

УДК 552.33+549.634+549.623.5

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ПРИАЗОВЬЯ: ОКТЯБРЬСКИЙ МАССИВ

Шарыгин В. В.

(Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия)

*У агпаїтових фонолітах Октябрстко масиву виявлено мінерали, раніше невідомі для Приазовського регіону: Zn-куплетський, нібоккуплетський, циркофіліт, хендріксит, Накатаплеїт, серандит, кріоліт, церит-(Ce), мінерал ряду флогоніт-тайніоліт, торіаніт і торит.*

*Minerals previously unknown in the Azov region were identified in agpaitic phonolites of the Oktyabrsky massif. There are Zn-kupletskite, niobokupletskite, zircophyllite, hendricksite, Nacatapleite, serandite, cryolite, cerite-(Ce), mineral of the phogopite-tainiolite series, thorianite and thorite.*

Октябрьский щелочной массив (Приазовье, Украина) известен еще с конца XIX века, благодаря работам Й. Морозевича (Morozewicz, 1930 и др.). Массив (площадь  $\approx 40$  км<sup>2</sup>, возраст – 1,8 млрд. лет) в основном сложен щелочными сиенитами и фойяитами, подчиненное распространение имеют мариуполиты, габбро и их дифференциаты (перидотиты, пироксениты, оливиниты), а также дайковые агпаитовые породы (эгириновые фойяиты и фонолиты), которые залегают преимущественно за пределами массива среди вмещающих гранитоидов (Кривдик, Ткачук, 1988, 1990). Именно благодаря работам Й. Морозевича по мариуполитам появилось понятие «нефелин Морозевича»  $Ne_{75}Ks_{25}$  для щелочных пород. Согласно данным из интернета ([www.mindat.org/loc-](http://www.mindat.org/loc-)

2617.html) в пределах Октябрьского массива обнаружено 28 минералов, однако в этот список не включены сульфиды, цеолиты и минералы группы канкринита. Впервые в мире на этом массиве были описаны три новых минеральных вида группы клиноамфиболов (тарамит, ферритарамит, ферримагнезиотарамит, название от балки Вали-Тарама), а также два минерала, ныне дискредитированные или неутвержденные ММА: аурбачит (возможно, продукт замещения циркона) и бекелит  $(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$  (вероятно, церит-(Ce)). Недавно в щелочных метасоматитах массива был обнаружен перротит  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Ba}, \text{K})(\text{Mn}, \text{Fe})_4(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_3$  - вторая находка в мире (Пеков и др., 1999). Следует отметить, что щелочные метасоматиты и агпайтовые породы массива характеризуются более высокой минералогической продуктивностью, чем породы миаскитового ряда.

Данная работа посвящена минералогии агпайтовых дайковых пород, в которых благодаря использованию современных приборов (сканирующий микроскоп, микрозонд, ионный зонд) удалось выявить большое количество новых минеральных фаз для Октябрьского массива и, в целом, для Приазовья.

В первую очередь были детально изучены агпайтовые фонолиты, располагающиеся в 4 км севернее массива Октябрьский (балка Каменная, верховье реки Калка). Они содержат редкие фенокристы (до 5 мм) и микрофенокристы (до 1 мм) калишпата, нефелина и Zn-куплетскита на фоне мелкозернистой (размер зерен  $< 0.5$  мм) основной массы, состоящей из лейкократовых минералов (нефелин, калишпат, альбит, содалит), эгирина и флюорита. В качестве второстепенных и аксессуарных фаз в основной массе фонолита были выявлены Zn-куплетскит, Na-катаплеит, серандит, криолит, эвдиалит, хендриксит, церит-(Ce), торианит и другие редкие фазы (Дубина и др., 2008; Шарыгин и др., 2009). В этих мелкозернистых породах также присутствуют фрагменты (до 2 см) порфировых фонолитов. По минеральному составу они принципиально не отличаются от вмещающих пород, различия проявляются лишь по текстурным особенностям. Фрагменты порфировых фонолитов содержат около 50 % фенокристов на фоне более мелкозернистой массы, а в качестве вкрапленников дополнительно присутствуют церит-(Ce), а вместо хендриксита -

слюда, промежуточная по составу между флогопитом и тайниолитом (таблица 1).

