

DE GRUYTER GOSPODARKA SUROWCAMI MINERALNYMI – MINERAL RESOURCES MANAGEMENT

DOI 10.1515/gospo-2016-0015

Issue 2

Pages 63-78

Volume 32

2016



MAGDALENA DUMAŃSKA-SŁOWIK*, WIESŁAW HEFLIK*

Skały ultrazasadowe i zasadowe z otoczenia mariupolitów występujących w alkalicznym Masywie Oktiabrskim (SE Ukraina) – badania wstępne

Wprowadzenie

Podażając śladami polskiego mineraloga i petrografa Józefa Morozewicza, w 2008 roku autorzy tego artykułu dotarli nad Morze Azowskie w okolice Mariupola (SE Ukraina). Dzisiaj, ze względu na bardzo trudną sytuację polityczną Donbasu, taka wyprawa nie doszłaby do skutku. Ekspedycja naukowa wynikała z zainteresowania problematyka petrograficzną mariupolitu, skały, która została odkryta i nazwana przez prof. J. Morozewicza (1902, 1929). Mariupolit to magmowa skała plutoniczna, leukokratyczna odmiana syenitu nefelinowego. Obok głównych składników, takich jak: skaleń alkaliczny (albit), nefelin, egiryn, annit, sodalit, skaleń potasowy zawiera także: fluoryt, zeolity, kankrynit, cyrkon, pirochlor, britholit i szereg innych rzadkich faz krystalicznych. Szczegółowa charakterystyka mineralogiczna mariupolitów, zwłaszcza składników podrzędnych – z uwzględnieniem genezy tych skał – stała się głównym zadaniem członków ekspedycji w rejon Masywu Oktiabrskiego (SE Ukraina) na kolejne lata pracy naukowej (tj. Dumańska-Słowik i in. 2011a, b. 2012, 2014, 2015). Mariupolity występują w obrębie masywu skał alkalicznych towarzysząc K-skaleniowo-taramitowym syenitom nefelinowym (foiaitom), syenitom alkalicznym i pułaskitom. Skały alkaliczne występują stosunkowo rzadko w przyrodzie. Najbardziej znane wystąpienia tych utworów na świecie odnotowano w Grenlandii (Ilimaussaq), Rosji (Khibiny, Lovozero),

^{*} Dr inż., ** Prof. dr hab., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: dumanska@uci.agh.edu.pl

Afryce Południowej (Pilanesberg), Kanadzie (Mont Saint-Hilaire, Kipawa, Red Wine) oraz Chinach (Bayan Obo) (Sørensen 1992). Ich powstanie jest najczęściej związane z rozwojem ryftu kontynentalnego (Pirajno 2015). Powszechnie uważa się, że skały te powstały w wyniku sukcesji kilku porcji magmy pochodzącej z płaszcza Ziemi, a intrudującej na głębokość 3–4 km pod jej powierzchnią (Schönenberger i in. 2006).

Mariupolity występują tylko w masywie Oktiabrskim; współwystępują w bliskim sąsiedztwie z utworami ultrazasadowymi (piroksenitami i perydotytami) i zasadowymi (gabro). Przeprowadzone badania stanowią uzupełnienie prac wykonanych wcześniej przez m.in. Kravchenko i Fomin (1973), Donskoy (1982) oraz Krivdik i in. (2010). W niniejszej pracy szczególną uwagę zwrócono na problem związku badanych skał ze współwystępującymi z nimi utworami alkalicznymi. W tym kontekście celem pracy jest przedstawienie wstępnej charakterystyki mineralogicznej i geochemicznej skał ultrazasadowych i zasadowych masywu Oktiabrskiego, często poprzecinanych mariupolitami, która będzie tłem dla lepszego rozpoznania genezy samych mariupolitów. Ponadto, autorzy opisują objawy procesów pomagmowych, które wpłynęły na ostateczny charakter skał maficznych.

Próbki skał ultrazasadowych i zasadowych, sasiadujących z mariupolitami, zostały pobrane na Polu Mazurowskim w północno-wschodniej części Masywu Oktiabrskiego (rys. 1). Zostały poddane badaniom mikroskopowym przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego OLYMPUS BX 51 oraz mikroskopu elektronowego Quanta 200 FEG z systemem mikroanalizy firmy amerykańskiej FEI, będącego na wyposażeniu Laboratorium WGGiOŚ AGH. System pracował w warunkach wysokiej próżni, przy napięciu 15 kV. Analizowano szlify mikroskopowe napylone węglem. Zarejestrowano także widma SEM-EDS w celu ustalenia szacunkowego składu chemicznego wybranych składników mineralnych badanych skał. Analizy chemiczne skał zostały wykonane w Actlabs Activation Laboratories Ltd., Ancaster, Ontario w Kanadzie. Zawartości głównych składników i pierwiastków śladowych skał zostały określone za pomocą dwóch metod: spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) oraz spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) przy zastosowaniu spektrometrów Thermo Jarrell-Ash ENVIRO II ICP lub Spectro Cirros ICP and Perkin Elmer SCIEX ELAN 6000 ICP-MS. Wyniki analiz chemicznych wraz z poziomem detekcji składników przedstawiono w tabelach 1 i 2.

