

УДК 549 + 552.33 (477)

С.Г. Кривдік¹, В.В. Шаригін², В.Г. Моргун¹, О.В. Дубина¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net

² Інститут геології та мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН
630090, м. Новосибірськ, Росія, пр. Акад. Коптюга, 3

АПОКВАРЦИТОВІ ФЕНІТИ СХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я (ПЕТРОЛОГІЯ, МІНЕРАЛОГІЯ, МЕТАЛОГЕНІЯ)

У Східному Приазов'ї на 9 км південніше Октябрського лужного масиву (б. Тунікова) виявлено і досліджено апокварцитові лужні метасоматити — феніти. У процесі фенітизації метаморфізованих в умовах гранулітової або високої амфіболітової фації метаморфізму кварцитів (очевидно, первинно алювіальної природи) відбувається перекристалізація кварцу, утворення егірину, лужного фтористого амфіболу магнезіоарфведсонітового складу з підвищеним вмістом літію (до 0,45 % Li_2O) і низькоглиноземистої високофтористої магнезіально-залізистої слюди ряду фторфлогопіт — тайніоліт, мікрокліну і альбіту. Лужний амфібол утворює вкрапленість у породі або разом з егірином прожилки потужністю до кількох сантиметрів. Характерні зональні агрегати лужних мінералів навколо низькоглиноземистого фторфлогопіту: центральна частина складена фторфлогопітом, проміжна — мікрокліном, а крайова (на контакт з кварцом) — лужним амфіболом та егірином. Серед акцесорних мінералів виявлені та досліджені бастнезит, монацит, титаніт, ніобій- і хромвмісний рутил, цинквмісний ільменіт, мінерал серії голандит — коронадит. У породі наявні циркон і монацит, походження яких не з'ясовано. Припускається можливе їхнє первинно алювіальне походження з певними перетвореннями в процесі фенітизації кварцитів. Вважається, що рутил з підвищеним вмістом хрому (до 1,61 % Cr_2O_3) належить до первинного алювіального мінералу, а в процесі фенітизації цей мінерал збагатився на ніобій (5,2 % Nb_2O_5). Під час фенітизації кварцитів відбувалося привнесення лугів (переважно натрію), фтору та рідкісних металів, характерних для карбонатитових комплексів (TR_{Ce} , Nb).

Ключові слова: апокварцитові феніти, лужні мінерали, Східне Приазов'я, бастнезит, фенітизація.

Вступ. Феніти вперше виділені В.Х. Бреггером у 1921 р. [17] у карбонатитовому комплексі Фен (Норвегія) як утворення, що сформувалися в процесі реакції та сплавлення лужної магми мельтейгітового складу з гранітами рами. Пізніше (1948) Г. фон Екерман [19] розглядав феніти як екзоконтактові апогранітоїдні метасоматити навколо інтрузій карбонатитів (штоки, дайки). Усі інші силікатні лужні породи (ійоліт-мельтейгіти, нефелінові та лужні сієніти тощо) він описував як утворення інтенсивної фенітизації з можливим плавленням (реоморфізмом) навколишніх гранітоїдів. Пізніше дослідження карбонатитових комп-

лексів у Карело-Кольській та Маймеча-Котуйській провінціях [4, 12] показали, що інтенсивної фенітизації зазнають, окрім найбільш поширених гранітоїдів, інші кварцвмісні або суттєво кварцові породи — пісковики, кварцити, аргіліти. До того ж, у фенітах по таких породах трапляються деякі специфічні лужні мінерали (наприклад, евідіаліт, лампрофіліт [3]), а з апокварцитовими фенітами масиву Маган — егірин-апатитові породи (маганіти) і однойменне родовище апатиту. Зрештою, лужні апокварцитові метасоматити поширені серед джеспілітів Українського щита (УЩ). З ними пов'язані уранова та ванадій-скандієва мінералізація [2, 14].

