматизм північного заходу УЩ (1997, 2003).

Зокрема, А. Баран [1] вважає, що в дайкових породах Губківської інтрузії є мелілітові породи, хоча доказів наявності меліліту (хімічний склад мінералу та інші діагностичні характеристики) не наведено. Загалом геологічні умови залягання, мінералогічний склад і текстурно-структурні особливості досліджуваних порід однозначно свідчать про гіпабісальні умови їхнього формування, хоч ерозійний зріз різних ділянок (інтрузій) дещо відмінний.

© Кривдік Степан, Цимбал Олександра, 2023

Гіпабісальним лужно-ультраосновним породам багатьох регіонів властиві такі породоутворювальні й другорядні мінерали, як меліліт, титанистий андрадит і перовськіт. Останні два мінерали виявлено і проаналізовано мікрозондом, а можливу наявність меліліту підтверджено доволі рідкісними знахідками такого вторинного мінералу, як хуаніт (juanite), що звичайно заміщує мінерали групи меліліту. Хуаніт вивчено мікрозондовим аналізом під час дослідження амфіболів Болярківської та Глумчанської інтрузій. Якщо Ті-андрадит і перовськіт є сингенетичними мінералами досліджуваних порід, то серед ксеногенних мінералів виявлено хромовмісний піроп (та інші гранати альмандинового складу з різним вмістом MgO), а також хромшпінеліди глибинного походження, які характерні для ксенолітів у кімберлітах [3 та ін.] .

Нижче наведено короткий опис і мікрозондові аналізи перовськіту, Ті-андрадиту, хуаніту й піропу. Ці дані частково доповнюють список мінералів досліджуваних порід, опублікований 2012 р. [2].

Мега роботи – навести отримані нові (раніше не опубліковані) та розширені дані про перовськіт, Ті-андрадит і хуаніт з лужно-ультраосновних порід північного заходу УЩ.

Використано такі **методи досліджень**, як петрологічні й мінералогічні (вивчення мінералів у штучних шліхах (протолочкових пробах)), а також мікрозондові визначення хімічного складу мінералів на приладі JСХА-733 у Технічному центрі НАН України, виконавець О. Іванов.

Опис мінералів. Серед другорядних та акцесорних мінералів *перовськіт* трапляється найчастіше. Він утворює дрібні октаедричні кристалики або неправильної форми зерна, розмір яких досягає 0,3–0,5 мм. У шліхах і протолочкових пробах мінерал напівпрозорий і має коричнювате й червонувате забарвлення (у тонких відколах), виявляє слабку анізотропію, хоча вважається кубічним. Перовськіт пізніший порівняно з ранніми силікатами, інколи в ньому під час мікрозондових досліджень фіксують включення діопсиду. По суті, це перша знахідка перовськіту в лужно-ультраосновних породах УЩ. Раніше (1997) ми разом зі С. Цимбалом, І. Щербаковим і В. Лабуним діагностували його в кімберлітах Приазов'я й Волині. З літературних даних відомо, що в багатьох регіонах перовськіт – характерний мінерал гіпабісальних і слабо еродованих інтрузій лужно-ультраосновних порід і карбонатитів, до яких належать і досліджувані нами породи. Очевидно, цим можна пояснити відсутність цього мінералу в таких глибоко еродованих лужно-ультраосновних масивах УЩ, як Чернігівський у Приазов'ї та Проскурівський і Антонівський на Побужжі. Низькі значення суми в мікрозондових аналізах перовськіту (див. таблицю) зумовлені, вочевидь, наявністю в складі мінералу REE, Nb і Sr, які зафіксовано якісним мікрозондовим аналізом.

Ті-андрадит коричнювато-бурого забарвлення виявлено в протолочкових пробах. Зазначимо, що це перша знахідка мінералу групи андрадиту з таким високим вмістом титану – 10,46 % TiO_2 . Титанистий андрадит відомий в егіринових сієнітах Яструбецького масиву та Коростенського й Корсунь-Новомиргородського плутонів, а також у палеозойських породах Приазов'я (комплекс Зірка), однак максимальний вміст TiO_2 в андрадиті зазначених проявів досягає тільки 3,20 % [2 та ін.]. Як і перовськіт, Ті-андрадит є характерним мінералом гіпабісальних інтрузій лужних порід.

Хуаніт (juanite) виявлено під час перегляду і розрахунків мікрозондових аналізів амфіболів (колекція С. Цимбала) з протолочкових проб лужно-ультраосновних порід Болярківської та Глумчанської інтрузій.