1. Zarys budowy geologicznej alkalicznego masywu Oktriabskiego

Alkaliczny Masyw Oktiabrski znajduje się w NW części przyazowia (południowowschodnia część Ukrainy, rys. 1). Genetycznie związany jest z przejawami alkalicznego magmatyzmu datowanego na około 1,8 mld lat (Volkova 2000). Zajmuje on obszar około 34 km² (Krivdik i in. 2007). Po raz pierwszy został opisany pod koniec XIX wieku przez

wybitnego polskiego petrologa Józefa Morozewicza (1902; 1929). Masyw ten ma owalny kształt, wydłużony w kierunku N-S. Ma budowę koncentryczną: w centrum występują pułaskity, otoczone foiaitami, a następnie syenitami alkalicznymi. Na obrzeżach, w formie żył o różnej miąższości, występują mariupolity, pegmatyty mikroklinowo-nefelinowe i metasomatyty skaleniowe (rys. 1). Kontakty między tymi utworami żyłowymi a skałami otoczenia są nieostre. Najbardziej zewnętrzną część Masywu Oktiabrskiego budują skały ultrazasadowe (perydotyty, piroksenity) i zasadowe (gabra). Osłonę tego masywu stanowią granity.



Rys. 1. Szkic geologiczny masywu Oktiabrskiego z rejonem poboru próbek do badań (Dumańska-Słowik i in. 2011a)

Fig. 1. The geological sketch map of the Oktiabrski Massif with localization of sampling area (vide Dumanska-Słowik et al. 2011a)

Według Volkovej (2001) alkaliczny Masyw Oktiabrski ma budowę blokową, związaną ze strefami głębokich rozłamów. Zaraz na początku formowania się tego masywu skały zasadowe i ultrazasadowe zostały rozbite na oddzielne bloki. Największy blok tych skał zachował się w NE części masywu Oktiabrskiego (Pole Mazurowskie). Inne zostały roztrzaskane na drobniejsze i w ich obrębie rozwinęły się stromo zapadające (60–80°) jak i prawie poziome szczeliny (starsze).

W Masywie Oktiabrskim agpaitowy trend dyferencjacji magmy przedstawia się następująco: subalkaliczne gabro i skały pochodne, syenity alkaliczne, foiaity taramitowe, mariupolity, foiaity egirynowe, fonolity eudialitowe (Krividik i in. 2007). Rozwojowi trendu agpaitowego towarzyszy wzbogacenie skał w pierwiastki śladowe, takie jak: Zr, Nb, Y, REE i Rb oraz zubożenie w Sr, Ba, P i Ti (Krivdik i Tkachuk 1998; Shpilevoy i Shpilevoy 2006).

2. Wyniki

Obserwacje mikroskopowe

Do badań mineralogicznych wytypowano najbardziej reprezentatywne próbki skał ultrazasadowych (perydotyt i piroksenit) i zasadowych (gabra).



Rys. 2. Obraz BSE zserpentynizowanych oliwinów w perydotycie z Masywu Oktiabrskiego oraz widma EDS wybranych faz mineralnych Ol – oliwin, Atg – antygoryt, Mg – magnetyt, Tlc – talk

Fig. 2. BSE image of serpentinized olivines in peridotite from the Oktiabrski Massif with EDS spectra of minerals Ol – olivine, Atg – antigorite, Mg – magnetite, Tlc – talc

Perydotyt jest skałą o strukturze grubokrystalicznej i teksturze bezładnej. Dominującym składnikiem jest oliwin, natomiast piroksen, plagioklaz, serpentyn, talk, chloryt oraz minerały rudne występują podrzędnie. Kryształy oliwinu, stanowiące około 75% obj. skały, mają postać ksenomorficzną i są objęte bardzo silną serpentynizacją. Serpentyny w zdecydowanej przewadze są bezbarwne, blaszkowato i płytkowo wykształcone, typowo dla antygorytu. Zdecydowanie rzadziej obserwowane są również chloryty wzbogacone w żelazo, o barwie zielonkawej i oliwkowej oraz schlorytyzowany biotyt. Badania SEM-EDS wykazały, że kryształy oliwinów są bardziej wzbogacone w magnez niż żelazo (38% wag. MgO oraz 22% wag. Fe₂O₃), a antygoryt posiada następujący skład: MgO = 43,02, SiO₂ = 46,37 oraz Fe₂O₃ = 10,61% wag. (rys. 2).