Нещодавно під час дослідження апогранітоїдних фенітів Східного Приазов'я було ви-

© С.Г. КРИВДІК, В.В. ШАРИГІН,
В.Г. МОРГУН, О.В. ДУБИНА, 2013

явлено одне відслонення фенітизованих кварцитів із рідкісноземельною мінералізацією (монацит, бастнезит) й деякими незвичними та рідкісними мінералами — магнезіоарфведсонітом з підвищеним вмістом літію, фтористими низькоглиноземистими слюдами, хром-і ніобійвмісним рутилом, ільменітом з високим вмістом цинку, оксидами з серії голандит — коронадит тощо. Цей прояв фенітів коротко описано в наших попередніх публікаціях [8, 9, 11, 13]. У даній статті узагальнено результати останніх досліджень цього цікавого прояву апокварцитових фенітів та вперше наведено результати мікрозондового та хімічного дослідження породоутворювальних та акцесорних мінералів.

Методи дослідження. Крім традиційних петрографічних методів для ідентифікації міне-

Таблиця 1. Хімічний склад апокварцитових фенітів б. Тунікова

Table 1. Chemical composition of apoquartzite fenites from the Tunikova gully

Number of analysis	1	2	3	4	5
Number of sample	2010/A4	2010/A5	2010/A10	2010/A12	2010/A3
SiO ₂	63,98	68,84	86,99	81,87	83,76
TiO ₂	1,02	1,15	0,23	0,38	0,85
Al ₂ O ₃	2,89	1,5	1,39	1,44	2,11
Fe ₂ O ₃	12,82	11,3	4,02	4,41	3,32
FeO	3,43	3,15	2	4	2,57
MnO	0,58	0,54	0,1	0,22	0,27
MgO	3,67	3,53	1,66	2,16	0,94
CaO	1,25	0,83	0,62	0,52	0,82
Na ₂ O	5,57	5,89	2,1	3,35	2,5
K ₂ O	0,08	0,7	0,3	0,73	1,67
P ₂ O ₅	0,25	0,24	0,03	0,06	0,01
TR ₂ O ₃	1,48	0,45	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,24	0,22	0,1	0,12	0,14
LOI	1,72	0,88	0,13	0,38	0,33
S	—	—	—	0,02	—
Sum	99,7	99,22	99,69	99,64	99,29
(Na + K)/Al	3,47	6,96	2,72	4,38	2,76
Fe/(Fe + Mg)	0,82	0,8	0,78	0,81	0,77

Примітка. 1, 2 — меланократові з егіриновими прожилками; 3—5 — лейкократові з вкрапленістю лужного амфіболу. Аналізи виконано в хімічній лабораторії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик О.П. Красюк.

Note. 1, 2 — melanocratic with aegirine veins; 3—5 — leucocratic with impregnation of alkaline amphibole. Analysis are carried out in the chemical laboratory of M.P. Semenenko IGMOF NAS of Ukraine, analyst O.P. Krasnyuk.

ралів і визначення їх взаємовідношень в апокварцитових фенітах б. Тунікова був використаний сканувальний мікроскоп *TESCAN MIRA 3MLU* (Інститут геології та мінералогії ім. В.С. Соболева Сибірського відділення РАН (Новосибірськ — ІГМ СВ). Хімічний склад породоутворювальних і акцесорних мінералів був проаналізований з застосуванням *EDS* методу (струм 1 нА), інтерпретацію результатів здійснено за програмою *INCA*. Як стандарти для більшості елементів були використані прості оксиди, метали і силікати: SiO₂ (Si, O), Al₂O₃ (Al), діопсид (Mg, Ca), альбіт (Na), ортоклаз (K), Ca₂P₂O₇ (P), BaF₂ (Ba, F), Cr₂O₃ (Cr), пірит (S), Ti⁰, Fe⁰, Mn⁰, Zn⁰ та ін. Хімічний склад рудних мінералів із фенітів б. Тунікова (рутил, ільменіт) був визначений на мікрозонді *JEOL JXA-8100* в ІГМ СВ. Параметри зйомки: струм 30 нА, прискорювальна напруга 20 кВ, розмір мікрозондового пучка 2 мкм. Стандарти: рутил та ільменіт (Ti), MnFe₂O₄ (Mn, Fe), ZnFe₂O₄ (Zn), Cr₂O₃ (Cr), LiNbO₃ (Nb), MgAl₂O₄ (Mg, Al). Склад лужних амфіболів із фенітів Дмитрівки, використаних для порівняння, визначено на мікрозонді *Camebax-Micro* в ІГМ СВ. Валові аналізи порід і лужних амфіболів б. Тунікова виконані в хімічній лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик О.П. Красюк.