Хімічний склад (мас. %) і кількість катіонів у кристалохімічній формулі перовськіту, Ті-андрадиту, хуаніту й піропу за даними мікрозондового аналізу

Компонент	Перовськіт		Ті-андрадит	Хуаніт		Піроп, за [3]		
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	0,06	0	32,56	41,76	38,44	42,36	41,51	41,19
TiO ₂	48,45	49,81	10,46	0,92	0,31	0,30	0,31	0,33
Al ₂ O ₃	0,07	0,05	1,04	11,23	2,83	22,12	19,03	18,60
Cr ₂ O ₃	0,05	0,04	–	1,53	1,31	2,14	6,25	6,33
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	0,63	0,98
FeO	1,38	1,45	18,43	5,73	3,69	8,53	7,00	6,50
MnO	0,05	0	0,14	0,07	0,05	0,43	0,38	0,36
MgO	0,01	0,05	1,28	4,78	11,83	19,68	19,32	19,48
CaO	33,76	35,88	33,08	29,84	27,24	4,30	6,21	6,14
Na ₂ O	1,40	1,44	–	0,70	0,99	0	0,03	0,02
K ₂ O	0	0,02	–	0,09	Сліди	0	–	–
NiO	–	–	–	0	0,03	0	–	–
Сума	85,16	88,73	97,21	96,65	86,72	99,86	100,67	99,97
Кількість катіонів у кристалохімічній формулі (обчислено для перовськіту – на 2, андрадиту й піропу – на 8, хуаніту – на 27 катіонів)								
Si	–	–	2,75	11,01	10,93	3,05	3,00	3,00
Al	–	–	0,11	3,49	0,92	1,88	1,61	1,59
Ti	0,949	0,938	0,67	0,17	0,07	0,02	0,02	0,02
Cr	–	–	–	0,33	0,30	0,06	0,36	0,37
Fe ³⁺	–	–	–	–	–	–	0,03	0,05
Fe ²⁺	0,03	0,03	1,30	1,27	0,87	0,51	0,42	0,39
Mn	–	–	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Mg	–	–	0,16	1,89	5,01	2,12	2,07	2,10
Ca	0,943	0,960	3,00	8,44	8,32	0,33	0,48	0,48
Na	0,72	0,069	–	0,35	0,55	–	–	–
K	–	–	–	0,03	–	–	–	–

Примітки: 1–3, 7, 8 – Городницька інтрузія (1 – св. 420, інт. 24,6–27,6 м, містить включення діопсиду; 2 – інт. 84,6–87,6 м); 4, 6 – Болярківська інтрузія; 5 – Глумчанська інтрузія (св. 127, інт. 34,4–35,5 м).

Очевидно, уламки цього мінералу були подібні до амфіболів, тому й потрапили в одну “шашку” (епоксидний препарат). У різних літературних та електронних джерелах формули хуаніту дещо різняться, проте ми вибрали формулу Ca₁₀Mg₄Al₂Si₁₁O₃₉·4H₂O з інтернет-сайту <https://zegold/mineral/juanite.html>, оскільки вона подібна до обчислених нами за даними двох мікрозондових аналізів (див. аналізи 4 і 5 у таблиці). Хоча ці два аналізи кальцій-глиноземистих мінералів доволі відмінні між собою, однак, згідно з розрахунками на 27 катіонів (як це наведено на сайті), отримано 11 катіонів Si (11,01 і 10,93), а також зафіксовано високий вміст Ca (8,4 і 8,3 замість 10, як на сайті). Загальний баланс зарядів у формулі може компенсуватися й такими катіонами, як Mg, Na і Fe, а також Al (див. аналіз 4 у таблиці) унаслідок гетерогенного ізоморфізму типу MgSi→2Al, як це впливає з головних видів мінералів групи меліліту: Ca₂Mg[Si₂O₇] – акерманіт, Ca₂Al[AlSiO₇] – геленіт, Ca₂Fe³⁺[AlSiO₇] – феригеленіт. Крім того, у

мінералах групи меліліту майже завжди наявний Na_2O ; зокрема, Л. Єгоров, який вивчав ці мінерали в лужно-ультраосновних породах Маймеча-Котунської провінції (1969), визначив у них 2,20–4,67 % Na_2O .

Виявлено ще одну нетипову особливість хімізму мінералу, який ми назвали хуанітом: достатньо високий вміст Cr_2O_3 – 1,30–1,50 %. Можливо, це відображає загальну особливість хімізму порід і мінералів, а саме – підвищений вміст Cr_2O_3 у піроксенах (поява Cr-діопсиду), наявність різних хромшпінелідів і загалом підвищений вміст Cr_2O_3 у досліджуваних породах і мінералах.

Ми так детально зупинилися на виявленому хуаніті тому, що, як неодноразово зазначено вище й у наших попередніх статтях, у досліджуваних ультраосновних породах зафіксовано меліліт [1], особливо в мельтейгіт-порфірах Губківської ділянки. Як відомо, хуаніт і цеоліт часто псевдоморфозно заміщують меліліт. Позаяк мінерали групи меліліту, як показано вище, мають досить відмінний склад (за постійного високого вмісту CaO), то й вторинні мінерали по них (у нашому випадку хуаніт) можуть мати різний склад, особливо щодо вмісту SiO_2 , Al_2O_3 , FeO (Fe_2O_3), MgO і Na_2O . Ці ж відмінності наявні у двох аналізах, наведених у таблиці.