W masie serpentynowej występują liczne i różnej wielkości wrostki, skupienia i żyłki magnetytu. Ponadto w skale stwierdzono obecność także innych minerałów rudnych, m.in. ilmenitu i pirytu (rys. 3). Sporadycznie występujące pirokseny objęte są bardzo silną uralityzacją. W świetle spolaryzowanym świeże relikty tych minerałów odznaczają się gęstą łupliwością charakterystyczną dla diallagu. Plagioklazy występują jako pojedyncze, większe tabliczki, bądź często tworzą drobnokrystaliczne skupienia. Pomierzony w nich maksymalny kąt ściemniania światła 010/ α ' w przekroju prostopadłym (\perp) do (010) wynosi 37°, wskazując na udział w nich 65% cząsteczki An (labrador). Talk stanowi lokalne wypełnienia przestrzeni między ziarnami zserpentynizowanych oliwinów, bądź też tworzy cienkie żyłki, w których bardzo licznie występują minerały rudne. Bywa poprzerastany aktynolitem.



Rys. 3. Obraz BSE oraz widma EDS pirytu i ilemenitu w perydotycie z Masywu Oktiabrskiego. Minerały otaczające stanowią oliwin i serpentyn oraz magnetyt (por. rys. 2)

Fig. 3. BSE image and EDS spectra of pyrite and ilmenite in peridotite from the Oktiabrski Massif. The other phases in the photo are olivine and serpentine (vide Fig. 2)

Piroksenit jest skałą o strukturze grubokrystalicznej i teksturze bezładnej, zbudowany głównie z klinopiroksenu (ok. 75% obj. próbki skały). Nieznaczną domieszkę stanowią w nim oliwin, plagioklazy i tlenki żelaza. Piroksen reprezentowany jest przez diallag wykształcony w formie dużych osobników, objętych silnym procesem uralityzacji. Sporadycznie między kryształami tego minerału występują ksenomorficznie wykształcone pojedyncze ziarna oliwinu, przeważnie silnie spękane, a w powstałych szczelinach wypełnione żelazistymi chlorytami. W sąsiedztwie oliwinów obserwowane są także drobne skupienia talku i pojedyncze blaszki biotytu. Tlenki/wodorotlenki i siarczki żelaza występują w dwóch formach: większych skupień nierównomiernie rozmieszczonych oraz drobnokrystalicznego pigmentu tkwiącego we wszystkich w/w minerałach o barwie brunatnoczerwonej. Tworzą one też mieszaniny z krzemianami i glinokrzemianami Mg, Ca, Cr, Ti oraz V (rys. 4).

Gabro wykazuje strukturę średnio- i drobnokrystaliczną, bardzo często porfirowatą, podkreśloną przez obecność dużych kryształów plagioklazu zasadowego, oraz teksturę bezładną. Głównymi składnikami mineralnymi są w nim: plagioklazy, pirokseny, miki, oliwiny i amfibole. Podrzędnie uczestniczą chloryty, talk oraz minerały rudne. Plagioklazy reprezentowane są przez co najmniej dwie generacje: wcześniejszą grubokrystaliczną oraz później powstałą drobnokrystaliczną. Pierwsza z nich w przewadze stanowi formy ksenomorficzne z mniejszą ilością lamelek bliźniaczych, o zawartości cząsteczki anortytowej około 60%, tj. o składzie labradoru. Generacja młodsza wykształcona jest idiomorficznie w postaci drobnych tabliczek wielokrotnie zbliźniaczonych według (010) czyli prawa albitowego



Rys. 4. Obrazy BSE i widma EDS mieszanin tlenków i siarczków Fe w sąsiedztwie piroksenu w piroksenicie z Masywu Oktiabrskiego

Fig. 4. BSE image of complex compounds of Fe oxides and sulphides ain vicinity of pyroxene in peridotite from the Oktiabrski Massif

z udziałem około 30% An, tj. oligoklazu. Obecność plagioklazów o zróżnicowanym składzie chemicznym potwierdzają także wyniki SEM-EDS (rys. 5). Analiza w jednym punkcie pomiarowym wykazała obecność: 3,90 Na₂O, 32,16 Al₂O₃, 52,04 SiO₂ oraz 11,89 % wag CaO, co odpowiada labradorowi. Natomiast inny analizowany kryształ plagioklazu zawierał 9,46 Na₂O, 29,84 Al₂O₃, 56,77 SiO₂, 3,10 CaO oraz 0,83 % wag K₂O (rys. 5).

Pirokseny objęte są silnym procesem uralityzacji. W niektórych z nich widoczna jest budowa sektorowa. Są to pirokseny z grupy augitu (rys. 6).

Miki reprezentowane są wyłącznie przez biotyt. Znikoma zawartość całkowicie bezbarwnych mik (hydromik), wykształconych w formie bardzo drobnych blaszek i strzępków, zlokalizowana jest w sąsiedztwie tabliczek plagioklazów, głównie młodszej generacji. Oliwiny występują jako kryształy dwóch typów, różniących się wielkością i pokrojem: większe (subautomorficzne) oraz mniejsze (ksenomorficzne). Jedne i drugie objęte są siecią nieregularnych spękań wypełnionych produktami wtórnymi, którymi są: chloryty, minerały z grupy serpentynu oraz tlenki żelaza. Obie formy oliwinów wykazują różną dwójłomność, zdecydowanie wyższą w kryształach mniejszych. Wynika z tego, że osobniki większe są nieco zasobniejsze w magnez (35 do 38 % wag. MgO i od 22 do 26 % wag. FeO). Prawdopodobnie wykrystalizowały wcześniej od tych drobnych, bogatszych w żelazo. Najmniej liczne spośród wszystkich minerałów femicznych są amfibole, głównie hornblenda. Ponadto w gabrze obecne są także drobne słupki i włókna pozbawione pleochroizmu, odpowiadające pod względem cech optycznych aktynolitowi.