Геологічне положення та первинна природа суттєво кварцових фенітизованих порід. Фенітизовані кварцити та розвинені по них апокварцитові феніти (табл. 1) було виявлено у б. Тунікова, яка є лівою притокою б. Валі-Тарама. Цей прояв знаходиться на 9 км південніше від Октябрського лужного масиву, на 1 км південніше с. Краснівка. Кварцити було розкрито бульдозером під час нагортання дамби нижнього ставу. Ділянка фенітизованих кварцитів розкрита фрагментарно і має розміри до 10 м, загальна площа цього штучного відслонення становить кілька десятків квадратних метрів і знаходиться трохи нижче північного кінця дамби. Поруч у правому борті дещо вище цієї ж дамби і навпроти фенітизованих кварцитів розкрито (теж у результаті спорудження дамби) невелику ділянку типових апогранітоїдних фенітів (з прожилками лужного амфіболу та егірину), властивих багатьом проявам Східного Приазов'я [8, 9, 11]. Вище в цій же балці (0,8 км проти течії) були виявлені апофенітові альбітити [11, 13]. Біля південно-

го закінчення дамби на протилежному лівому березі ставу фрагментарно розкрито глиноземисті метаморфічні породи та евлітові кварцити, а дещо вище на тому ж березі біля урізу води спостерігається невелике відслонення вапнисто-силікатних кристалосланців.

Глиноземиста метаморфічна порода має масивну текстуру і середньозернисту структуру і складається з кварцу (до 50 %), калішпату (20–30 %), макроскопічно добре видимого червонуватого гранату (20–30 %) та підпорядкованої кількості кордієриту, силіманіту та магнетиту. Евлітовий кварцит має смугасту текстуру, середньозернисту структуру і складається переважно з кварцу (70–80 %) та гранату, з вкрапленістю магнетиту та незначною кількістю залізного ортопіроксену (евліту) з чітко вираженим дихроїзмом з рожевим та синювато-зеленим забарвленням. Такі породи зазвичай називають евлізітами.

Вапнисто-силікатний кристалосланець представлений масивною середньозернистою породою, яка складається переважно з зеленуватого саліту (20–30 %), зміненого плагіоклазу (30–40 %), кварцу (до 10–15 %) та підпорядкованого скаполіту.

Первинна структура фенітизованого кварциту не збереглася. Тепер порода має масивну текстуру і забарвлена в світло-сірий з синюватим відтінком колір. Порода неоднорідна, в найменш змінених ділянках складається з кварцу (до 90 % і більше) з досить частою дрібною вкрапленістю синього (в шліфах) амфіболу та дрібних зерен призматичного руті-

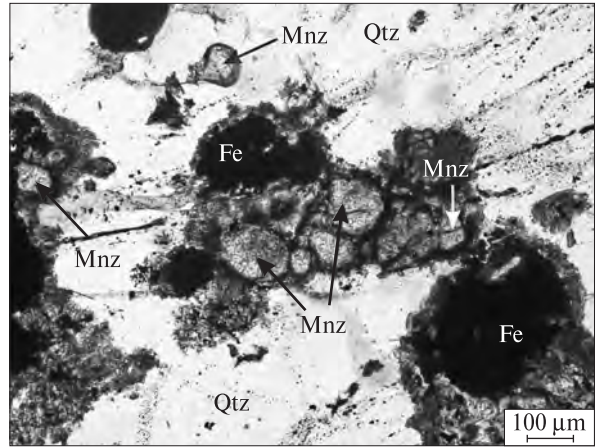


Рис. 1. Виділення сегрегацій монациту в фенітизованому кварциті: Fe — оксиди заліза, Mnz — монацит
Fig. 1. Monazite segregation in the fenitized quartzite: Fe — Fe oxide, Mnz — monazite

лу, інколи монациту (рис. 1). Ділянками в породі спостерігаються скупчення та прожилки потужністю в кілька сантиметрів, які складаються переважно з егірину та лужного амфіболу. До них приурочено виділення титаніту та рідкісноземельних фторкарбонатів.

