

УДК 549.5:552.331(477.63)

ВИСОКОМАНГАНОВИЙ І ВИСОКОТИТАНИСТИЙ МАГНЕТИТ ІЗ МАЛІНЬЇТІВ ПОКРОВО-КИРИЇВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

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

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

²Інститут геології та мінералогії імені В. С. Соболева СВ РАН,
просп. акад. Коптюга, 3, 630090 м. Новосибірськ, РФ

³Новосибірський державний університет,
вул. Пирогова, 1, 630090 м. Новосибірськ, РФ
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

Маліньїти Покрово-Кириївського масиву (Приазовський мегаблок Українського щита) містять низку мінералів специфічного складу. Досить незвичним за хімізмом є магнетит, якому притаманний високий вміст MnO і TiO₂, підвищений – V₂O₃ та дуже низький – MgO, Al₂O₃ та Cr₂O₃. Між TiO₂ та MnO визначено чітку позитивну кореляцію, а між цими оксидами й FeO* – негативну за відсутності кореляції з V₂O₃. Магнетит містить включення нефеліну та Sr-фтороапатиту, асоціює з мінералами серії MnTiO₃–FeTiO₃. Магнетит подібного хімічного складу досліджено в Україні вперше. Виявлені особливості хімізму магнетиту і наявний парагенезис мінералів (калішпат, нефелін, егірин-салітовий піроксен, лужні амфіболи) властиві лужним магматичним породам. Магнетит також зафіксовано в ксеноліті з маліньїтів, який містить флогопіт і Mg-рихтерит. Він відрізняється за хімізмом від магнетиту з маліньїтів підвищеним вмістом Cr₂O₃. Проаналізовано дуже рідкісні в маліньїтах мінерали серії ільменіт–пірофаніт FeTiO₃–MnTiO₃, наявні як включення в гетценіті. Їм притаманний підвищений вміст Nb і низький – Zr.

Зроблено висновок, що магнетит є сингенетичним і високотемпературним мінералом маліньїтів, який утворився на магматичному етапі кристалізації породи. Високий вміст Ti в ньому зумовлений високою температурою кристалізації, а Mn – лужним складом розплаву.

Ключові слова: магнетит, MnO, TiO₂, серія ільменіт–пірофаніт, маліньїт, лужний розплав, Покрово-Кириївський масив, Приазов'я, Український щит.

Покрово-Кириївський масив розташований на північно-східній окраїні Приазовського мегаблока Українського щита, у зоні його зчленування зі складчастою структурою Донбасу. Маліньїти є однією з лужних складових цього масиву. Вони містять низку мінералів специфічного складу: збагачений Zr та Nb гетценіт, низькоглиноземисті з високим вмістом Ti слюди, залізовмісний нефе-

лін, Са-На-амфіболи з високим вмістом К, Sr-фторапатит (флюоркафіт?), брито-літ, рідкісноземельні ніоботитанати, REE-Sr-карбонати, катаплеїт та ін.

Досить незвичним за хімізмом виявився магнетит із маліньїтів – головний рудний оксид у них. Згідно з нашими даними [4], в одному дрібному зерні магнетиту з маліньїту мікрозондовим аналізом визначено високий вміст MnO (6,6 мас. %) і TiO₂ (18,9 мас. %). Магнетит з іншого взірця маліньїту містить ще більше MnO (9,4 мас. %) за такого ж високого вмісту TiO₂ (17,7 мас. %). Розподіл MnO і TiO₂ у магнетиті вкрай нерівномірний.

Наша мета – викласти й проаналізувати результати детального дослідження хімічного складу такого магнетиту, а також мінералів серії льменіт–пірофаніт, досить рідкісних у маліньїтах.

Мікрозондові аналізи мінералів виконано за допомогою сканувального електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), в ІГМ СВ РАН, аналітик В. Шаригін. Отримано зображення в зворотно-розсіяних електронах (BSE) та карти розподілу елементів для мінеральних асоціацій, виконано кількісний аналіз мінералів. Умови аналізу з використанням енерго-дисперсійного спектрометра (EDS-метод): прискорювальна напруга – 20 кВ, струм електронного пучка – 1,5 нА, час набору спектрів – 20 с. Як взірці порівняння для більшості елементів використовували прості хімічні сполуки й метали: SiO₂ (Si, O), Al₂O₃ (Al), діопсид (Mg, Ca), альбіт (Na), ортоклаз (K), Ca₂P₂O₇ (P), BaF₂ (Ba, F), пірит (S), CsRe₂Cl₆ (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn та ін. Для кількісної оптимізації (нормування на струм зонда та калібрування спектрометра за енергією) використовували металевий кобальт.