Rys. 5. Zróżnicowany skład chemiczny plagioklazów w gabrze z Masywu Oktiabrskiego, BSE i EDS

Fig. 5. The variability in composition of plagioclase in gabbro from the Oktiabrski Massif, BSE image, EDS spectra



Rys. 6. Pirokseny i oliwiny w sąsiedztwie plagioklazów w gabrze z Masywu Oktiabrskiego, BSE i EDS Fig. 6. Pyroxene and olivine in vicinity of plagioclase in gabbro from the Oktiabrski Massif, BSE image

Badania geochemiczne

Podstawą do rozważań geochemicznych w badanych skałach jest przede wszystkim zawartość w nich pierwiastków głównych (tab. 1), pierwiastków grupy Fe (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), pierwiastków ziem rzadkich oraz innych pierwiastków podrzędnych (tab. 2).

Badane skały ultrazasadowe i zasadowe odznaczają się znacznymi zawartościami żelaza, magnezu, wapnia przy jednoczesnym zubożeniu w alkalia oraz fosfor. Spośród pierwiastków alkalicznych zaobserwowano zdecydowaną przewagę sodu nad potasem. Generalnie, koncentracje pierwiastków głównych w badanych skałach ultrazasadowych i zasadowych mieszczą się w przeciętnym ich udziale, charakterystycznym dla chemizmu perydotytów, piroksenitów oraz gabra oliwinowego (tab. 1). Wyjątek dotyczy zawartości magnezu oraz żelaza w perydotycie. Zauważono wyraźnie wyższe zawartości Fe przy jednoczesnym zubożeniu w Mg niż średnie koncentracje tych składników w tym typie skał (Saranczina i Szinkariev 1973). Obserwacje te pokrywają się z wynikami chemicznymi przeprowadzonymi dla tych samych skał przez Kravchenko i Fomin (1973) oraz Donkoy (1982). Ponadto w obrębie pierwiastków grupy żelaza zauważono, że koncentrują się one bardziej w skałach ultrazasadowych niż zasadowych. Wanad koncentruje się głównie w piroksenicie i gabrze M34 (tab. 2). Wyraźnie wyższe ilości tytanu zaobserwowano w większych koncentracjach jedynie w piroksenicie. We wszystkich analizowanych skałach stwierdzono podwyższony udział Ni.

Składnik	Granica wykrywalności	Pervdotyt	Perydotyt	Pervdotyt	Perydotyt
chemiczny	dla próbek	(M16)	(Kravchenko	(Donskov 1982)	(Saranczina
[% wag]	M16, M26, M33, M34	(1110)	i Fomin 1973)	(Bonskoy 1902)	i Szinkariev 1973)
SiO ₂	0,01	36,27	41,14	45,1	40,49
Al ₂ O ₃	0,01	2,19	4,69	2,79	0,86
Fe ₂ O ₃	0,01	19,46*	5,74	4,56	2,84
FeO		nd	7,64	5,37	5,54
MnO	0,01	0,23	0,12	0,07	0,16
MgO	0,01	31,47	28,75	22,02	46,32
CaO	0,01	2,05	5,06	13,7	0,7
Na ₂ O	0,01	0,37	0,46	0,30	0,1
K ₂ O	0,01	0,3	0,15	0,06	0,04
TiO ₂	0,005	0,853		1,25	0,02
P ₂ O ₅	0,01	0,02		-	-
Strata prażenia		7,36	5,90	-	2,88
Suma		100,57	99,65	95,22	99,95
		Dinglessit	Piroksenit	Dinglogouit	
		(M26)	(Kravchenko	(Donskov 1082)	
		(10120)	i Fomin 1973)	(Doliskoy 1982)	
SiO ₂	0,01	49,04	44,60	46,5	
Al ₂ O ₃	0,01	4,8	6,09	5,5	
Fe ₂ O ₃	0,01	9,36*	3,66	1,8	
FeO		nd	8,29	7,16	
MnO	0,01	0,14	0,16	0,24	
MgO	0,01	15,63	23,59	15,2	
CaO	0,01	18,52	8,32	21,2	
Na ₂ O	0,01	0,4	0,60	0,62	
K ₂ O	0,01	0,05	0,17	0,13	
TiO ₂	0,005	1,79		1,90	
P_2O_5	0,01	0,02		0,04	
Strata prażenia		0,56	-	-	
Suma		100,31	95,48	100,29	
		C I	C 1	<u>C 1</u>	Gabro oliwinowe
		Gabro (M22)		(Danskay 1082)	(Saranczina
		(10133)	(1/134)	(Doliskoy 1982)	i Szinkariev 1973)
SiO ₂	0,01	44,68	46,66	44,68	45,43
Al ₂ O ₃	0,01	19,2	16,6	9,63	17,32
Fe ₂ O ₃	0,01	8,04*	8,81*	3,01	3,27
FeO		nd	nd	10,1	7,6
MnO	0,01	0,11	0,11	0,16	0,14
MgO	0,01	10,84	9,42	13,36	8,37
CaO	0,01	8,66	13,06	14,75	11,62
Na ₂ O	0,01	3,17	2,45	1,2	1,91
K ₂ O	0,01	0,83	0,44	0,3	0,8
TiO ₂	0,005	1,25	1,71	2,04	1,26
P_2O_5	0,01	0,02	0,03	-	0,42
Strata prażenia		3,27	1,45		1,83
Suma		100,07	100,74	99,23	99,97