Крім того, в породі порівняно часто наявні зональні агрегати лужних мінералів: навколо слюди на контакті з кварцом розвиваються лужний синій амфібол та егірин, який в напрямку до центру лусок змінюється облямівкою мікрокліну навколо флогопіту (центр агрегатів) (рис. 2). Деякі агрегати складаються тільки з зовнішньої облямівки синього амфіболу і дрібних зерен польових шпатів, інколи

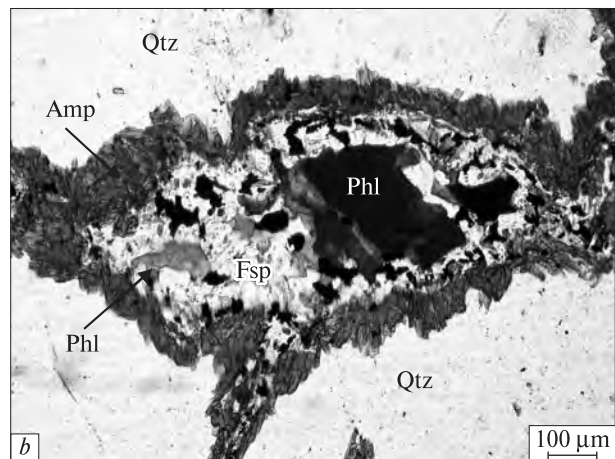
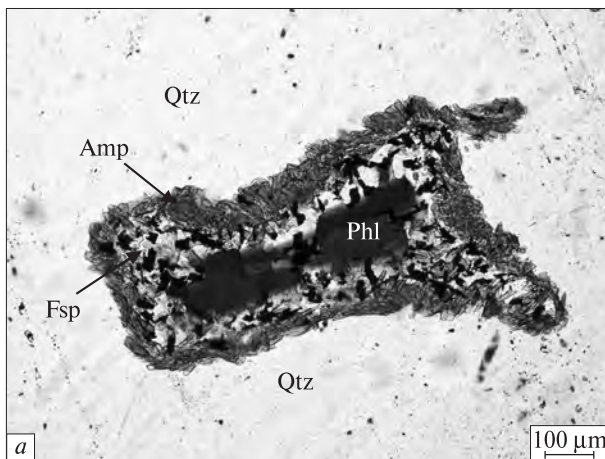


Рис. 2. Заміщення слюди асоціацією калішпату і арфведсоніту в фенітизованому кварциті: Amp — арфведсоніт, Fsp — калішпат, Phl — фторфлогопіт, Qtz — кварц

Fig. 2. The replacement of mica by feldspar and arfvedsonite in the fenitized quartzite: Amp — arfvedsonite, Fsp — feldspar, Phl — fluorophlogopite, Qtz — quartz

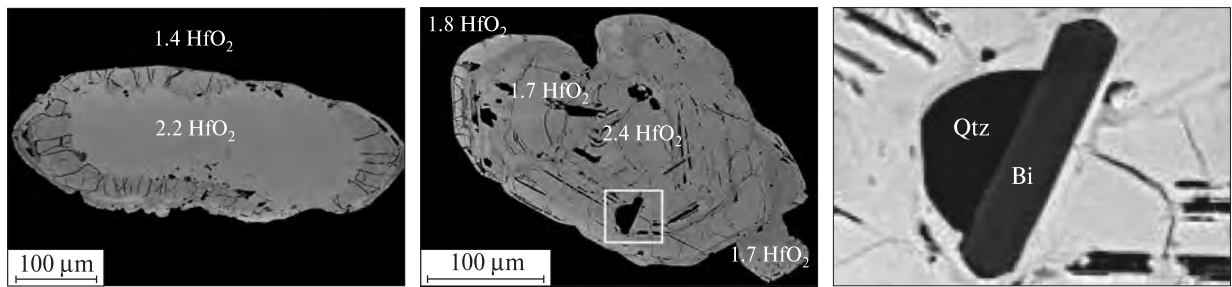


Рис. 3. Індивідуальні зерна циркону із апокварцитових фенітів б. Тунікова, зр. 2010/А-3, сканувальна мікроскопія, фотографії в обернено-розсіяних електронах. Концентрація HfO_2 — мас. %. Bi — біотит, Qtz — кварц

Fig. 3. Individual zircon grains from apoquartzite fenites of the Tunikova gully, sample 2010/A-3, scanning microscope, backscattered electron image. The concentration of HfO_2 in wt. %. Bi — biotite, Qtz — quartz

з реліктами слюди (або без останньої). Очевидно, такі агрегати — це повністю або майже повністю заміщені дрібніші зерна флогопіту.

