

УДК 549.33 (477)

С.Г. Кривдік, В.Г. Моргун, В.В. Шаригін**СЛЮДИ ФЕНІТІВ І ЛУЖНИХ МЕТАСОМАТИТІВ
СХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я**

Зовсім незвичні низькоглиноземисті та з підвищеним вмістом кремнезему слюди було виявлено в лужних метасоматитах (альбіт, мікроклін, егірин, арфведсоніт, Mn-астрофіліт) с. Дмитрівка. Не зважаючи на високий вміст заліза (11–14 % FeO) і низький — алюмінію (7,6–8,5 % Al₂O₃) ці слюди майже безбарвні в шліфах і не проявляють "тетраферифлогопітового" плеохроїзму. Для них характерними є підвищений вміст MnO — 2–3 % і ZnO — 1,7–1,9, а також висока концентрація фтору (5,6–6,6 %). Ці слюди збагачені селадонітовим міналом. У альбігитах с. Дмитрівка виявлено також низькоглиноземисті біотити з дефіцитом суми Si + Al (<4) у тетраедрах. Проте в цих біотитах також не спостерігається зворотної схеми абсорбції. Очевидно, в цих слюдах дефіцит Si + Al реально доповнювався титаном, а не тривалентним залізом, чим і пояснюється відсутність "тетраферифлогопітової" (зворотної) схеми абсорбції. Низька глиноземистість біотитів у фенітах та лужних метасоматитах Приазов'я зумовлена високою лужністю середовища мінералоутворення. Часто в цих слюдах коефіцієнт апайтності більше одиниці — (Na + K)/Al > 1. Хімізм слюд відображає умови та стадії формування лужних метасоматитів і фенітів.

E-mail: kryvdik@ukr.net

Вступ. Слюди флогопіт-анітового ряду формуються у фенітах і лужних метасоматитах на різних стадіях утворення порід. Вихідні біотити фенітизованих гранітоїдів заміщуються асоціацією лужних мінералів (егіринові піроксени, лужні та сублужні амфіболи, мікроклін, альбіт) вже на ранніх стадіях фенітизації. Це відбувається у зоні контактів зерен кварцу і біотиту. Проте біотити низькоглиноземисті та з підвищеним вмістом титану утворюються на проміжних стадіях фенітизації (у польовошпатовій масі між зернами кварцу). Біотити утворюються також на пізніх стадіях перетворення (альбітизації) фенітів, заміщуючи клінопіроксен. Зовсім незвичні слюди — низькоглиноземисті та з підвищеним вмістом кремнезему, було виявлено у лужних метасоматитах (альбіт, мікроклін, егірин, арфведсоніт, Mn-астрофіліт) с. Дмитрівка. Не зважаючи на високий вміст заліза (11–14 % FeO) і низький — алюмінію (7,6–8,5 % Al₂O₃) ці слюди майже безбарвні в шліфах і не проявляють "тетраферифлогопітового" плеохроїзму.

Переважну більшість лужних метасоматитів Приазов'я автори вважають фенітами, що просторово та генетично пов'язані з карбонатитовими комплексами. Часто породи карбонатитових комплексів (карбонатити та лужні породи, що асоціюють з ними) розкриті буровими свердловинами (Чернігівський масив) або кар'єрами (с. Хлібодарівка). Допускається наявність більш ранніх порід карбонатитового комплексу, а також пізніших глибинних карбонатитів у Малотерсянському та Октябрському масивах [2]. Проте формаційну приналежність деяких лужних метасоматитів остаточно не з'ясовано, як, наприклад, розкритих кар'єром в с. Дмитрівка, хоча ми вважаємо їх за специфічні феніти. Типові феніти ділянками зазнають пізнішої накладеної альбітизації, що інколи супроводжується заміщенням лужних (фенітових) піроксенів біотитом або Са-амфіболом (зокрема в ендоконтактних ореолах карбонатитових тіл в Чернігівському масиві) [2]. Водночас у Малотерсянському та Октябрському масивах альбітизацію супроводжують пізніше утворені егірин та лужний амфібол. Суттєво відмінні від фенітів лужні метасоматити утво-

© С.Г. Кривдік, В.Г. Моргун, В.В. Шаригін, 2010

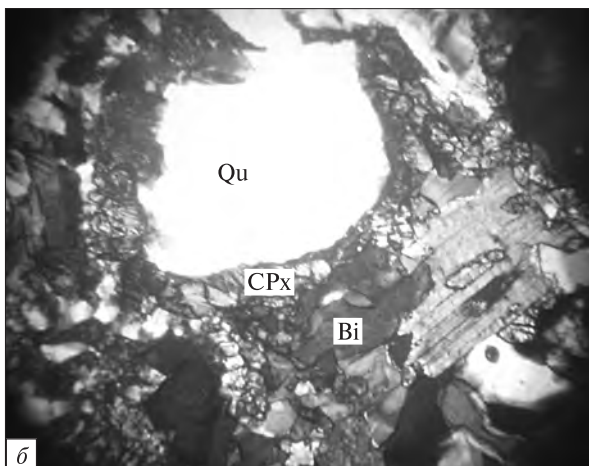
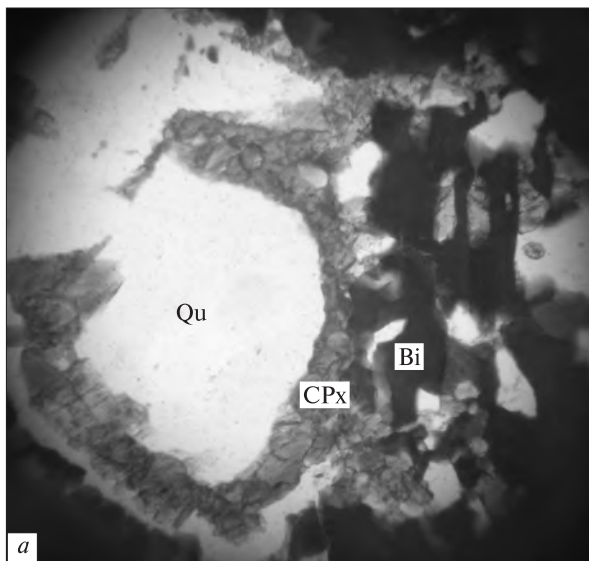