Магнетит із ксеноліту в маліньїтах досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (“JEOL”, Японія) в ІГМР імені М. П. Семененка НАН України, аналітик О. Вишневський (нормування до 100 %).

Морфологія та особливості хімізму магнетиту. Магнетит у маліньїтах трапляється зрідка і головно у вигляді мікроскопічних включень у породоутворювальних мінералах. Проте трапляються порівняно великі (> 200 мкм) ідіоморфні або субідіоморфні кристалики (рис. 1, а), у яких можуть бути дрібні або мікроскопічні включення інших мінералів – нефеліну, Sr-фторапатиту, титаніту. Наявність таких включень може свідчити про формування магнетиту на головному (магматичному) етапі становлення маліньїтів.

Цікавими є взаємовідношення магнетиту й титаніту: в одному випадку простежено видовжене полігональне включення магнетиту в титаніті (див. рис. 1, б), і в цьому разі магнетит набуває форми негативного кристала – його грані паралельні до граней титаніту, проте частіше наявні дрібні включення титаніту в магнетиті (див. рис. 1, в), причому титаніт за формою, імовірно, подібний до вмісного магнетиту. Очевидно, є дві генерації обох мінералів у маліньїтах, або ж ці мінерали кристалізувалися одночасно з включеннями один в одному.

Набагато більше магнетиту в ксеноліті з маліньїтів*, у якому він ксеноморфно розташований серед лусочок флогопіту й табличок Mg-рихтериту у вигляді

*Детальний мінералого-петрографічний опис ксеноліту див. у нашій праці [4].

звивистих зерен неправильної форми. Ми проаналізували цей магнетит і виявили, що за хімізмом він відрізняється від мінералу з основної маси маліньїту.

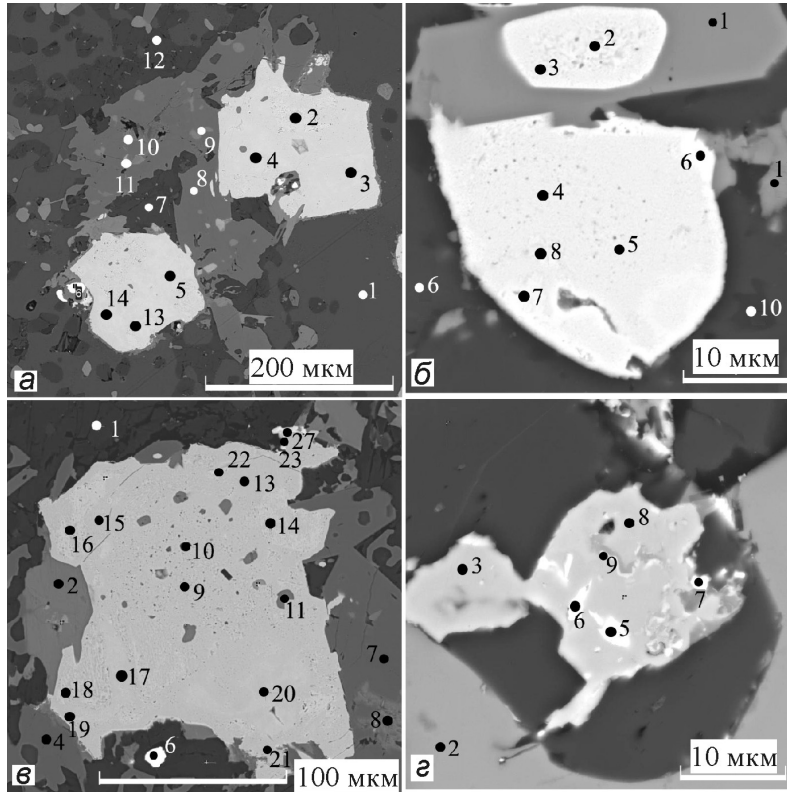


Рис. 1. Магнетит із маліньїтів (зображення у відбитих електронах):

а – два кристала магнетиту (точки 2–5, 13, 14) в оточенні силікатної основної маси маліньїту (8 – егірін, 7, 12 – нефелін, 1 – калішпат) і дрібних вкраплень Sr-фторопатиту (11) і титаніту (9, 10); *б* – два більших зерна магнетиту (2–5, 7, 8), одне з яких є у вигляді включення в центральній частині видовженого кристала титаніту (1); навколишні силікатні мінерали – вишневіт (9), натроліт (10) і біотит (11), на краю більшого зерна магнетиту облямівка ZnS (6); *в* – велике зерно магнетиту (9, 13–22) з мікроскопічними включеннями нефеліну (10), титаніту (11) і Sr-фторопатиту (13), основна маса породи складена з нефеліну (1), калішпату, аніту (2, 8), егірину (4, 7), сфалериту (6); на верхньому краї зерна магнетиту (праворуч) – мікроскопічні світлі зерна циркону (23, 27); *г* – пірофаніт-нефелінове міаролоподібне включення в гетценіті (сірий), наявні також нефелін (2), пірофаніт (3, 8), ніобати (5–7) та ільменіт (9).