Table 1. The representative major composition of mafic and ultramafic rocks compared with literature data

Tabela 1. Skład chemiczny badanych próbek skał ultrazasadowych i zasadowych w porównaniu z danymi literaturowymi

* Jest to sumaryczna zawartość Fe w próbce; nd - nie oznaczano

Tabela 2.	Zawartości pierwiastków śladowych w badanych skałach ultrazasadowych i zasadowych
	z Pola Mazurowskiego w Masywie Oktiabrskim

 Table 2.
 The representative trace element composition of mafic and ultramafic rocks from the Mazurovski Field in the Oktiabrski Massif

Pierwiastek	Granica wykrywalności	Perydotyt (M16)	Piroksenit (M26)	Gabro (M33)	Gabro (M34)
Au (ppb)	5	<5	151	<5	<5
As (ppm)	2	<2	<2	<2	<2
Br (ppm)	1	3	<1	<1	<1
Hg (ppm)	1	<1	<1	<1	<1
Ir (ppb)	5	<5	<5	<5	<5
Sb (ppm)	0,2	<0.2	<0.2	<0,2	<0.2
Sc (ppm)	0,1	12	72,8	9,1	37,1
Ta (ppm)	1	<1	<1	<1	<1
Th (ppm)	0,5	<0,5	<0,5	22,9	<0,5
U (ppm)	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ce (ppm)	3	11	11	486	15
Nd (ppm)	5	<5	8	128	11
Sm(ppm)	0,1	1	2,6	17,1	2,7
Tb (ppm)	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Lu (ppm)	0,05	<0,05	0,09	0,37	0,07
Se (ppm)	3	<3	<3	<3	<3
Cu (ppm)	1	25	92	17	87
Ni (ppm)	1	613	291	226	133
Zn (ppm)	1	105	24	59	31
S (%)	0,001	0,035	0,037	0,027	0,115
Pb (ppm)	5	<5	<5	22	<5
Ag (ppm)	0,5	0,5	0,5	<0,5	<0,5
Ba (ppm)	3	86	27	561	446
Be (ppm)	1	<1	<1	3	<1
Bi (ppm)	2	<2	<2	<2	<2
Cd (ppm)	0,5	1,4	0,6	0,6	0,6
Co (ppm)	1	184	71	60	54
Cr (ppm)	1	131	2360	191	358
Cs (ppm)	0,5	1	<0,5	<0,5	<0,5
Hf (ppm)	0,5	0,7	0,9	<0,5	0,8
Mo (ppm)	2	<2	<2	16	<2
Rb (ppm)	20	<20	<20	<20	<20
Sr (ppm)	2	129	79	1 586	1 202
V (ppm)	5	92	421	111	404
W (ppm)	3	<3	<3	17	<3
Y (ppm)	1	4	8	33	7
Zr (ppm)	2	18	33	20	31
La (ppm)	0,2	5,1	2,7	328	7
Eu (ppm)	0,1	0,3	0,9	2,7	1,2
Yb (ppm)	0,1	0,3	0,6	2,6	0,6

Z kolei Ba i Sr mają większy udział w gabrze M33 i M34 niż w skałach ultrazasadowych, gdzie prawdopodobnie wchodzą w struktury plagioklazów. Badane skały są zupełnie pozbawione pierwiastków promieniotwórczych (U, Th), z wyjątkiem gabra M33 który jest nieco wzbogacony w tor.



Rys. 7. Diagram zawartości REE znormalizowanych do chondrytów (Sun i Mc Donough 1989) dla gabra M33 z Masywu Oktiabrskiego

Fig. 7. Chondrite-normalized REE patterns for gabbro M33 from the Oktiabrski Massif. Normalization values from Sun and Mc Donough (1989)



Rys. 8. Diagram zawartości REE znormalizowanych do chondrytów (Sun i Mc Donough 1989) dla perydotytu i piroksenitu z Masywu Oktiabrskiego

Fig. 8. Chondrite-normalized REE patterns for peridotite and pyroxenite from the Oktiabrski Massif. Normalization values from Sun and Mc Donough (1989)

Spośród pierwiastków śladowych w badanych skałach stwierdzono wyraźnie podwyższoną zawartość REE, w tym La, Ce, Nd, Y, Sm oraz Th w gabrze M33 (tab. 2). Zdecydowanie LREE dominują nad HREE (wyraźna frakcjonacja LREE, rys. 7).