Рис. 1. Початкова стадія фенітизації — на границі біотиту та кварцу новоутворений клінопіроксен (Дмитрівський кар'єр, шліф DM-1): а — без аналізатора, б — з аналізатором. Зб. 40

Fig. 1. Initial stage of feni-tization: the neogenic clinopyroxene at the boundary of biotite and quartz (Dmytrivka open pit, thin section DM-1): a — without analyzer; б — with analyzer. $\times 40$

рюються у приконтактовій зоні маріуполітів з піроксенітами та габро Октябрського масиву, слюди з них на сьогодні слабо вивчені. Також ці метасоматити суттєво відрізняються від апогранітових фенітів, слюди з яких ми розглядаємо в даній статті.

Поширення слюд у лужних метасоматитах, послідовність і характер їх виділення. Слюди флогопіт-біотитової серії є найпоширенішими породоутворювальними мінералами у гранітоїдах Українського щита (УЩ). У лужних метасоматитах вони мають менше значення. При

цьому біотити з лужних метасоматитів мають цілу низку особливостей та відмінностей від сформованих у інших породах.

У процесі фенітизації біотити вмісних гранітоїдів найчастіше заміщуються мінеральною асоціацією з егіринвмісного або суттєво егіринового піроксену, альбіту та мікрокліну. Інколи разом з новоутвореним піроксеном з'являється сублужний або лужний амфібол, дуже рідко спостерігаються новоутворений амфібол з калішпатом та альбітом. На ранніх стадіях дрібнозернистий агрегат названих мінералів формується у зоні контакту зерен біотиту гранітоїдів та кварцу (рис. 1). При цьому новоутворений лужний піроксен (та/або амфібол) прилягає безпосередньо до кварцу (або облямовує його зерна), тоді як мікроклін (і альбіт) розташовуються між заміщеним біотитом і новоутвореним піроксеном у вигляді своєрідного "коронарного" агрегату. Видовжені дрібні зерна цих польових шпатів орієнтуються поперечно до лінії контакту біотиту та кварцу. Тобто між біотитом і кварцом виникають зони новоутворених мікрокліну та альбіту і лужного піроксену та амфіболу.

Подібні заміщення початкової стадії фенітизації граніто-гнейсів раніше визначались на ділянці Березова Гать (Житомирська обл.) [2]. Така будова метасоматичної колонки і приуроченість її саме до контакту кварцу з біотитом пояснюється як загальновідомим процесом привнесення лугів (у даному випадку переважно натрію) у процесі фенітизації, так і міграційною здатністю хімічних елементів: алюміній як один з найбільш інертних компонентів переходить у новоутворені польові шпати (мікроклін + альбіт), які прилягають безпосередньо до заміщеного біотиту (та формуються на його місці), а Na, Fe, Mg та Ca як більш рухливі компоненти разом з кремнеземом кварцу входять до складу новоутворених піроксенів та/або амфіболів.

Зі збільшенням інтенсивності процесу фенітизації біотит вихідних гранітів у зоні контакту з кварцом повністю заміщується асоціацією лужного піроксену та/або амфіболу, альбіту та калішпату. Проте в деяких апогранітоїдних фенітах проміжних стадій фенітизації наявний також новоутворений біотит. Як показують спостереження в шліфах, такий біотит утворюється в суттєво польовошпатовій, переважно альбіт-олігоклазовій масі у проміжках між зернами кварцу (на деякій відстані від останніх —

перші сантиметри, в межах шліфа). У такому біотиті під мікроскопом не помітні реакційні перетворення і, ймовірно, він утворюється за рахунок перекристалізації вихідного біотиту. У процесі кристалізації такого біотиту, як показують результати хімічних аналізів, відбувається, порівняно з вихідним біотитом, пониження глиноземистості і підвищення титаності (червоно-бурий у шліфах). Подібні слюди були описані і хімічно проаналізовані у фенітах Чернігівського і Проскурівського масивів. У деяких калішпат-альбітових або суттєво альбітових (з егірином і лужним амфіболом) метасоматитах (табл. 1), розкритих гранітним кар'єром у с. Дмитрівка (Волновахський р-н, Донецька обл.), спостерігається розсіяний у породі буруватий біотит. Інколи спостерігається включення такого біотиту в новоутвореному цирконі. Останній характеризується численними включеннями польових шпатів і має біпірамідальний габітус кристалів значного розміру (до 10–20 мм).

Специфічні слюди були виявлені за допомогою мікрозондового аналізу в деяких лужних апогранітових метасоматитах (з егірином, арфведсонітом та Mn-астрофілітом у цьому ж кар'єрі). Ці слюди виявились незвичними як для відомих авторам лужних метасоматитів, так і для лужних порід взагалі. У шліфах вони мають високе двозаломлення, майже безбарвні або мають слабо виражений плеохроїзм блідих зеленуватих або рожевуватих відтінків. У деяких розрізах зерен це слабке забарвлення має плямистий характер, а інколи спостерігається нечітко виражена зональність — по краях практично безбарвні, дещо інтенсивніше забарвлення має центральна частина лусочок слюди. Загалом у шліфах ця слюда нагадує мусковіт, який, як відомо, не може асоціювати з егірином та арфведсонітом.

Як показують спостереження в шліфах, така слюда утворює дрібні поодинокі лусочки незначного розміру (до 0,1–0,2 мм), які можуть зростатися з арфведсонітом. Схоже на те, що в деяких лусочках цієї слюди відмічаються релікти Mn-астрофіліту. Можна припустити, що така слюда кристалізується одночасно з арфведсонітом та егірином і, можливо, дещо пізніше від Mn-астрофіліту. Як свідчать результати мікрозондових досліджень, на яких ми детальніше зупинимося нижче, ці слюди належать до проміжних між флогопітом та анітом різновидів, але відрізняються досить низь-

ким вмістом алюмінію і підвищеним — кремнію. Проте, незважаючи на порівняно високий вміст заліза і низький алюмінію, ці слюди не набувають відповідного забарвлення і в них не виявлено "тетраферифлогопітової" (зворотної) схеми плеохроїзму.