Хімічний склад магнетиту наведено в табл. 1, точки вимірювання – на рис. 1. Головні особливості хімізму мінералу такі: високий вміст MnO (до 9,4 мас. %) і TiO₂ (до 17,7 мас. %) та дуже низький (прилад не фіксує) – MgO і Al₂O₃. Крім того, в усіх проаналізованих точках визначено підвищений вміст V₂O₅ – 0,3–1,8 мас. %. В одному аналізі зафіксовано низький вміст ZnO (1,7 мас. %), що може бути пов'язано з твердим розчином цинкової шпінелі (ганіту або франклініту ZnFe₂O₄) у магнетиті.

Таблиця 1

Результати мікрозондового аналізу магнетиту з маліньїтів

Компоненти	Номер аналізу / номер точки на рис. 1, а-в								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
FeO _{зар}	83,01	74,86	74,30	73,80	90,01	90,50	80,40	82,96	95,07
MnO	3,63	6,41	8,05	8,42	2,58	0,48	4,67	4,54	0,98
TiO ₂	11,07	16,63	16,41	16,21	6,04	1,42	13,50	11,51	2,60
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V ₂ O ₃	1,56	1,36	1,24	1,31	1,10	0,84	0,61	0,71	0,69
ZnO	0,73	0,74	0	0	0	0	0,61	0	0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0,26	0,28	0	0,22	0,29	0,27
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	0	0	0	0	0	1,06	0	0	0,41
CaO	0	0	0	0	0	0,61	0	0	0
Інші	0	0	0	0	0	5,07	0	0	0
Сума	100,01	100,00	99,99	100,00	100,00	99,99	100,01	100,01	100,01
Мінали, мол. %									
Fe ₂ O _{3calc}	47,03	36,24	36,97	37,53	55,66	60,45	43,28	46,86	63,32
FeO _{calc}	36,76	38,92	37,62	36,83	33,38	26,94	38,20	37,12	32,59
Fe ₃ O ₄	54,20	30,40	28,40	27,50	73,50	93,00	45,20	53,00	88,30
Fe ₂ TiO ₄	30,20	4,58	45,10	44,10	16,40	4,20	36,90	31,50	7,10
FeCrO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnFe ₂ O ₄	11,20	19,90	24,80	25,90	7,90	1,50	14,30	13,90	3,00
FeV ₂ O ₄	2,20	1,80	1,70	1,90	1,60	1,20	0,90	1,00	1,00
FeAl ₂ O ₄	0	0	0	0,60	0,60	0	0,50	0,60	0,60
ZnFe ₂ O ₄	2,10	2,10	0	0	0	0	1,60	0	0

Проте можливо, що під час мікрозондового аналізу було захоплено мікроскопічні включення сфалериту, який нерідко трапляється в маліньїтах, а в одному випадку навіть простежено його виділення по краю зерна магнетиту (див. рис. 1, б). У магнетиті з маліньїтів дуже низький вміст хрому, не фіксований під час мікрозондових досліджень (за винятком одного аналізу – 2,9 мас. % Cr₂O₃). Водночас у магнетиті з ксеноліту у двох випадках визначено 4,0 і 0,5 мас. % Cr₂O₃, чим він відрізняється від типового магнетиту з маліньїтів. Також у мінералі з ксеноліту є низький вміст V₂O₃ (нижчий від чутливості приладу), у невеликій кількості – MgO і CaO (до 0,3 та 0,4 мас. %, відповідно). Тільки в одній точці в магнетиті з маліньїтів визначено високий вміст CaO – 0,6 мас. %. Це можна було б пояснити захопленням цього елемента з сусідніх мінералів, однак у нашому випадку (див. рис. 1, б, точка б) кальцієвих мінералів нема.

Отже, мікрозондові дослідження дали змогу виявити такі не зовсім властиві магнетиту з маліньїтів особливості хімізму:

1) одночасно високий вміст TiO₂ та MnO, між якими є чітка позитивна кореляція (рис. 2, а), а їхня кореляція з залізом негативна (див. рис. 2, б) за відсутності кореляції з ванадієм (див. рис. 2, в);

2) дуже неоднорідний розподіл зазначених оксидів у межах одного зерна, практично незалежно від позиції точки аналізу – центральна чи крайова частина зерна (див. табл. 1).