Розглянуті структури утворення лужних піроксенів і амфіболів на контакті кварцу з флогопітом можна назвати "негативними відбитками" подібних коронарних структур у фенітизованих гранітоїдах, де навколо кварцу і на його контактах з біотитом утворюються піроксенові, лужнопольовошпатові та альбітові облямівки. Різниця лише в тому, що у кварцитах біотит оточений кварцом, а в гранітоїдах кварц має підпорядковане значення, перебуває в польовошпатовій масі і подекуди контактує з біотитом. Сам же механізм утворення лужних піроксенів та амфіболів у процесі фенітизації гранітоїдів і кварцитів є подібним або ідентичним. Лужні піроксени та лужні амфіболи утворюються за рахунок заміщуваних флогопітів (або інших фемічних мінералів), кремнезему кварцу та привнесеного натрію, можливо, частково заліза, магнію та кальцію.

Асоціацію названих вмісних порід та послідовність їх розташування — істотно кварцових, глиноземистих і вапнисто-кремнистих — можна розглядати як метаморфізовані докембрійські відклади, в розрізі яких суттєво кварцові породи — це алювіальні піски, гранатові породи з кордієритом і силіманітом — глинисті, а вапнисто-силікатні кристалосланці — мергелисті відклади. Можливо, у б. Тунікова наявні також нерозкриті ерозією карбонатні породи, що завершують розріз осадових. Карбонатні породи описано в цьому районі (б. Полкова) та південніше, у Старокримському кар'єрі. Можна припустити, що підвищений вміст рутилу (1 % і більше) в суттєво кварцовій породі, названій нами кварцитом, може свідчити про її первинно алювіальну

природу. До того ж хімічний склад цього рутилу, як буде показано нижче, виявився незвичним для метаморфічних порід. Можливо, що монацит і циркон (рис. 3) (з заокругленими "обкатаними" контурами зерен) також належать до алювіальних мінералів первинних піщаних відкладів.

На підставі розглянутих вище парагенезисів мінералів можна вважати, що асоціація порід, кварцити якої зазнали фенітизації, була метаморфізована за умов гранулітової (евлізити) або високої гранулітової фації. Південніше досліджуваного району (Старокримський кар'єр) поширені чарнокітоїди токмацького комплексу, а північніше, в Хлібодарівському кар'єрі — ендербіти хлібодарівського комплексу. Як відомо, синювате та фіолетове забарвлення кварцу, яке спостерігається в досліджуваних фенітизованих кварцитах, властиво гранітоїдам і польовошпат-кварцовим породам гранулітової фації ультраметаморфізму (ендербітів, чарнокітів).

Відзначимо також, що у районі розвитку досліджуваних фенітизованих кварцитів та апогранітоїдних фенітів наявні дайки егірино-вих мікрофойяїтів, які описані в [6, 7]. Одна з таких дайок була частково розкрита у відповідній канаві ставу, проте на даний час вона засипана, очевидно, під час відновлення дамби, а навколо знаходяться делювіальні брили цих порід. Дайки егіринових мікрофойяїтів відслонюються і в сусідній б. Хавалишина, а дайки мікросієнітів — у берегових скельних відслоненнях правого борту б. Валі-Тарама майже навпроти гирла б. Тунікова. Потужність цих дайок незначна (до 0,5—0,8 м) і лише дайка у колишній відповідній канаві була розкрита приблизно на 1,0 м її потужності. Дайки цих порід мають субмеридіональне або північно-

східне простягання, як і деякі прожилки егірину в апокварцитових фенітах. Це, ймовірно, зумовлено тим, що фенітизація і дайки мікрофойяїтів були приурочені до тектонічної зони з системою тріщин вказаного напрямку.