Дещо відмінними, проте менш цікавими є пізніші біотити апофенітових альбітитів, проаналізовані тільки у Чернігівському карбонатитовому масиві [2]. Ці апофенітові альбітити утворюються локально в екзоконтактах деяких карбонатитових тіл і складаються переважно з альбіту, підпорядкованої кількості мікрокліну та кальциту, а піроксен вихідних фенітів заміщується (часто у вигляді симплектитоподібних виділень) біотитом. У цих же альбітитах з'являється і дещо незвична для лужних метасоматитів і фенітів рогова обманка [2]. Відзначимо лише, що цей пізніший біотит виявився дещо менш глиноземистим і з нижчим вмістом титану, ніж біотит власне фенітів (проміжних стадій). Описувані альбітити цікаві тим, що в них різко підвищується вміст цирконію (циркон) і ніобію (пірохлор-гатчетоліт, колумбіт). Відзначимо, що у суттєво

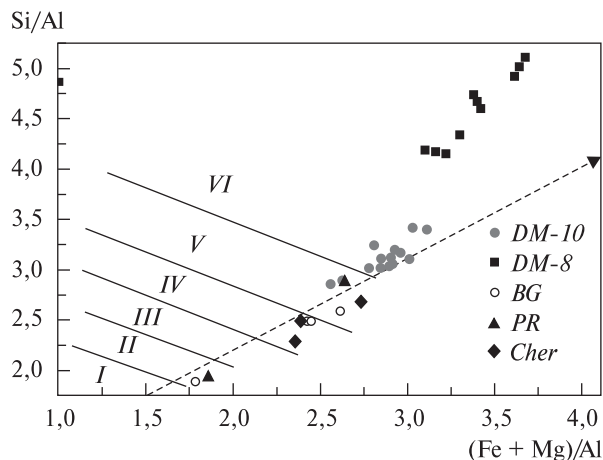


Рис. 2. Склад біотитів з лужних метасоматитів УЩ: DM-8, DM-10 — феніти Дмитрівського кар'єру (див. табл. 1, 2); BG — феніти Березової Гати; PR — феніти Проскурівського масиву; Cher — феніти Чернігівського масиву. Римськими цифрами відмічені поля лужності. Стрілкою показано тренд хімізму біотитів з гранітів та сієнітів [3]

Fig. 2. The content of biotites from alkaline metasomatites of USh: DM-8, DM-10 — fenites of the Dmytrivka open pit (see Table 1, 2); BG — fenites of Berezova Gat'; PR — fenites of Proskurivka massif; Cher — fenites of Chernigivka massif. Roman numerals denote alkaline fields. The arrow shows the trend of biotite chemistry from granites and syenites [3]

Таблиця 1. Дані мікронзондових аналізів та кристалохімічні формули слюд з лужних метасоматитів с. Дмигирівка
 Table 1. The data of microprobe analyses and crystallochemical formulas of the micas from alkaline metasomatites of the vil. Dmytrivka

Но- мер з/п	Зразок	Позиція	n	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	FeO розра- ховане	MnO	ZnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	F	H ₂ O розра- ховане	Σма	O-F ₂	Σма
1	DM-10	—	2	36,75	2,73	0,03	0,03	9,99	1,90	1,56	0,49	6,29	0,01	0,03	0,00	9,46	0,47	0,04	2,13	2,52	102,34	0,90	101,44
2	DM-10	—	2	36,47	2,32	0,05	0,05	10,14	1,74	1,58	0,48	6,66	0,03	0,02	0,00	9,35	0,51	0,01	2,30	2,44	101,88	0,97	100,91
3	DM-10	—	3	37,56	2,06	0,02	0,00	9,33	1,45	1,04	0,51	7,80	0,01	0,00	0,00	9,62	0,39	0,04	3,10	2,09	100,79	1,30	99,49
4	DM-10	—	3	36,85	2,10	0,03	0,05	10,45	0,82	0,93	0,60	6,80	0,02	0,00	0,00	9,54	0,46	0,00	2,92	2,26	101,63	1,23	100,40
5	DM-10	Центр	2	36,65	2,08	0,01	0,06	9,70	1,99	1,66	0,51	6,25	0,01	0,03	0,00	9,38	0,42	0,01	2,23	2,43	102,06	0,94	101,12
6	DM-10	Край	3	36,31	2,53	0,03	0,01	9,76	1,91	1,54	0,52	6,18	0,02	0,01	0,00	9,46	0,53	0,00	2,23	2,42	101,13	0,94	100,20
7	DM-10	—	2	36,32	2,22	0,01	0,03	9,94	1,89	1,76	0,49	6,18	0,02	0,03	0,00	9,56	0,38	0,00	2,05	2,52	101,70	0,86	100,83
8	DM-10	—	2	36,34	2,28	0,03	0,05	9,86	1,77	1,70	0,50	6,29	0,01	0,02	0,00	9,45	0,41	0,00	2,07	2,51	101,06	0,87	100,19
9	DM-10	—	2	37,52	2,27	0,01	0,06	9,53	1,46	1,49	0,50	7,48	0,02	0,00	0,00	9,73	0,35	0,03	2,68	2,30	101,13	1,13	100,01
10	DM-10	—	3	36,18	2,17	0,03	0,09	9,54	1,87	1,96	0,68	5,74	0,12	0,02	0,01	9,64	0,38	0,00	1,95	2,52	100,56	0,82	99,73
11	DM-10	Центр	2	35,82	2,55	0,02	0,03	9,53	2,45	2,25	0,63	5,43	0,02	0,03	0,00	9,39	0,49	0,02	1,93	2,47	101,30	0,81	100,49
12	DM-10	Край	2	37,28	2,40	0,02	0,05	9,48	1,51	2,10	0,59	6,22	0,01	0,01	0,00	9,64	0,34	0,06	2,31	2,45	101,30	0,97	100,33
13	DM-10	—	2	36,45	2,32	0,02	0,03	9,92	1,74	2,31	0,63	5,60	0,00	0,02	0,00	9,56	0,39	0,01	2,01	2,56	101,89	0,85	101,05
14	DM-10	—	2	36,00	2,07	0,02	0,05	9,59	2,23	2,46	0,60	5,86	0,01	0,02	0,00	9,47	0,47	0,03	2,24	2,36	101,45	0,94	100,51
15	DM-10	—	2	35,80	2,28	0,03	0,03	9,54	2,20	1,58	0,60	5,89	0,02	0,01	0,00	9,30	0,48	0,04	2,10	2,41	100,54	0,88	99,66
16	DM-10	—	2	36,30	2,33	0,03	0,03	9,78	1,97	1,73	0,57	5,74	0,01	0,00	0,00	9,50	0,41	0,01	1,96	2,54	101,62	0,83	100,79
17	DM-10	—	2	36,62	2,15	0,02	0,06	9,42	1,89	1,64	0,58	5,71	0,01	0,02	0,00	9,45	0,43	0,00	2,10	2,47	101,27	0,88	100,39
18	DM-10	—	1	36,44	2,19	0,04	—	10,00	1,62	2,39	0,57	5,93	0,01	0,03	0,00	9,51	0,40	—	2,07	2,54	101,69	0,87	100,82
19	DM-10	Включення в цирконі	1	36,16	2,68	0,02	—	10,24	1,48	1,49	0,54	5,99	0,01	0,03	0,00	9,63	0,40	—	2,27	2,46	101,17	0,96	100,22
20	DM-8	—	2	42,15	0,56	0,01	0,00	8,53	0,00	3,24	1,87	13,26	0,01	0,00	0,08	9,74	0,51	0,01	5,58	1,23	100,77	2,35	98,42
21	DM-8	Центр	2	44,73	0,59	0,02	0,00	7,60	0,00	2,07	1,65	15,69	0,02	0,00	0,13	10,06	0,52	0,01	6,61	0,85	101,82	2,78	99,04
22	DM-8	Край	2	44,53	0,59	0,02	0,00	7,91	0,00	2,48	1,70	15,15	0,03	0,01	0,13	9,87	0,50	0,00	6,49	0,93	102,73	2,73	99,99
23	DM-8	—	1	42,60	0,49	0,03	0,03	8,43	0,07	3,04	1,84	14,97	0,04	—	0,00	9,76	0,53	0,00	5,80	1,18	101,93	2,44	99,49