Продовження табл. 1

Компоненти	Номер аналізу / номер точки на рис. 1, а-в								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	5	14	13	9	13	14	15	16	17
FeO _{зар}	84,72	92,72	94,24	74,07	72,87	96,18	72,19	95,55	73,52
MnO	3,96	1,57	1,49	7,80	8,25	0,70	9,29	0,83	9,07
TiO ₂	10,34	4,28	3,57	17,26	17,36	1,92	17,70	1,98	16,51
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V ₂ O ₃	0,42	0,47	0,70	0,86	1,05	0,96	0,83	0,57	0,90
ZnO	0	0	0	0	0,48	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0,24	0	0,26	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	0,56	0,95	0	0	0	0	0	0,81	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Інші	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Сума	99,99	99,99	100,00	100,0	100,01	100,00	100,01	100,01	100,00
Мінали, мол. %									
Fe ₂ O _{3calc}	49,27	60,45	62,20	36,01	36,09	64,44	35,62	64,76	37,77
FeO _{calc}	36,28	38,24	32,95	39,50	38,63	32,23	38,27	32,08	37,48
Fe ₃ O ₄	58,90	82,70	85,10	26,90	23,80	90,80	21,40	90,80	25,40
Fe ₂ TiO ₄	28,30	11,80	9,60	47,60	47,60	5,30	48,60	5,13	45,30
FeCrO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnFe ₂ O ₄	12,20	4,90	4,60	24,30	25,60	2,10	28,80	2,50	28,00
FeV ₂ O ₄	0,60	0,70	0,60	1,20	1,60	1,40	1,20	0,80	1,40
FeAl ₂ O ₄	0	0	0	0	0	0,50	0	0,60	0
ZnFe ₂ O ₄	0	0	0	0	1,30	0	0	0	0

Вірогідно, це зумовлено розпадом твердих розчинів у магнетиті, у якому можуть бути мікроскопічні, не виявлені під час звичайного сканування фази Ті-Мп-складу в суттєво магнетитовій матриці. Можливо, Ті-Мп-фаза має склад пірофаніту MnTiO₃ або оксидів серії FeTiO₃-MnTiO₃, які трапляються як окремі мінерали в малінїтах.

Для з'ясування цього питання треба виконати додаткові дослідження за умов значно більшого збільшення (наші дослідження виконані за збільшення від 215 до 2 700 разів).

Мінерали серії ільменіт FeTiO₃-пірофаніт MnTiO₃ у малінїтах дуже рідкісні, розмір найбільших зерен – 20 мкм. Під час мікрозондових досліджень їх виявили як включення разом з іншими мінералами – нефеліном пізньої генерації та стронціанітом – у гетценіті (див. рис. 1, з). Частіше трапляються манганові члени серії, причому в пірофаніті виявлено ділянки Мп-ільменіту, а власне пірофаніт містить значну домішку FeTiO₃ (табл. 2).

Мінералам серії пірофаніт-ільменіт притаманний підвищений вміст ніобію (Nb₂O₅ – до 2,3 мас. %) і низький – цинку (до 0,5 % ZnO). Інших можливих ізоморфних домішок (наприклад, Mg) не виявлено. В одному зерні пірофаніту відшукали мікроскопічні фази ніобату, близького за складом до оксипрохлору. У двох із п'яти мікрозондових аналізів виявлено надлишок TiO₂ (у табл. 2 обчислено як рутиловий мінал) або Fe₂O₃ (гематитовий мінал). Можливо, що серед титанатів є “лейкоксенові” фази (псевдобрукіт, псевдорутил або Nb-рутил).

Закінчення табл. 1

Компоненти	Номер аналізу / номер точки на рис. 1, а-в									
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
	18	19	20	21	22					
FeO _{зар}	86,16	72,93	95,00	73,61	96,65	67,73	72,85	93,59	83,26	86,47
MnO	4,36	9,42	0,70	9,29	0,65	7,51	8,71	0	1,21	0,00
TiO ₂	8,42	16,84	1,92	16,10	2,28	13,40	16,34	1,10	14,04	8,74
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	2,92	0	0	0,49	4,04
V ₂ O ₃	1,06	0,81	0,26	1,00	0,42	0,66	1,82	0	0	0
ZnO	0	0	0	0	0	1,69	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	0	0	0,48	0	0	2,82	0,27	1,91	0,20	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0,29	0
SiO ₂	0	0	1,64	0	0	2,30	0	1,85	0,09	0,17
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0,43	0,08
Інші	0	0	0	0	0	0,82	0	1,53	0	0,50
Сума	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0	99,85	99,99	99,99	100,0	100,0
Мінали, мол. %										
Fe ₂ O _{3calc}	53,35	37,13	63,65	38,10	65,56	37,05	36,89	63,24	42,96	
FeO _{calc}	34,96	37,26	31,72	36,33	33,02	33,02	37,70	30,36	38,70	
Fe ₃ O ₄	62,10	23,70	91,10	25,70	91,30	25,80	25,00	96,80	56,50	68,30
Fe ₂ TiO ₄	23,00	46,20	5,40	44,10	6,10	39,10	44,80	3,20	37,70	25,50
FeCrO ₄	0	0	0	0	0	4,40	0	0	0,60	6,20
MnFe ₂ O ₄	13,30	29,00	2,10	28,80	2,00	24,80	27,00	0	3,60	0
FeV ₂ O ₄	1,60	1,10	0,40	1,50	0,60	1,10	2,60	0	0	0
FeAl ₂ O ₄	0	0	1,10	0	0	0	0,60	0	0	0
ZnFe ₂ O ₄	0	0	0	0	0	4,80	0	0	0	0