Podobny przebieg krzywej i ujemny trend dla LREE zaobserwowano dla perydotytu, chociaż koncentracje REE są zdecydowanie niższe niż w gabrze M33 (rys. 8). Nieco inny przebieg ma krzywa REE dla piroksenitu; płaska linia od Ce do Eu i wyraźny spadek od Tb.

Dyskusja i podsumowanie

Badane skały zasadowe i ultrazasadowe Masywu Oktiabrskiego stanowią produkty dyferencjacji magmy alkalicznej. Krivdik i Tkachuk (1998) wykazali komagmatyzm utworów ultrazasadowych, zasadowych z otaczającymi je skalami alkalicznymi, tj. m.in. syenitami alkalicznymi i nefelinowymi. Utworzone skały w wyniku agpaitowego typu dyferencjacji magmy zostały później silnie zmienione w wyniku intensywnych procesów pomagmowych (Volkova 2001).

Przeprowadzone badania mikroskopowe oraz chemiczne omawianych skał ultrazasadowych potwierdzają wcześniejsze wyniki analiz tych skał (Kravchenko i Fomin 1973; Donskoy 1982). Opierając się na trójkątnym diagramie klasyfikacyjnym dla skał ultrazasadowych (oliwin-klinopiroksen-ortopiroksen) Międzynarodowej Unii Nauk Geologicznych (IUGS) (vide Streckeisen 1973) badany perydotyt zaklasyfikowano jako wehrlit, a piroksenit jako oliwinowy klinopiroksenit. Skały zasadowe to typowe gabra oliwinowe (tab. 1) potwierdzają to także obserwacje Krivdik i in. (2010).

Krzywe zawartości REE otrzymane dla badanych skał mają podobny przebieg jak diagramy pajęcze dla skał ultrazasadowych i zasadowych z innych lokalizacji (Kourim i in. 2014; Bodinier i Godard 2014; Mandal i in. 2012). Spośród badanych skał najwięcej REE odnotowano dla gabra M33, natomiast w gabrze M34 oraz w perydotycie i piroksenicie są wyraźnie zubożone w te pierwiastki. Gabro M33 nie wykazuje anomalii dla europu, podobnie jak dla innych skał gabrowych występujących w skorupie ziemskiej (Mandal i in. 2012). Genetycznie pierwiastki REE są spowinowacone ze skałami alkalicznymi (w tym mariupolitami), obecnymi w ich sąsiedztwie. Wzbogacenie gabra M33 w REE z pewnością było procesem wtórnym pomagmowym i być może zachodziło w tym samym czasie, gdy w badanych skałach ultrazasadowych krystalizował talk. Najprawdopodobniej analizowane gabro M33 znajdowało się w bliskim sąsiedztwie ze skałami alkalicznymi (mariupolitami), w których zachodziły na dużą skalę procesy metasomatyczne uruchomione przez wysokotemperaturowe fluidy, których skład ewoluował aż do warunków hydrotermalnych (Dumańska-Słowik i in. 2016). Potwierdza tę tezę także fakt, że w gabrze tym – obok wzbogacenia w REE – zauważono także największe koncentracje alkaliów (tj. 2,89–4,0% wag.) oraz toru spośród badanych skał (tab. 1).

Skały zasadowe i ultrazasadowe Masywu Oktiabrskiego w przeciwieństwie do współwystępujących z nimi mariupolitów są niemal zupełnie pozbawione pierwiastków krytycznych, takich jak Nb, Ta, Zr, które mogłyby mieć znaczenie perspektywicznie ekonomiczne.

75

W badanych skałach nie zidentyfikowano chromitu, wobec czego można przyjąć, że stanowią one płytszy (niżej temperaturowy) horyzont dyferencjatu ultramaficznego. Wiadomym jest, że niższe strefy tych plutonów, odpowiadające utworom perydotytowo-dunitowym i dunitowym, wykazują wysoką zawartość Cr_2O_3 .

Praca została wykonana w ramach badań statutowych Akademii Górniczo-Hutniczej AGH nr 11.11.140.319.