Таблица 1

Минералы, выявленные в мелкозернистых (1) и порфировых (2) фonoлитах и в микрофойяитах (3), Октябрьский массив

Минерал	Формула	1	2	3
Эгирин-диопсид	$\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	+	+	+
Нефелин	$(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$	+	+	+
Калишпат	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	+	+	+
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	+	+	+
Содалит	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$	+	+	+
«Вишневит»	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	+	+
Флюорит	$\text{CaF}_2$	+	+	+
Криолит	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	+		
Zn-куплетскит	$\text{K}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe}^{2+})_7(\text{Ti},\text{Nb},\text{Zr})_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_4\text{F}$	+	+	
Ниобокуплетскит	$\text{K}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe}^{2+})_7(\text{Nb},\text{Zr},\text{Ti})_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_4(\text{O},\text{F})$	+	+	
Циркофиллит	$\text{K}_2(\text{Na},\text{Ca})(\text{Mn},\text{Fe}^{2+})_7(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_4\text{F}$	+	+	
Серандит	$\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	+	+	
Аннит	$\text{KFe}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$			+
Флогопит-тайниолит	$\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2 - \text{KLiMg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$		+	
Хендриксит	$\text{K}(\text{Zn},\text{Mn},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$	+		
«Эвдиалит»	$\text{Na}_4(\text{Ca},\text{REE})_2(\text{Mn},\text{Fe}^{2+},\text{Y})(\text{Zr},\text{Nb})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{Cl})_2$	+	+	
Na-катаплеит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+		
Циркон	$\text{ZrSiO}_4$			+
«REE-гётценит»	$(\text{Na},\text{Ca},\text{Y},\text{REE})_{3,5}(\text{Ti},\text{Nb})_{0,5}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F},\text{O})_2$		+	
Церит-(Ce)	$(\text{Ce},\text{Ca})_9\text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH},\text{F})_3$	+	+	
U-Торианит	$(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$	+	+	
Торит	$(\text{Th},\text{U})\text{SiO}_4$	+		
U-REE-пирохлор	$(\text{Na},\text{Ca},\text{U},\text{REE})_2(\text{Nb},\text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$	+	+	+
Фторапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	+	+	
Na-REE-фторапатит	$(\text{Ca},\text{Na},\text{REE})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	+	+	+
Монацит-(Ce)	$(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4$			+
Бритоцит-(Ce)	$(\text{Ce},\text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$			+
Медь	$\text{Cu}$		+	

Данные сканирующей микроскопии и микрозонда. В кавычках - минералы, принадлежность которых к конкретному минеральному виду пока не определена.

Следует отметить, что все выявленные в фonoлитах фило-силикаты (куплетскит, хендриксит, флогопит-тайниолит) содер-

жат цинк в значительных количествах и являются новыми минеральными видами или разновидностями для Октябрьского массива (таблица 2).

Таблица 2  
 Химический состав (мас. %) филлосиликатов из фонолитов  
 Октябрьского массива

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	34.39	34.10	34.14	37.86	37.78	46.59
TiO <sub>2</sub>	8.92	6.33	3.42	0.11	0.24	0.25
ZrO <sub>2</sub>	1.27	3.39	4.63	0.00	0.00	0.00
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.08	5.02	7.65	0.00	0.00	0.00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>SIMS</sub>	0.05	0.07	0.14	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.20	1.32	1.60	10.00	10.15	7.85
FeO	0.22	0.31	0.35	0.61	0.39	0.18
MnO	27.59	27.90	27.90	7.40	7.53	4.22
ZnO	7.67	6.48	6.14	22.62	22.87	5.92
MgO	0.82	0.63	0.60	7.84	7.61	18.17
CaO	0.88	0.48	0.19	0.01	0.06	0.00
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.13	0.19	0.00	0.00	0.00
BaO <sub>SIMS</sub>	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
SrO <sub>SIMS</sub>	0.08	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Na <sub>2</sub> O	2.67	3.51	2.96	0.00	0.00	0.04
K <sub>2</sub> O	5.60	5.27	5.27	8.94	8.79	10.33
Rb <sub>2</sub> O	1.34	1.55	1.89	0.73	0.74	0.37
Cs <sub>2</sub> O <sub>SIMS</sub>	0.07	0.06	0.06	0.01	0.01	0.00
Li <sub>2</sub> O <sub>SIMS</sub>	0.01	0.01	0.01	0.29	0.30	1.26
H <sub>2</sub> O <sub>SIMS</sub>	2.82	2.66	2.65	2.13	2.53	1.12
F	1.10	1.40	1.11	2.23	1.78	5.82
Сумма	100.02	100.63	100.92	100.78	100.79	102.13
O=F <sub>2</sub>	0.46	0.59	0.47	0.94	0.75	2.45
Сумма	99.56	100.01	100.45	99.84	100.04	99.68

Главные компоненты определены на микрозонде, Li, Cs, Ta, Ba, Sr и H<sub>2</sub>O - на ионном зонде (SIMS). 1-3 - центр, середина, край зонального фенокриста Zn-куплетскита, мелкозернистый

фонолит; 4-5 - хендриксит, мелкозернистый фонолит; 6 - слюда ряда флогопит-тайниолит, порфиновый фонолит.