Примітки: 1, 2 – ідіоморфне полігональне зерно магнетиту розміром ~ 15 мкм – включення в центральній частині призматичного кристала титаніту (див. рис. 1, б); 3–6 – більше (~ 30 мкм) субідіоморфне зерно магнетиту в основній масі маліньїту в оточенні цеолітів і фельдшпатоїдів (див. рис. 1, б); 7–12: два зерна магнетиту розміром 150–200 мкм в основній масі породи (див. рис. 1, а); 7–9 – точки аналізів у більшому зерні, 8 – 12 – у меншому; 13–23 – велике (150–200 мкм) зерно магнетиту з мікроскопічними включеннями нефеліну, титаніту, Sr-фторапатиту (флюоркафіту) в основній масі породи (див. рис. 1, в); 24 – мікроскопічне зерно магнетиту в основній масі породи; 25 – дрібне включення магнетиту в гетценіті; 26 – мікроскопічне зерно магнетиту в нефеліні, який утворює зрощення з гетценітом і оточений ним; 27, 28 – магнетит із ксеноліту в маліньїті. В аналізі 27 обчислено також мінали MgFe₂O₄ та MgAl₂O₄ (сумарно – 1,60 %). Значення Fe₂O₃ та FeO обчислено. Аналізи 1–26 виконав на мікрозонді Camebax аналітик В. Шаригін (ІГМ СВ РАН, м. Новосибірськ); аналізи 27, 28 виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (“JEOL”, Японія), в ІГМР імені М. П. Семененка НАН України (м. Київ), аналітик О. Вишневський.

В одному випадку в гетценіті зафіксовано мікроскопічне включення недіагностованого оксиду Ва, Mn і Ti (див. аналіз 7 у табл. 2). Загалом досліджувані мінерали серії FeTiO₃–MnTiO₃ та інші титанати мають такі характерні для лужних порід особливості складу, як високий вміст Mn і Nb, хоча вміст Zn низький.

Отже, паралельне збільшення вмісту Ti й Mn у магнетиті, на перший погляд, є дещо незвичним.

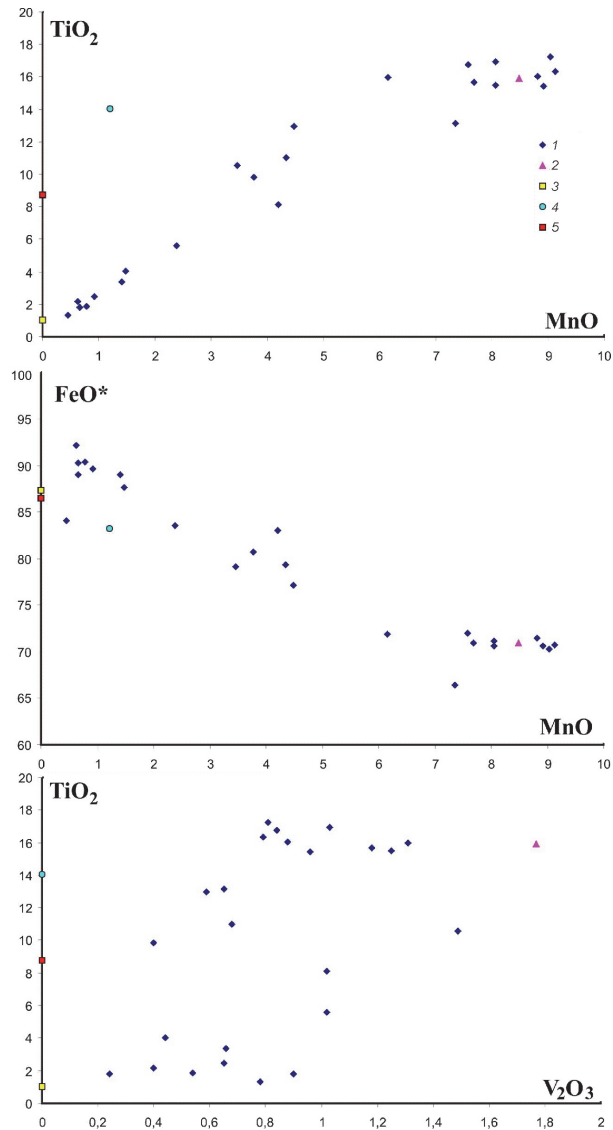


Рис. 2. Особливості хімічного складу магнетиту з маліньїтів, мас. %:
1 – точки 1–24 (див. рис 1); 2 – точка 25; 3 – точка 26; 4 – точка 27; 5 – точка 28.