Но- мер з/п	Si	Al	Fe ³⁺	Сума тепр. катіонів	Ti	Zr	Nb	Fe _{окт}	Mn	Zn	Mg	Сума окт. катіонів	Ca	Ba	Na	K	Rb	Cs	Сума міжшар. катіонів	Total cat	F	O	ОН	Mg/ (Mg+Fe)	(Na+K)/ Al
1	2,942	0,943	0,115	4,000	0,164	0,001	0,001	1,871	0,106	0,029	0,750	2,922	0,001	0,001	0,000	0,966	0,024	0,001	0,993	7,915	0,539	0,115	1,346	0,29	1,02
2	2,933	0,961	0,105	4,000	0,140	0,002	0,002	1,866	0,108	0,029	0,798	2,944	0,003	0,001	0,000	0,960	0,026	0,000	0,990	7,934	0,585	0,105	1,310	0,30	0,99
3	3,026	0,886	0,088	4,000	0,125	0,001	0,000	1,737	0,071	0,030	0,936	2,900	0,001	0,000	0,000	0,989	0,020	0,001	1,011	7,911	0,788	0,088	1,123	0,35	1,12
4	2,961	0,990	0,049	4,000	0,127	0,001	0,002	1,868	0,063	0,036	0,814	2,911	0,002	0,000	0,000	0,978	0,024	0,000	1,003	7,914	0,741	0,049	1,210	0,30	0,99
5	2,957	0,922	0,121	4,000	0,126	0,001	0,002	1,933	0,113	0,030	0,751	2,956	0,001	0,001	0,000	0,966	0,022	0,000	0,990	7,946	0,569	0,121	1,310	0,28	1,05
6	2,949	0,934	0,117	4,000	0,155	0,001	0,000	1,881	0,106	0,031	0,748	2,922	0,002	0,000	0,000	0,980	0,028	0,000	1,010	7,932	0,572	0,117	1,312	0,28	1,05
7	2,938	0,947	0,115	4,000	0,135	0,001	0,001	1,915	0,120	0,030	0,745	2,946	0,002	0,001	0,000	0,986	0,020	0,000	1,008	7,955	0,524	0,115	1,361	0,28	1,04
8	2,949	0,943	0,108	4,000	0,139	0,001	0,002	1,887	0,117	0,030	0,760	2,935	0,001	0,001	0,000	0,978	0,021	0,000	1,001	7,937	0,531	0,108	1,361	0,29	1,04
9	3,010	0,901	0,088	4,000	0,137	0,001	0,002	1,725	0,101	0,030	0,894	2,889	0,002	0,000	0,000	0,996	0,018	0,001	1,017	7,906	0,680	0,088	1,232	0,34	1,11
10	2,964	0,921	0,115	4,000	0,134	0,001	0,003	1,895	0,136	0,041	0,700	2,910	0,010	0,001	0,002	1,007	0,020	0,000	1,040	7,950	0,505	0,115	1,379	0,27	1,09
11	2,930	0,919	0,151	4,000	0,157	0,001	0,001	1,932	0,156	0,038	0,661	2,946	0,002	0,001	0,000	0,979	0,026	0,001	1,009	7,955	0,499	0,151	1,350	0,26	1,07
12	3,008	0,901	0,092	4,000	0,146	0,001	0,002	1,810	0,144	0,035	0,748	2,885	0,001	0,000	0,000	0,992	0,018	0,002	1,013	7,898	0,589	0,092	1,319	0,29	1,10
13	2,948	0,945	0,106	4,000	0,141	0,001	0,001	1,918	0,158	0,038	0,675	2,931	0,000	0,001	0,000	0,986	0,020	0,000	1,008	7,939	0,514	0,106	1,380	0,26	1,04
14	2,940	0,923	0,137	4,000	0,127	0,001	0,002	1,911	0,170	0,036	0,713	2,960	0,001	0,001	0,000	0,987	0,025	0,001	1,014	7,974	0,579	0,137	1,284	0,27	1,06
15	2,940	0,924	0,136	4,000	0,141	0,001	0,001	1,942	0,110	0,037	0,720	2,952	0,002	0,000	0,000	0,974	0,025	0,001	1,003	7,955	0,546	0,136	1,319	0,27	1,05
16	2,945	0,935	0,121	4,000	0,142	0,001	0,001	1,950	0,119	0,034	0,693	2,940	0,001	0,000	0,000	0,983	0,021	0,000	1,005	7,945	0,503	0,121	1,377	0,26	1,05
17	2,981	0,904	0,116	4,000	0,131	0,001	0,002	1,954	0,113	0,035	0,693	2,929	0,001	0,001	0,000	0,981	0,023	0,000	1,005	7,934	0,541	0,116	1,344	0,26	1,09
18	2,948	0,953	0,099	4,000	0,133	0,002	0,000	1,890	0,164	0,034	0,715	2,938	0,001	0,001	0,000	0,981	0,021	0,000	1,004	7,942	0,530	0,099	1,372	0,27	1,03
19	2,931	0,978	0,091	4,000	0,163	0,001	0,000	1,884	0,102	0,032	0,724	2,906	0,000	0,001	0,000	0,996	0,021	0,000	1,018	7,924	0,582	0,091	1,328	0,28	1,02
20	3,259	0,741	—	4,000	0,032	0,000	0,000	0,907	0,212	0,107	1,527	2,821	0,001	0,000	0,011	0,960	0,025	0,000	0,998	7,819	1,364	0,000	0,636	0,63	1,25
21	3,363	0,637	—	4,000	0,033	0,001	0,000	0,709	0,132	0,092	1,757	2,760	0,002	0,000	0,019	0,964	0,025	0,000	1,011	7,771	1,572	0,000	0,428	0,71	1,46
22	3,335	0,665	—	4,000	0,033	0,001	0,000	0,777	0,157	0,094	1,691	2,786	0,003	0,000	0,019	0,943	0,024	0,000	0,988	7,774	1,537	0,000	0,463	0,69	1,38
23	3,240	0,756	0,004	4,000	0,028	0,001	0,001	0,835	0,196	0,103	1,697	2,861	0,004	0,000	0,000	0,947	0,026	0,000	0,977	7,838	1,395	0,004	0,601	0,67	1,25