LITERATURA

- Bodinier, J.-L. i Godard, M. 2014. Orogenic, Ophiolitic, and Abyssal Peridotites. In Carlson R.W. ed. *The mantle and CoreTreatise on Geochemistry* 3, Elsevier, s. 103–167.
- Donskoy, A.N. 1982. The nepheline complex of alkaline Oktiabrski Massif. Akademia Nauk Ukraińskiego SSR, Kijów, 150 s. (in Ukrainian).
- Dumańska-Słowik i in. 2011a Dumańska-Słowik, M., Baranov, P., Heflik, W., Natkaniec-Nowak, L., Shevchenko, S. i Tsotsko, L.I. 2011a. Mariupolite from the Oktyabrsky Massif (SE Ukraine) – a less known rock in the gemstone trade. Zeitschrift Deutsche Gemmologische Gesselschaft 60/1–2, s. 37–48.
- Dumańska-Słowik i in. 2011b Dumańska-Słowik, M., Sikorska, M. i Heflik, W. 2011b. Dissolved-recrystallized zircon from mariupolite in the Mariupol Massif, Priazovje (SE Ukraine). Acta Geologica Polonica 61, 3, s. 277–288.
- Dumańska-Słowik i in. 2012 Dumańska-Słowik, M., Budzyń, B., Heflik W. i Sikorska, M., 2012. Stability relationships of REE-bearing phosphates in an alkali-rich system (nepheline syenite from the Mariupol Massif, SE Ukraine). Acta Geologica Polonica 62(2), s. 247–265.
- Dumańska-Słowik i in. 2014 Dumańska-Słowik, M., Pieczka, A., Tempesta, G., Olejniczak, Z. i Heflik, W., 2014. 'Silicified' pyrochlore from nepheline syenite (mariupolite) of the Mariupol Massif, SE Ukraine: A new insight into the role of silicon in the pyrochlore structure. *American Mineralogist* 99, s. 2008–2018.
- Dumańska-Słowik i in. 2015 Dumańska-Słowik, M., Wesełucha-Birczynska, A. i Pieczka, A. 2015. Micas from mariupolite of the Oktiabrski massif (SE Ukraine): An insight into the host rock evolution – Geochemical data supported by Raman microspectroscopy. *Spectrochimica Acta, part A* 137, s. 817–826.
- Dumańska-Słowik i in. 2016 Dumańska-Słowik, M., Pieczka, A., Heflik, W. i Sikorska, M. 2016. Cancrinite from nepheline syenite (mariupolite) of the Oktiabrski massif, SE Ukraine, and its growth history. *Spectrochimica Acta, part A* 157, s. 211–219.
- Kourim i in. 2014 Kourim, F., Bodinier, J.L., Alard, O., Bendaoud, A., Vauchez, A. i Dautria, J.M. 2014. Nature And Evolution of the Lithospheric Mantle Beneath The Hoggar Swell (Algeria): A Record From Mantle Xenoliths. *Journal of Petrology* 55(11), s. 2249–2280.
- Kravchenko, G.L. i Fomin A.B. 1973. The geochemical characteristics of ultrabasites from alkaline Maiupol Massif. Akademiyi Nauk Ukrayins'kayi RSR Seriya B: *Geologichni i Khimichni ta Biologichni Nauk* 4, s. 299–302 (*in Ukrainian*).
- Krivdik, S.G. i Tkachuk, V.I. 1998. Geochemical and petrological characterization of the rocks from the alkaline Oktiabrski Massif (Ukraine). *Geochimija* 4, s. 362–371 (*in Ukrainian*).
- Krivdik i in. 2007 Krivdik, S.G., Nivin, V.A., Kul'chitskaya, A.A., Voznak, D.K., Kalinichenko, A.M., Zagnitko, V.N. i Dubyna, A.V. 2007. Hydrocarbons and other volatile components in alkaline rocks from the Ukrainian Shield and Kola Penisula. *Geochemistry International* 45(3), s. 270–294.
- Krivdik i in. 2010 Krivdik, S.G., Shumlyanskyy, L. i Strekozov, S. 2010. Field trip guide. Oktyabrski Massif.

- Proceedings. Alkaline Rocks: petrology, mineralogy and geochemistry. *Konferencja dedykowana pamięci J.A. Moro-zewicza*, 19–21.09.2010, Kijów, s. 80–93. [Online] Dostępne w: http://www.ptmin.pl/alkalinerocks/field.html [Dostęp: 10.04.2016].
- Mandal i in. 2012 Mandal, A., Ray, A., Debnath, M. i Paul. S.P. 2012. Petrology, geochemistry of hornblende gabbro and associated dolerite dyke of Paharpur, Puruliya, West Bengal: Impication for petrogenetic processes and tectonic setting. *Journal of Earth System Science* 121(3), s. 793–812.
- Morozewicz, J. 1902. Über Mariupolit, ein extremes Glied der Elaeolithsyenite. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 21, s. 238–246 (*in German*).

Morozewicz, J. 1929. Mariupolit i jego krewniaki. Prace Polskiego Instytutu Geologicznego 2(3), 130 s.