Загалом вважають, що збільшення вмісту титану свідчить про підвищення температури мінералоутворення (відомий геотермометр Бадінгтона–Ліндслі), тоді як роль мангану не зовсім зрозуміла (імовірно, він є індикатором нижчої температури). Проте, як відомо з літератури та результатів наших попередніх досліджень [2, 6], підвищений та високий вміст Mn і Zn у породоутворювальних та акцесорних мінералах є характерною ознакою багатьох лужних порід (так званий Zn - Mn -тренд еволюції).

Таблиця 2

Результати мікрозондового аналізу мінералів серії $MnTiO_3-FeTiO_3$, мас. %

Компоненти	Номер аналізу / номер точки на рис. 1, з						
	1	2	3	4	5	6	7
				3	4	9	
TiO ₂	51,60	52,01	55,92	51,91	52,88	41,08	31,95
FeO _{заг}	16,08	15,14	38,66	10,75	12,12	40,69	3,76
MnO	29,94	30,43	3,11	35,84	33,10	16,84	24,23
ZnO	0	0,41	0	0,47	0,47	0	Не визн.
Nb ₂ O ₅	0,47	1,11	2,30	1,04	1,08	1,02	1,08
ZrO ₂	0	0	0	0	0,35	0,41	2,04
CaO	0,38	0,48	0	0	0	0	12,94
Al ₂ O ₃	1,03	0,22	0	0	0	0	0,49
SiO ₂	0,54	0,19	0	0	0	0	4,67
BaO	Не визн.	Не визн.	0	0	0	0	13,61
Сума	100,04	99,99	100,00	100,00	99,99	100,04	100,00
Мінали, мол. %							
MnTiO ₃	65,0	65,8	6,2	76,7	70,5	35,8	
FeTiO ₃	34,4	32,2	76,8	19,8	25,5	40,6	
ZnTiO ₃	0	0,7	0	0,9	0,9	40,6	
Fe ₂ O ₃	0	0	0	1,4	0	22,4	
TiO ₂	0	0	14,4	0	1,9	0	
TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	0,6	1,2	2,5	1,2	1,2	1,2	

П р и м і т к и: 1 – мікроскопічне включення пірофаніту в егірині; 2 – мікроскопічне включення пірофаніту в асоціації зі стронціанітом у гетценіті; 3 – мікроскопічне включення ільменіту в нефеліні, яким складене порівняно велике виділення, паралельне до видовження кристала гетценіту; 4, 5 – нефелін-пірофанітове включення (розмір більшого пірофанітового зерна ~ 20 мкм) в іншому зерні гетценіту (див. рис. 1, з), у пірофаніті є безформні включення ніобату типу пірохлору, пірофаніт ділянками переходить у Mn-ільменіт(?) (див. ан. б); 6 – ділянка Mn-ільменітового складу в пірофаніті; 7 – Ba-Mn-Ti-оксид – мікроскопічне включення в зерні гетценіту; у суму оксидів входять також 2,30 мас. % F, 1,69 – Na₂O, 0,50 – K₂O, 0,74 мас. % – SrO (домішки F, Na, K і Ca зумовлені, вірогідно, захопленням пучком мікрозонда навколишнього гетценіту). Аналізи виконано на сканувальному електронному мікроскопі MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) в ІГМ СВ РАН (м. Новосибірськ), аналітик В. Шаригін.

Наприклад, високий вміст Mn і Zn притаманний магнетиту (до 4,0 мас. % MnO) і навіть амфіболу (до 7 мас. % MnO) з дайкових егіринових мікрофойїтів балки Тунікова (Октябрський масив) [2, 6]. Високий вміст Mn у магнетиті з маріуполітів відомий ще з часів Й. Морозевича. Дослідження останніх років [3] засвідчили, що в магнетиті з маріуполіту наявні ексклюзійні вrostки мінералів серії $MnTiO_3-FeTiO_3$, які, вірогідно, є і в досліджуваних зернах магнетиту, зважаючи на високий вміст TiO₂ і MnO та їхній нерівномірний розподіл.