Примітка. Мікрондодові аналізи (Сатебах-Місто) та розрахунки виконані В.В. Шарініним. n — кількість вимірів; 1—19 — червоново-бурій біотит з калішпат-альбітового метасоматиту; 20—23 — низькоглиноземиста та майже безбарвна слюда із суттєво альбітового метасоматиту з егірином, арфведсонітом і Mn-астрофілітом.

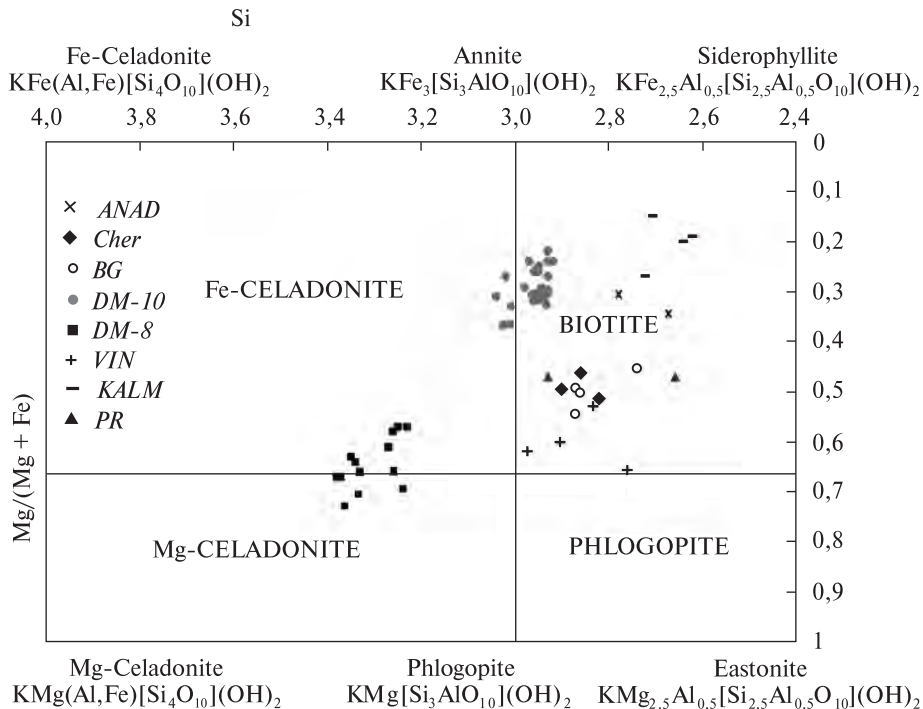


Рис. 3. Компонентний склад слюд з фенітів та лужних метасоматитів і деяких гранітоїдів УЩ. Хімічний склад слюд за авторськими і опублікованими даними [1, 2, 4, 6]. Позначення порід, з яких аналізувалися біотити: ANAD — анадольські граніти; Cher — феніти Чернігівського масиву; BG — феніти Березової Гаті; VIN — вінницит; DM-8, DM-10 — феніти Дмитрівського кар'єру; KALM — гранітоїди басейну р. Кальміус; PR — феніти Прокурівського масиву

Fig. 3. The component content of micas from fenites, alkaline metasomatites and some granitoides of USh. Chemical content of micas from the authors' and published data [1, 2, 4, 6]. Denomination of rocks in which the biotites were analyzed: ANAD — Anadol' granites; Cher — fenites of Chernigivka massif; BG — fenites of Berezova Gat'; VIN — vinnizite; DM-8, DM-10 — fenites of the Dmytrivka open pit; KALM — granitoides of the Kal'mius River basin; PR — fenites of the Proskurivka massif

альбітових метасоматитах Дмитрівки (табл. 1) також спостерігається високий вміст Zr і Nb, мінерали яких представлені цирконом (ділянками до 2—3 % об'єму породи) і плумбопірохлором (PbO — 33 %).