Найбільш цікавим фактом, який стосується походження досліджуваних фенітів, є відсутність останніх в екзоконтактах згаданих дайок мікрофойяїтів. Вони відсутні і в інших райо-

нах Октябрського масиву, де спостерігалися контакти нефелінових сієнітів з навколишніми гранітоїдами. Натомість жили карбонатитів у Хлібодарівському кар'єрі повсюдно супроводжуються апогранітоїдними фенітами.

Особливості хімізму мінералів. На даний час за допомогою мікрозондового аналізу досить детально досліджено лужний амфібол, слюди (переважно флогопіт), частково титаніт, рутил

Таблиця 2. Хімічний склад лужних амфіболів з апокварцитових фенітів б. Тунікова (зр. 2010/А-3)

Table 2. Chemical composition of alkaline amphibole of apoquartzite fenites from the Tunikova gully (sample 2010/A-3)

Number of analysis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	53,52	55,01	54,52	54,35	53,36	54,11	54,40	53,53	54,59	54,97	54,00	55,88	53,87
TiO ₂	1,10	0,89	1,00	0,78	0,62	0,90	0,74	0,98	1,16	1,51	1,07	0,38	0,31
Al ₂ O ₃	0,21	0,19	0,19	0,11	—	0,15	0,14	0,28	0,12	0,22	—	—	0,23
FeO	15,31	15,23	16,99	15,00	12,57	16,38	16,46	15,03	13,41	12,02	13,08	14,43	17,42
MnO	1,36	1,63	1,30	1,49	1,58	1,55	1,50	1,52	1,34	1,51	1,6	1,43	1,16
ZnO	0,08	0,05	0,09	0,07	—	0,02	0,03	—	0,02	0,08	—	—	0,07
MgO	13,33	12,52	11,96	13,55	13,05	11,48	11,06	11,49	14,31	15,12	13,02	13,15	11,83
CaO	0,42	0,59	0,31	0,54	0,52	0,29	0,32	0,32	0,54	0,72	0,63	0,57	0,44
Na ₂ O	9,64	9,20	9,59	9,61	9,68	8,88	8,43	9,25	9,22	9,37	9,41	9,38	8,61
K ₂ O	2,29	1,75	2,03	1,74	1,59	2,04	2,01	1,90	1,85	2,01	1,64	1,90	2,11
F	3,56	3,72	3,48	3,44	4,20	3,76	3,63	3,63	3,77	3,21	3,47	—	3,29
Sum*	99,32	99,21	99,99	99,23	97,17	97,98	97,28	97,94	98,74	99,39	97,91	97,14	97,95
<i>Normalization to 13 cations and charge balance</i>													
Si	7,86	8,06	7,99	7,93	8,15	8,08	8,16	8,13	7,95	7,91	8,12	8,16	7,99
Al ^{IV}	0,04	0,03	0,03	0,02	—	0,03	0,02	0,05	0,02	0,04	—	—	0,04
Al ^{VI}	—	0,09	0,02	—	0,15	0,10	0,18	0,18	—	—	0,12	0,16	0,03
Ti	0,12	0,10	0,11	0,09	0,07	0,10	0,08	0,11	0,13	0,16	0,12	0,04	0,03
Fe ³⁺	0,69	0,52	0,56	0,74	0,21	0,57	0,53	0,27	0,71	0,60	0,27	0,41	0,89
Fe ²⁺	1,20	1,35	1,52	1,09	1,39	1,48	1,53	1,64	0,92	0,85	1,38	1,35	1,27
Mn	0,17	0,20	0,16	0,18	0,20	0,20	0,19	0,20	0,16	0,18	0,20	0,18	0,15
Zn	0,01	0,01	0,01	0,01	—	—	—	—	—	0,01	—	—	0,01
Mg	2,92	2,73	2,61	2,95	2,97	2,55	2,47	2,60	3,10	3,24	2,92	2,86	2,62
Ca	0,07	0,09	0,05	0,08	0,09	0,05	0,05	0,05	0,08	0,11	0,10	0,09	0,07
Na	2,75	2,61	2,73	2,72	2,87	2,57	2,45	2,72	2,60	2,62	2,74	2,66	2,48
K	0,43	0,33	0,38	0,32	0,31	0,39	0,38	0,37	0,34	0,37	0,31	0,35	0,40
F	1,65	1,72	1,61	1,59	2,03	1,77	1,72	1,74	1,74	1,46	1,65	—	1,54
Mg#	0,61	0,59	0,56	0,62	0,65	0,56	0,54	0,58	0,66	0,69	0,64	0,62	0,55