Проте в наведених у табл. 1 серед обчислених міналів ми пропонуємо такі ізоструктурні мінали, як Fe₂TiO₄ та MnFe₂O₄ (ульвошпінель). Як відомо, ільменіт FeTiO₃ та, вочевидь, пірофаніт MnTiO₃ не є ізоструктурними з магнетитовою (шпінелевою) фазою і формуються в процесі субсольвусних перетворень з частковим окисненням заліза.

Специфічний хімізм магнетиту можна чітко простежити, якщо порівняти його зі складом мінералу з інших (нелужних) порід Покрово-Кириївського масиву. Наприклад, проаналізований мікрозондом магнетит із двох сублужних дайкових порід також має високий вміст титану (15,5–18,4 мас. % TiO_2), проте MnO у ньому прилад не фіксує взагалі, або ж його вміст не перевищує 0,4 мас. %; такий же низький вміст Al_2O_3 і MgO . Тобто, тільки в лужних породах (досліджуваних маліньїтах) магнетит містить манган у високій концентрації з одночасно високим вмістом титану.

Викладені матеріали дають змогу зробити такі висновки. У маліньїтах Покрово-Кириївського масиву виявлено магнетит специфічного хімічного складу – з високим вмістом MnO і TiO_2 та підвищеним – V_2O_5 , а вміст Al_2O_3 , MgO і Cr_2O_3 нижчий від чутливості приладу. Магнетит асоціює з мінералами серії $MnTiO_3$ – $FeTiO_3$. Такий характер хімізму магнетиту зумовлений високою температурою його кристалізації та високою лужністю магматичного розплаву. Магнетит зазначеного складу в Україні досліджено вперше.

Зазначимо, що титаномангнетит наявний в інших породах Покрово-Кириївського масиву, і він має такий же високий вміст TiO_2 . Проте найцікавішою особливістю хімізму магнетиту з маліньїтів є одночасний високий вміст TiO_2 (до 17 мас. %) і MnO (до 9 мас. %) . Наскільки нам відомо, в Україні такого магнетиту поки не виявлено. У мінералі з маріуполітів і дайкових мікрофойїтів Октябрського масиву мікрозондовим та хімічним аналізом зафіксовано вміст MnO в межах 2–4 мас. % [1, 5]. Крім того, у магнетиті з маріуполітів наявні ексолуційні вrostки мінералів групи $MnTiO_3$ – $FeTiO_3$. Мікрозондові дослідження засвідчили, що розподіл MnO і TiO_2 у різних точках зерен магнетиту з маліньїтів неоднорідний, та навіть за умов великого збільшення видимих структур розпаду не зафіксовано. Імовірно, циботаксиси Fe_2TiO_4 – Mn_2TiO_4 мають розмазані контури з магнетитовою (шпінелевою) матрицею, що можна виявити в процесі спеціальних досліджень.

Отже, магнетит у маліньїтах є сингенетичним і високотемпературним мінералом, який утворився на магматичному етапі кристалізації породи. Виявлені особливості хімізму магнетиту і наявний парагенезис мінералів (калішпат, нефелін, егірін-салітовий піроксен, лужні амфіболи) притаманні лужних магматичним породам.

Можна також припустити, що маліньїти кристалізувалися швидко за гіпабісальних умов, за яких не відбулося окиснення ульвошпінелевого компонента і формування окремих ламелей $FeTiO_3$ – $MnTiO_3$ у магнетитовій матриці. У Покрово-Кириївському масиві наявні крипто- і тонкозернисті породи (так звані фонолітоїдні), які за хімічним складом подібні або аналогічні до маліньїтів. Можливо, ці породи є ефузивними аналогами маліньїтів. Як відомо, розплави лужних порід кристалізуються дуже добре навіть на поверхні землі в лавових потоках.

Робота виконана за підтримки спільного наукового проекту НАН України і СВ РАН “Лужні метасоматити Приазов’я і Прибайкалля та їхня рудоносність”, договір № 07-06-12. Автори вдячні старшому науковому співробітнику ІГМР імені М. П. Семененка НАН України О. Вишневу за допомогу в аналітичному дослідженні магнетиту з ксеноліту маліньїтів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Базит-гипербазитовый магматизм и минерагения Восточно-Европейской платформы / [Под ред. В. И. Гоншаковой]. – М. : Недра, 1973. – 296 с.
2. Еволюція хімізму фемічних мінералів в Олександрівському масиві лужних порід (Приазов'я, Україна) / С. Г. Кривдік, В. В. Шаригін, Ю. А. Амашукелі, О. В. Дубина // Мінерал. журн. – 2014. – № 4. – С. 5–19.
3. Кристали магнетиту з лейкократового маріуполіту Приазов'я / Д. К. Возняк, С. Г. Кривдік, Г. О. Кульчицька, О. А. Вишневський // Геол.-мінерал. вісн. – 2015. – № 1 (33). – С. 5–13.
4. Мінералого-петрологічні особливості малінїтів Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) / С. Г. Кривдік, В. О. Гаценко, Є. С. Луньов [та ін.] // Мінерал. журн. – 2016. – № 2. – С. 52–71.
5. Фанерозойский магматизм восточного Приазовья Украинского щита и связанные с ним полезные ископаемые (петрология, геохимия и рудоносность) / [Е. М. Шеремет, С. Г. Кривдик, Н. А. Козар и др.]. – Киев : ЦП “Компринт”, 2015. – 318 с.
6. Zr-Mn-тренд еволюції фемічних мінералів лужних порід України / С. Кривдік, В. Шаригін, Ю. Амашукелі, О. Дубина // Мінералогія: сьогодення і майбуття : 8 наук. читання імені акад. Євгена Лазаренка : матеріали. – Львів, 2014. – С. 88–90.