- Pirajno, F. 2015. Intracontinental anorogenic alkaline magmatism and carbonatites associated mineral systems and the mantle plume connection. *Gondwana Research* 27, s. 1181–1216.
- Saranczina, G.M. i Szinkariev, N.F. 1973. Petrology of magmatic and metamorphic deposits. Nedra, 391 s. (in Russian).
- Schönenbergeri in. 2006 Schönenberger, J., Marks, M., Wagner, T. i Markl, G. 2006. Fluid-rock interaction in autholitsof agpaitic nepheline syenites in the Ilimaussaq untrusion. South Greenland. Lithos 91, s. 331–351.
- Shpilevoy, L.V. i Shpilevoy, K.L. 2006. History of opening and development of Mariupolskoye zircon mine. Razvedka i Okhrana Nedr 4, s. 37–42 (in Ukrainian).
- Sørensen, H. 1992. Agpaitic neheline syenites: a potential source of rare elements. Appl. Geochem. 7, s. 417-427.
- Streckeisen, A.L. 1973. Classification and Nomenclature of Plutonic Rocks. Recommendations of the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Geologische Rundschau. Internationale Zeitschrift fur Geologie, 63, s. 773–785.
- Sun, S. i Mc Donough, W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In Magmatism in the Ocean Basins (eds. A. D. Saunders and M. J. Norry). *Geol. Soc. London* vol. 42, s. 313–345, London.
- Sviridov, V.V. 1973. The statistical geochemical investigations within the rocks from the Oktiabrski Massif's (Priazovie). Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. *Geologiya i Razvedka*, 5, s. 60–66 (*in Ukrainian*).
- Volkova, T.P. 2000. The genesis and ore mineralization of alkaline rocks from the Oktiabrski Massif. Sbornik nauchnykh trudov, 4, s. 9–10 (in Ukrainian).
- Volkova, T.P. 2001. The productivity criterion of REE and ore mineralization within rocks of the Oktiabrski Massif. Naukovi praci DonDTU, 36, s. 63–69 (in Ukrainian).

SKAŁY ULTRAZASADOWE I ZASADOWE Z OTOCZENIA MARIUPOLITÓW WYSTĘPUJĄCYCH W ALKALICZNYM MASYWIE OKTIABRSKIM (SE UKRAINA) – BADANIA WSTĘPNE

Słowa kluczowe

perydotyt, piroksenit, gabro, masyw Oktiabrski, Ukraina

Streszczenie

Treścią pracy są wyniki badań mineralogiczno-geochemicznych próbek skał ultrazasadowych (perydotyt, piroksenit) i zasadowych (gabra oliwinowe) pobranych z bezpośredniego kontaktu z utworami alkalicznymi pochodzącymi z Pola Mazurowskiego Masywu Oktiabrskiego położonego nad morzem Azowskim (południowo-wschodnia Ukraina). Na podstawie składu mineralnego perydotyt został zaklasyfikowany jako wehrlit, a piroksenit jako klinopiroksenit oliwinowy. Omawiane skały odznaczają się znaczną zawartością, Fe, Mg, Ca, Ti oraz zubożeniem w P, alkalia (przewaga

Na nad K) i REE. Spośród badanych skał gabro oliwinowe charakteryzuje się największym udziałem REE, w tym La, Ce, Nd, Y, Sm i Th oraz najwyższymi zawartościami alkaliów. Ten typ gabra wykazuje bliskie genetyczne spowinowacenie ze skałami alkalicznymi, występującymi w ich otoczeniu.

77

ULTRAMAFIC AND MAFIC ROCKS FOUND IN THE NEAR VICINITY OF MARIUPOLITES WITHIN THE ALKALINE OKTIABRSKI MASSIF (SE UKRAINE) – PRELIMINARY INVESTIGATIONS

Keywords

peridotite, pyroxenite, gabbro, Oktiabrski Massif, Ukraine

Abstract

The preliminary results of the mineralogical and geochemical investigations of ultramafic (peridotite and pyroxenite) and mafic (olivine gabbro) rocks from the Mazurovski Field of the Oktiabrski Massif in South-eastern Ukraine are presented in this paper. Peridotite is mainly composed of olivine (forsterite), pyroxene (diallage), plagioclase (labradorite) and ore minerals such as magnetite, ilmenite and pyrite. Antigorite and talk are secondary components. Diallage with subordinate plagioclase, olivine and Fe compounds (oxides/sulphides) are found in pyroxenite. Gabro is made of two generations of plagioclase, diallage, olivine, biotite and amphiboles (hornblende and actinolite). Chlorite, talk and ore minerals (ilmenite, pyrite, Fe oxides/hydroxides) occur as its subordinate components. On the basis of their mineral composition peridotite was classified as wehrlite, pyroxenite as clinopyroxenite, whereas the mafic rocks are represented by olivine gabbro. The mafic rocks are most likely products orginating from calc-alkaline magma. Owing to the fact that chromite was not identified in periodite, it is very probable that this rock is loco-temperature differentation product of ultramorfic rocks. The ultrabasic rocks and enriched with Al₂O₃, CaO and Fe and complethy impoverished of REES and alkalis. Only one olivine gabbro shows some amounts of REEs (0.096 wt% REEs with the distinct predominance of LREE over HREE) and alkalis (2.89-4.0 wt.% Na₂O + K₂O), which are surely genetically associated with alkaline rocks occurring in the near vicinity of the ultramafic and mafic rocks of the Oktiabrski Massif. The enrichment of gabbro in REEs and alkalis most probably proceeded post-magmatic activity.