Особливості хімізму слюд. Як відомо, хімізм слюд залежить переважно від таких факторів, як лужність вмісних порід (і магматичних розплавів) та співвідношення заліза і магнію в них (у випадку магматичних порід — ступеня їх кристалізаційної диференціації). Зі збільшенням лужності магматичних порід слюди у них стають менш глиноземистими (рис. 2). Позаяк досліджувані нами феніти і лужні метасоматити містять перенасичені лугами темноколірні мінерали — егіринвімісні або суттєво егіринові піроксени та лужні і сублужні амфіболи (інколи Mn-астрофіліт), то і слюди в них належать до низькоглиноземистих різновидів флогопіт-анітового ряду, де переважають проміжні магнезіально-залізисті різновиди зі

значенням співвідношення $(\text{Fe} + \text{Mn})/(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg})$ у межах 0,32—0,78. Очевидно, магнезіальність слюд лужних метасоматитів залежить від магнезіальності вихідних заміщувальних порід (гранітоїдів). Біотити у більшості гранітоїдів, як відомо, характеризуються проміжним значенням залізистості. Істотно залізисті слюди анітового і сидерофілітового складу відомі тільки у лужних магматичних породах агпайтового або міаскітового типу, що характеризуються високим індексом диференціації (лужні граніти, лужні та нефелінові сієніти, у тому числі маріуполіти). Біотити метасоматитів Дмитрівського кар'єру (DM-10) більш залізисті, ніж біотити з фенітів Прокурівського та Чернігівського масивів і прояву Березової Гаті (рис. 3). Відповідно, більш залізистими є біотити із вмісних фенітизованих гранітів (анадольські, вінницити, гранітогнейси). Оскільки результати хімічних аналізів слюд з фенітів та апофенітових альбітитів

Чернігівського, Малотерсянського та інших масивів карбонатитової формації УЩ розглянуті раніше [2], тут ми обмежимося лише їхньою короткою характеристикою та нанесенням деяких хімічних параметрів цих слюд на діаграми (рис. 2, 3). У табл. 2 наведено тільки нові результати мікрозондового аналізу з лужних апогранітоїдних метасоматитів, розкритих в с. Дмитрівка. Зразок *DM-10* представляє істотно польвошпатові (альбіт, мікроклін) метасоматити з егірином і лужним амфіболом, інколи збагачені цирконом, що їм властивий акцесорний пірохлор. Зразок *DM-8* є подібним метасоматитом, але в ньому, крім егірину та арфведсоніту, з'являється Mn-астрофіліт, тобто мінеральний парагенезис, властивий агпайтовим породам.

Як видно з діаграми О.О. Маракушева й І.О. Тараніна [3] (рис. 2), переважна більшість точок складу слюд досліджуваних метасоматитів розташовуються вздовж тренду зміни складу природних слюд з порід різної лужності (в напрямку від двослюдяних гранітів до лужних і нефелінових сієнітів), тоді як слюди зі зразка *DM-8* утворюють окреме поле, розташоване збоку та вище від зазначеного тренду.

Ці слюди відрізняються й незвичними оптичними властивостями: у шліфах вони подібні до мусковіту, хоча характеризуються досить високим вмістом заліза (11–14 % FeO) і магнію (13–16 % MgO). Але найцікавішою особливістю хімізму цих слюд є низький вміст алюмінію (7,6–8,5 % Al₂O₃) за високого вмісту кремнезему (42–45 %), а також підвищений вміст MnO — 2–3 і ZnO — 1,7–1,9 %. Крім того, ці слюди мають високу концентрацію фтору (5,6–6,6 %). Слід відзначити також, що біотити (і амфіболи) з фенітів інших регіонів УЩ також характеризуються підвищеним вмістом фтору, що можна вважати однією з типохімічних особливостей біотитів таких метасоматитів. Зауважимо також, що високофтористі слюди з метасоматитів с. Дмитрівка асоціюють з флюоритом, тоді як у більшості лужних порід УЩ, що містять флюорит, спостерігається низький вміст фтору в слюдах, амфіболах та апатитах [2].

Ці незвичні слюди (*DM-8*) вирізняються також низьким вмістом TiO₂ — 0,5–0,6 %, хоча вони асоціюють з таким титанистим мінералом, як Mn-астрофіліт (8–12 % TiO₂). Дещо більше титану (до 2,8 %) у біотитах з іншого зразка лужного метасоматиту — *DM-10* (у яко-

му не виявлено астрофіліт). Найбільше титану (5,94 % TiO₂) зафіксовано у біотитах з фенітів проміжних стадій Проскурівського і Чернігівського масивів [2]. Цікаво, що вміст титану понижується до 0,5 % TiO₂ у біотитах апофенітових альбітитів. Ми вбачаємо у цьому факті аналогії з деякими лужними метасоматитами (переважно альбітовими) Дмитрівки (у тому числі і зр. *DM-8*). Подібність порівнюваних порід проявляється і в значному їх збагаченні цирконієм і ніобієм. Механізм формування такого пізнішого рідкіснометалевого зруденіння залишається не з'ясованим. Ці метасоматити заслуговують на подальші дослідження, особливо слід звертати увагу на вторинну пізнішу біотитизацію (заміщення піроксену) у фенітах та лужних метасоматитах нез'ясованого походження.