Минералы группы астрофиллита (астрофиллит и куплетскит) были ранее описаны и в некоторых других типах щелочных пород Октябрьского массива (Вальтер и др., 1965; Литвин и др., 1989; Пеков, 2005). Однако в этих фазах цинк не анализировался. Куплетскит и нибокуплетскит с высокими содержаниями ZnO (4-10.3 мас. %) были описаны в агпайтовых щелочных пегматитах массива Сент-Илер, Канада (Piilonen et al., 2000; 2003; 2006), а в агпайтовых микроклин-полилитионит-кварцевых пегматитах массива Дара-и-Пиоз, Таджикистан, был выявлен куплетскит-(Cs) с концентрацией ZnO до 4 мас. % (Пеков, 2005). Октябрьский массив является третьим щелочным комплексом в мире, где обнаружен Zn-содержащий минерал подгруппы куплетскита (6-8 мас. % ZnO). Следует отметить, что Zn-куплетскит из фонолитов Октябрьского массива имеет ярко выраженную зональность. От центра к краю повышаются концентрации Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (от 1.0 до 7.6 мас. %) и ZrO<sub>2</sub> (от 0.7 до 6.6 мас. %), и самые краевые зоны уже соответствуют нибокуплетскиту и циркофиллиту (таблица 2).

Хендриксит, цинковая слюда, был впервые выявлен в Zn-Mn-скарнах месторождения Франклин, Нью-Джерси, США [8,9]. В Интернете ([www.mindat.org/min-1864.html](http://www.mindat.org/min-1864.html)) существует информация о находках хендриксита в Аргентине и в Тасмании (рудный район Зиан), однако эти сведения пока не подтверждены данными по химическому составу. По сути, находка хендриксита (ZnO - 21.5-25.8 мас. %,  $KZn_{1.5}MgMn_{0.5}[AlSi_3O_{10}](OH)_{1.5}F_{0.5}$ , таблица 2) в фонолитах Октябрьского массива является второй в мире и первой в щелочных магматических породах.

В основной массе порфиновых фонолитов выявлена необычная слюда, промежуточная по составу между флогопитом  $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$  и тайниолитом  $KLiMg_2[Si_4O_{10}]F_2$ . Ее усредненный состав соответствует формуле  $KMg_2Zn_{0.375}Mn_{0.25}Li_{0.375}[Al_{0.625}Si_{3.375}O_{10}]F_{1.25}(OH)_{0.75}$  (Таблица 2). Следует отметить, что слюды ряда флогопит-тайниолит иногда встречаются в щелочных породах (Pekov et al., 2003; Armbruster et al., 2007), но разновидность, обогащенная Zn и Mn, выявлена впервые в мире.

Присутствие в фонолитах Октябрьского массива филлосиликатов, содержащих  $^{61}\text{Zn}$  в структуре, является отражением низкой  $f\text{S}_2$ , высокой  $f\text{O}_2$ , высокой щелочности (агпаитности) и флюидонасыщенности среды (Пеков, 2005; Piilonen et al., 2006). В них отсутствуют сульфидная минерализация, большая часть железа концентрируется преимущественно в форме  $\text{Fe}^{3+}$  в эгирине, характерно значимое количество  $^{61}\text{Zn}$ -содержащих силикатов (куплетскит, хендриксит, флогопит-тайниолит), и минералов с  $\text{H}_2\text{O}$  и/или  $\text{F}$  (флюорит, криолит, церит-(Ce), Na-катаплеит, серандит, REE-эвдиалит, Na-REE-фторапатит, U-REE-пирохлор и др.).

Что касается других минеральных фаз, обнаруженных в фонолитах, некоторые из них также впервые описаны для Октябрьского массива. В частности, здесь впервые выявлены Na-катаплеит, серандит, криолит, церит-(Ce), торианит, торит, минерал группы гётценита, Na-REE-фторапатит и самородная медь.

Помимо фонолитов, методом сканирующей микроскопии изучены эгириновые микрофойяиты из даек, расположенных 10 км южнее от Октябрьского массива. Эти породы содержат значительное количество Fe-слюды - аннита, не содержащей Zn. В целом, по остальным пороодообразующим минералам (эгирин, нефелин, альбит, содалит, калишпат, флюорит) они очень похожи на фонолиты. Однако акцессорная минерализация представлена принципиально другим набором фаз (бритолит-(Ce), монацит-(Ce), пирохлор, циркон и др.), что соответствует ассоциациям переходным между миаскитовыми и агпаитовыми породами (Таблица 1). Из новых минеральных фаз выявлен только Ca-Al-Zr-силикат, диагностика которого пока не проведена.