Звичайно, для доведення наявності первинного меліліту потрібні детальніші дослідження, зокрема, повторний перегляд шліхів і мікрозондовий аналіз.

Обговорення результатів. Незважаючи на низький вміст титану в лужно-ультраосновних породах північно-західної частини УЩ, у них кристалізуються перовськіт і Ті-андрадит, які є високотитанистими й висококальцієвими мінералами. Крім того, у цих породах С. Цимбал з колегами (1997) виявили також ільменіт і рутил. Можлива наявність первинного меліліту, який частково або цілком заміщений хуанітом.

Титанисті мінерали є концентраторами Nb (до 0,4 %) і REE (перовськіт), хоча вміст цих елементів у породах, як і титану, досить низький. Усі описані вище мінерали характерні для гіпабісальних інтрузій лужно-ультраосновних порід.

Висновки

1. Уперше в Україні виявлено високотитанистий (10,46 % TiO_2) андрадит (Ті-андрадит) та наведено мікрозондові аналізи перовськіту, Ті-андрадиту й хуаніту з лужно-ультраосновних порід північно-західної частини УЩ.

2. Наявність високохромистих шпінелідів і хромовмісного піропу в досліджуваних породах свідчить про їхню глибинну природу.

3. Перовськіт, Ті-андрадит і хуаніт (псевдоморфози по меліліту) є характерними (індикаторними) мінералами гіпабісальних інтрузій лужно-ультраосновних порід. Натомість у глибоко еродованих інтрузіях однойменних порід інших регіонів УЩ (Чернігівський масив у Приазов'ї, Проскурівський та Антонівський – на Побужжі) їх не виявлено.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Баран, А. М. (2012). *Геологія сублужних і лужних базит-ультрабазитів Новоград-Волинського блоку (Волинський мегаблок Українського щита)*. Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геол. наук. Київ.
2. Кривдік, С. Г., Возняк, Д. К., Шаригін, В. В., Дубина, О. В. (2012). Мінерали лужних порід України. *Зап. Укр. мінерал. т-ва*, 9, 7–34.

3. Цимбал, С. М., Цимбал, Ю. С., Соболев, В. Б. (2015). Ксенокристи мантійних мінералів із лужно-ультросновних порід Болярківської інтрузії (Волинський мегаблок Українського щита). *Мінерал. журн.*, 37 (4), 5–20.

REFERENCES

1. Baran, A. M. (2012). *Geology of subalkaline and alkaline basite-ultrabasite of the Novohrad-Volynslyi block (Volynskiy megablock of the Ukrainian Shield)*. Dissertation abstract for obtaining the scientific degree of Candidate of Geological Sciences. Kyiv. (in Ukrainian)
2. Kryvdik, S. H., Vozniak, D. K., Sharygin, V. V., & Dubyna, O. V. (2012). Minerals of alkaline rocks of Ukraine. *Proceedings of the Ukrainian Mineralogical Society*, 9, 7–34. (in Ukrainian)
3. Tsymbal, S. M., Tsymbal, Yu. S., & Sobolev, V. B. (2015). Xenocrysts of mantle minerals from alkaline-ultrabasic rocks of the Boliarkivska intrusion (Volynskiy megablock of the Ukrainian Shield). *Mineral. Journal*, 37 (4), 5–20 (in Ukrainian)

*Стаття: надійшла до редакції 17.05.2023
прийнята до друку 12.12.2023*

Stepan Kryvdik¹, Oleksandra Tsymbal²

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142*

¹*kryvdik@ukr.net*

²*tsymbaloleksandra 1@gmail.com*

SOME SUBORDINATE MINERALS OF ALKALINE-ULTRABASIC ROCKS FROM THE NORTH-WESTERN PART OF THE UKRAINIAN SHIELD AND THEIR PETROGENETIC MEANING

Microprobe analyses of perovskite, Ti-andradite and joanite from alkaline-ultrabasic rocks of the Ukrainian Shield north-western part are given for the first time.

Certain peculiarities of the chemistry of minerals were revealed: the content of TiO₂ reaches 10.5 % in Ti-andradite, and an increased content of Cr₂O₃ (1.3–1.5 %) was recorded in juanite, which is characteristic of other minerals of these rocks (pyroxenes, including Cr-diopside, amphiboles). In addition to the previously described high-chromium (deep) Cr-spinelides, chromium-containing pyrope (2.14–6.33 % Cr₂O₃) was found, which indicates the deep (mantle) nature of the investigated rocks.

Perovskite, Ti-andradite and juanite (pseudomorphoses of melilite) are characteristic (indicator) minerals of alkaline-ultrabasic hypabyssal intrusions of the Ukrainian Shield north-western part. On the other hand, they were not found in the deeply eroded intrusions of the same rocks in the other regions of the Shield (Chernihivka massif in the Azov region, Proskurivka and Antonivka ones – in the Pivdennyi Buh basin).

Key words: alkaline-ultrabasic rocks, perovskite, Ti-andradite, chromium-containing pyrope, juanite, Ukrainian Shield.