Результати розрахунків кристалохімічних формул досліджуваних слюд (за катіонним і аніонним (на 11 атомів кисню) методами) свідчать, що в більшості випадків слюди належать до флогопіт-анітової серії, тоді як у зр. *DM-8* виявляється значний дефіцит алюмінію (0,6–

Таблиця 2. Дані хімічних аналізів апогранітних метасоматитів у кар'єрі с. Дмитрівка

Table 2. The data of chemical analyses of apogranitic metamatites in the open pit of the vil. Dmytrivka

Компонент	1	2	3	4	5
	<i>DM-10</i>	<i>DM-10a</i>	<i>DM-8a</i>	<i>DM-8</i>	<i>DM-15</i>
SiO ₂	61,03	65,88	62,99	60,96	62,86
TiO ₂	0,14	0,02	0,41	0,35	0,56
Al ₂ O ₃	18,07	15,29	17,7	16,69	17,26
Fe ₂ O ₃	5,06	1,88	2,93	3,09	1,61
FeO	2,00	0,93	1,43	2,57	1,72
MnO	0,11	0,06	0,17	0,02	0,65
MgO	0,62	0,54	0,58	0,56	0,81
CaO	1,01	0,88	1,28	2,88	1,21
Na ₂ O	10,22	11,10	8,64	7,79	8,48
K ₂ O	0,55	0,30	2,56	3,47	3,85
P ₂ O ₅	0,09	0,24	0,05	0,04	0,04
H ₂ O	0,16	0,08	0,02	0,02	0,10
В. п. п.	0,86	0,38	0,92	1,16	0,71
Сума	99,95	97,58	99,68	99,60	99,88
(Na + K)/Al	0,96	1,21	0,95	0,99	1,05
Mg/(Mg + Fe)	0,14	0,27	0,20	0,16	0,31

Примітка. 1, 2 — альбітові метасоматити з коричневим біотитом; 3, 4 — мікроклін-альбітові метасоматити з Mn-астрофілітом, егірином, арфведсонітом і безбарвною слюдою; 5 — мікроклін-альбітовий метасоматит з Mn-астрофілітом.

0,8 ф. о.) та більше ніж 3,0 (до 3,5) ф. о. кремнію. Як видно з кристалохімічних формул, сума катіонів у слюдах зр. *DM-8* є достатньою (≥ 4) для заповнення тетраедричних позицій. Проте у кристалохімічних формулах слюд зр. *DM-10* із альбітитів с. Дмитрівка розраховується найчастіше досить суттєвий дефіцит суми Si + Al, який умовно доповнювався тривалентним залізом (до 0,15 ф. о.) (табл. 2). Разом з тим у таких слюдах спостерігається нормальна схема абсорбції. Очевидно, у них дефіцит Si + Al реально "задовольняв" титан, а не тривалентне залізо. Цим і пояснюється відсутність "тетраферифлогопітової" (зворотної) схеми абсорбції в цих слюдах. Таке припущення було зроблене раніше під час дослідження слюд з карбонатитів Чернігівського масиву.

Зважаючи на деякий, а в окремих аналізах і значний, "надлишок" кремнію у слюдах зр. *DM-8*, досліджувані слюди були винесені на дещо модифіковану нами відому діаграму мінального складу слюд [7]. Ми припускаємо, що в ці незвичні слюди може входити багатий кремнеземом селадонітовий мінал — $K(Mg, Fe^{2+})(Al, Fe^{3+})[Si_4O_{10}](OH)_2$ [7]. Здійснено також спробу розрахувати кристалохімічні формули (на 11 атомів кисню) деяких аналізів цих слюд з припущенням, що залізо в них перебуває у тривалентному стані, а також, що вони містять літій (від 1 до 2 % Li_2O). При цьому були отримані зовсім незадовільні формули з дефіцитом $Si + Al < 4$. Звичайно, такі слюди заслуговують на спеціальне хімічне (на визначення літію), спектроскопічне та рентгеноструктурне дослідження, що є можливим за умови наявності достатньої кількості кам'яного матеріалу для виділення концентратів мінералів.

Завершуючи характеристику цих надзвичайно цікавих слюд, принагідно зауважимо, що їхній хімічний склад та асоціація з Mn-астрофілітом нагадують асоціацію хендрикситу та цинкового куплетськіту, які було виявлено і досліджено недавно [5] в агпайтових фонолітах Октябрського масиву. У останньому куплетськіт виявився майже чисто марганцевим різ-

новидом з високим вмістом ZnO (до 7,7 %) і, відповідно, слюда, що асоціювала з ним — цинково-марганцевим різновидом — хендрикситом. У Mn-астрофіліті зі зр. *DM-8* виявлено 8—12 % MnO і лише 0,4—0,9 — ZnO, а в описаній вище слюді — 2,0—3,3 % MnO і 1,6—1,9 — ZnO. В іншому зразку метасоматиту з Дмитрівки (*DM-15*) вміст MnO в Mn-астрофіліті досягає 15,8 %, а ZnO — 1,0. У порівнюваних породах з Дмитрівки та Октябрського масиву слюди кристалізувалися дещо пізніше Mn-астрофіліту та куплетськіту, а інколи і заміщували їх. Незважаючи на різний генезис порівнювальних порід, на різних етапах їх формування виникали подібні фізико-хімічні умови, за яких утворювалася асоціація Mn-астрофіліту або куплетськіту і слюд з різним вмістом Mn і Zn (аж до кристалізації хендрикситу).

Висновки. 1. Слюди флогопіт-анітового ряду в фенітах і лужних метасоматитах Приазов'я досить різноманітні за складом. Біотити цих лужних метасоматитів належать до низькоглиноземистих різновидів.

2. Хімічний склад слюд у фенітах і лужних метасоматитах залежить в основному від ступеня лужності вмісних порід. Біотити в асоціації з Mn-астрофілітом, арфведсонітом та егірином (агпайтовий парагенезис) стають найменш глиноземистими, тобто "приспосовуються" до пересиченого лугами (агпайтового) середовища. Крім того, вони збагачуються марганцем і цинком (аж до кристалізації хендрикситу).

3. На проміжних стадіях фенітизації утворюються в незначній кількості низькоглиноземисті та дещо збагачені титаном біотити.