Таким образом, детальное минералогическое исследование агпаитовых пород Октябрьского массива привело к выявлению новых минеральных фаз для Приазовского региона. Не исключено, что дальнейшее изучение всех типов пород массива, в частности зерен размером 1-30 микрон, приведет к открытию еще большего числа новых минеральных видов и разновидностей.

## СПИСОК ССЫЛОК

1. Вальтер А. А., Еременко Г. К., Лысенко Т. А. Куплетскит из щелочных пород Приазовья // Минер. сборник Львовского университета. - 1965. - Вып. 19. - № 2. - С. 246-252.
2. Дубина А. В., Шарыгин В. В., Кривдик С. Г., Бондаренко И.Н. Минералогические и геохимические особенности агпаитовых щелочных пород Октябрьского массива (Украина) // Геохимия магматических пород. Материалы XXV Всероссийского семинара с участием стран СНГ. Школа «Щелочной магматизм Земли», Санкт-Петербург-Москва, 2008. - С. 47-48.
3. Кривдик С. Г., Ткачук В. И. Эвдиалитсодержащие агпаитовые фонолиты и дайковые нефелиновые сиениты Октябрьского массива (Украинский щит) // Геохимия. - 1988. - № 8. - С. 1133-1139.
4. Кривдик С. Г., Ткачук В. И. Петрология щелочных пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1990. - 408 с.
5. Литвин А. Л., Егорова Л. Н., Кульчещкая А. А., Мельников В. С., Шаркин О. П., Остапенко С. С. Астрофиллит – первая находка на Украине // Минерал. журн. - 1987. - Т. 9. - № 6. - С. 77-82.
6. Пеков И. В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дисс. д.г.-м.н., М., МГУ, 2005. - 652 с.
7. Пеков И. В., Беловицкая Ю. В., Карташов П. М., Чуканов Н. В., Ямнова Н. А., Егоров-Тисменко Ю. К. (1999): Новые данные о перротите (Приазовье) // Зап. ВМО. - Т. 123. - Вып. 3. - С. 112-120.
8. Шарыгин В. В., Кривдик С. Г., Поспелова Л. Н., Дубина А. В. Zn-куплетскит и хендриксит в агпаитовых фонолитах Октябрьского массива, Приазовье, Украина // Докл. АН. - 2009. - Т. 425. - № 6. - С. 810-815.
9. Armbruster T., Richards R., Gnos E., Pettke T., Herwegh, M. Unusual fibrous sodian tainiolite epitactic on phlogopite from marble xenoliths of Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada // The Canadian Mineralogist. - 2007. - V. 45. - P. 541-549.

10. Evans B. W., Strens R. G. J. Zinc mica from Franklin Furnace, New Jersey // *Nature*. - 1966. - V. 211. - P. 619-619.
11. Frondel C., Ito J. Hendricksite, a new species of mica // *American Mineralogist*. - 1966. - V. 51. - P. 1107-1123.
12. Morozewicz J. Der Mariupolit und seine Blutsverwandten // *Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, Neue Folge*. - 1930. - V. 40. - Iss. 5-6. - P. 335-436.
13. Pekov I. V., Chukanov N. V., Ferraris G., Ivaldi G., Pushcharovsky D. Yu., Zadov, A. E. Shirokshinite,  $K(NaMg_2)Si_4O_{10}F_2$ , a new mica with octahedral Na from Khibiny massif, Kola Peninsula: descriptive data and structural disorder // *European Journal of Mineralogy*. - 2003. - V. 15. - P. 447-454.
14. Piilonen P. C., Lalonde A. E., McDonald A. M., Gault, R. A. Niobokupletskite, a new astrophyllite-group mineral from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada: Description and crystal structure // *The Canadian Mineralogist*. - 2000. - V. 38. - P. 627-639.
15. Piilonen P. C., Lalonde A. E., McDonald A. M., Gault R. A., Larsen A. O. Insights into astrophyllite-group minerals. I. Nomenclature, composition and development of a standardized general formula // *The Canadian Mineralogist*. - 2003. - V. 41. - P. 1-26.
16. Piilonen P. C., Pekov I. V., Back M., Steede T., Gault, R. A. Crystal-structure refinement of a Zn-rich kupletskite from Mont Saint-Hilaire, Quebec, with contributions to the geochemistry of zinc in peralkaline environments // *Mineralogical Magazine*. - 2006. - V. 70. - P. 565-578.