*Стаття: надійшла до редакції 10.08.2016
прийнята до друку 02.11.2016*

**Mn-Ti-RICH MAGNETITE FROM MALIGNITES
OF POKROVO-KYRYIVSKYI MASSIF
(AZOV SEA REGION, UKRAINIAN SHIELD)**

S. Kryvdik¹, V. Sharygin^{2,3}, V. Hatsenko¹, Ye. Lunyov¹

¹*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of NASU,*

34, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv, Ukraine

E-mail: kryvdik@ukr.net; vera.gatsenko@ukr.net; lunyv_00@ukr.net.

²*V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB of RAS,*

3, Acad. Koptuyug Av., 630090 Novosibirsk, Russia

³*Novosibirsk State University,*

1, Pirogova St., 630090 Novosibirsk, Russia

E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

Malignites are the one of alkaline components of Pokrovo-Kyryivskiy massif, located at the junction of Pryazovskiy megablock of the Ukrainian shield and the folded structure of the Donbas. Rocks contain several minerals of specific composition: Zr- and Nb-rich götzenite, low-aluminiferous micas with a high content of Ti, Fe-containing

nepheline, Ca-Na-amphiboles with high content of K, Sr-fluorapatite, britholite, rare earth niobate-titanates, REE-Sr-carbonates, catapleite etc.

Magnetite from malignites has quite unusual chemistry. It is a rare mineral, and usually presents in the form of microscopic inclusions in rock-forming minerals. However, the case is relatively large ($> 200 \mu\text{m}$) idiomorphic or subidiomorphic magnetite crystals, which contain small or microscopic inclusions of other minerals – nepheline, Sr-fluorapatite, titanite. The presence of such inclusions indicates the emergence of magnetite on the main (magmatic) stage of malignites formation. Much more magnetite is in the xenolith from malignites, where it is in the form of twisting irregularly shaped grains among the scales of phlogopite and tabular grains of Mg-richterite.

The studied magnetite is characterized by a high content of MnO and TiO_2 , higher – V_2O_5 and very low – MgO, Al_2O_3 and Cr_2O_3 . Clear positive correlation between TiO_2 and MnO has been determined, and negative – between these oxides and FeO^* with no correlation with V_2O_5 . Magnetite contains inclusions of nepheline and Sr-fluorapatite, associates with minerals of the series MnTiO_3 – FeTiO_3 . Magnetite of such chemical composition has been investigated in Ukraine for the first time.

Magnetite from xenolith in malignites is characterized by high contents of Cr_2O_3 .

We also have analyzed very rare in malignites minerals of series ilmenite FeTiO_3 –pyrophanite MnTiO_3 that occur as inclusions in götzenite. They have high content of Nb_2O_5 (up to 2.3 wt. %) and low – ZnO (0.5 wt. %).

It is concluded that the magnetite in malignites is syngenetic and high-temperature mineral that has been formed at the magmatic stage of rock crystallization. Discovered peculiarities of magnetite chemistry and the paragenesis of minerals (K-feldspar, nepheline, aegirine-salite pyroxene, alkali amphibole) are characteristic for alkaline igneous rocks.

We can also assume that malignites have been crystallized quickly in hypabyssal conditions, in which oxidation of ulvospinel component and formation of separate lamellae of FeTiO_3 – MnTiO_3 in magnetite matrix did not happen. It is known that there are crypto- and fine-grained rocks (the so-called phonolitoid) in Pokrovo-Kyryivskiy massif, which chemical composition is similar to malignites or is the same. Perhaps these rocks are the effusive analogues of malignites. As you know, the melts of alkaline rocks are crystallized very well even on the Earth's surface in lava flows.

Key words: magnetite, MnO, TiO_2 , series of ilmenite–pyrophanite, malignite, alkaline melt, Pokrovo-Kyryivskiy massif, Azov region, Ukrainian shield.