4. Всі слюди з фенітів збагачені фтором, особливо їх різновиди з найнижчим вмістом алюмінію (вони асоціюють з Mn-астрофілітом).

5. Метасоматити з пізнішими накладеними слюдами (у тому числі апофенітові альбітити) можуть інтенсивно збагачуватися цирконієм і ніобієм. Для докладного з'ясування процесу такого зрудніння необхідні додаткові дослідження.

1. Гранитоидные формации Украинского щита / И.Б. Щербаков, К.Е. Есипчук, В.И. Орса и др. — Киев : Наук. думка, 1984. — 192 с.
2. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
3. Маракушев А.А., Таранин И.А. О минералогических критериях щелочности гранитоидов // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1965. — № 3. — С. 20—37.
4. Усенко И.С., Щербаков И.Б., Заяц А.П. Биотиты докембрия. — Киев : Наук. думка, 1972. — 206 с.

5. Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Поспелова Л.Н., Дубина А.В. Zп-куплетскит и хендриксит в агпайтовых фонолитах Октябрьского массива, Приазовье (Украина) // Докл. РАН. — 2009. — 425, № 6. — С. 810—815.
6. Щербakov И.Б. Петрология Украинского щита. — Львов : ЗУКЦ, 2005. — 360 с.
7. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock Forming Minerals. Vol. 3. Sheet Silicates. — New York, 2003. — 765 p.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
Ін-т геології і мінералогії ім. В.С. Соболева
СВ РАН, Новосибірськ

Надійшла 4.08.2010

РЕЗЮМЕ. Совсем необычные низкоглиноземистые и с повышенным содержанием кремнезема слюды были обнаружены в щелочных метасоматитах (альбит, микроклин, эгирин, арфведсонит, Mn-астрофиллит) в с. Дмитровка. Несмотря на высокое содержание железа (11—14 % FeO) и низкое — алюминия (7,6—8,5 % Al₂O₃) эти слюды почти бесцветны в шлифах и не проявляют "тетраферрифлогопитового" плеохроизма. Для таких слюд характерны повышенное содержание MnO — 2—3 и ZnO — 1,7—1,9 %, а также высокая концентрация фтора (5,6—6,6 %). Эти слюды обогащены селадонитовым миналом. В альбититах с. Дмитровка выявлены также низкоглиноземистые биотиты с дефицитом суммы Si + Al (<4) в тетраэдрах. Однако в этих биотитах также не наблюдается обратная схема абсорбции. Очевидно, в этих слюдах дефицит Si + Al реально восполнялся титаном, а не трехвалентным железом, чем и объясняется отсутствие "тетраферрифлогопитовой" (обратной) схемы абсорбции. Низкая глиноземистость биотитов в фенитах и щелочных метасоматитах Приазовья обусловлена высокой щелочностью среды минералообразования. Часто в этих слюдах коэффициент агпайтности больше единицы — (Na + K)/Al > 1. Химизм слюд отображает условия и стадии формирования щелочных метасоматитов и фенитов.

SUMMARY. Alkaline metasomatites are widespread in the East Azov area, in the territory of the Ukrainian Shield. They consist of alkaline feldspars, aegirine, and amphiboles rich in fluorine (riebeckite-arfvedsonite), sometimes they contain kupletskite, and sometimes they attend the veins of carbonatites (Khlilodarivka), and sometimes they are associated with calcites' and fluorite-calcites' veins with parasite (small ore occurrence Petrovo-Hnutovo, near the Kaplany village on the Kal'mius River). Alkaline metasomatites of the East Azov area are rather various as to their geochemical peculiarities. In the Dmytrivka open pit the TR-Zr-Nb mineralization is typical of the rocks (britholite, zircon, pyrochlorine) or rich impregnation of molybdenite; the occurrence of metasomatites on the Kal'mius River is of interest as to their high TR and fluorite mineralization. The authors suppose that these metasomatites are of fenitic nature. They are related to unbarrying by erosion alkaline rocks of carbonatite complex (in Khlilodarivka they attend veins of carbonatites). The micas of phlogopite-annite series are formed in fenites and alkaline metasomatites at different stages of rock formation. Primary biotites from fenitizing granitoides are replaced by the association of alkaline minerals (pyroxenes, alkaline and subalkaline amphiboles, microcline, albite), even on the early stages of fenitization. It occurs in the contact zone of quartz and biotite grains. However low aluminiferous biotites and those enriched in titanium (to 6 % TiO₂) are formed on the intermediate stages of fenitization. Biotites also form on the later stages of transformation (albitization) of fenites, replacing clinopyroxene. Those micas are usually characterized by low content of titanium. Zirconium and niobium concentrations occur in apofenitic albitites; their minerals are represented by zircon, pyrochlore-hatchettolite, columbite. Quite unusual low aluminiferous micas and micas with higher content of silica were found in alkaline metasomatites (albite, microcline, aegirine, arfvedsonite, Mn-astrophyllite) in the Azov area, the vil. of Dmytrivka. In spite of high content of iron (11—14 % FeO) and low content of aluminum (7.6—8.5 % Al₂O₃) these micas are almost colorless in thin sections and do not show "tetraphlogopite" pleochroism. High contents of MnO — 2—3 and ZnO — 1.7—1.9 % and also high concentration of fluorine (5.6—6.6 %) are typical of these micas. These micas are enriched in celadonite minal too. Low aluminiferous biotites with a sum of Si + Al (< 4) in the tetrahedrons were found in albitites from metasomatites of the vil. of Dmytrivka. However the inverse pleochroism is absent in these biotites too. Perhaps in these micas the deficiency of Si + Al is replenished by titanium but not by Fe₂O₃, this explains the absence of inverse scheme of absorption. Low content of alumina in biotites in fenites and alkaline metasomatites of the Azov area is conditioned by high alkalinity of the medium of mineral formation. In these micas agpaitic coefficient is often more than one — (Na + K)/Al > 1. The chemistry of the micas reflects the conditions and stages of forming of alkaline metasomatites and fenites.