П р и м і т к а. * Суму надано з вирахунком 0,42 % F. *Позиція амфіболових зерен:* 1 — включення в рутилі; 2 — на краю зерна рутилу зростки з кварцом; 3 — велике зерно, контактує з рутилом; 4, 5 — порівняно велике (>50 μm) зерно, зросток з рутилом, монацитом і бастнезитом; 6—8 — ідіоморфні кристалики (>30 μm), включені в рутилі; 9—11 — зростки з рутилом і включення в ньому; 12 — на краю зерна рутилу зросток з амфіболом; 13 — дрібні ідіоморфні включення в бастнезиті. Аналізи виконано на сканувальному мікроскопі *TESCAN MIRA 3MLU* (ан. 5, 8, 11, 12) і мікроаналізаторі *Camebax Micro* (ан. 1—4, 6, 7, 9, 10, 13) в ІГМ СВ РАН (Новосибірськ, Росія), аналітик В.В. Шаригін.

Note. * Sum without 0.42 % F. *Amphibole grain position:* 1 — inclusion in rutile; 2 — intergrowth with quartz on the border of rutile grain; 3 — large grain, contacts with rutile; 4, 5 — relative (>50 μm) large grain, intergrowth with rutile, monazite and bastnäsite; 6—8 — idiomorphic grains (>30 μm), inclusion in rutile; 9—11 — intergrowth with rutile and inclusion therein; 12 — on the border of rutile intergrowth with amphibole; 13 — fine-grained idiomorphic inclusions in bastnäsite. Analyses are carried out using *TESCAN MIRA 3MLU* scanning microscope (an. 5, 8, 11, 12) and *Camebax Micro* electron microprobe (an. 1—4, 6, 7, 9, 10, 13) in IGM SD of RAS (Novosibirsk, Russia), analyst V.V. Sharygin.

та ільменіт. Для інших мінералів (лужний амфібол, слюда, егірин, монацит, бастнезит, циркон, титаніт, калішпат) є результати *EDS* аналізів (сканувальна мікроскопія). Для двох концентратів амфіболу виконано хімічний аналіз з визначенням вмісту літію та фтору. Крім того, було визначено (*EDS* і мікрозондовий аналіз) сфалерит (включення в рутил), а у протолочках виявлено порівняно великі зерна (понад 300 μm) тонкозернистого агрегату взаємного проростання монациту і складного оксиду серії коронадит — голандит.

Із силікатів найкраще вивченим є лужний амфібол, що утворює реакційні облямівки навколо слюдистого мінералу (рис. 2), діагностованого в шліфах як флогопіт, а також окре-

мі зерна в амфібол-егіринових прожилках. У протолочках спостерігалися зростки амфіболу з рутилом. Включення амфіболу наявні в бастнезиті та рутилі (з низ зроблено *EDS* аналізи) (табл. 2; рис. 4).

За даними хімічних і мікрозондових аналізів, амфібол має склад близький до магнезіо-арфведсоніту. Висока концентрація фтору (2,6—4,2 %) та підвищена літію (0,42—0,46 % Li₂O) роблять досліджуваний амфібол подібним до фторлікеїту (*fluoroleakeite*), виділеного недавно в Казахстані в апогранітоїдних лужних метасоматитах [18] (табл. 3). Слід лише відзначити, що лужний амфібол з апокварцитових фенітів б. Тунікова відрізняється від казахського фторлікеїту значно вищим вмістом

Таблиця 3. Хімічний склад амфіболів з апокварцитових фенітів б. Тунікова (1, 2), мікроклін-альбітових фенітів з с. Дмитрівка (3, 4) та фторлікеїту з Казахстану (5)

Table 3. Chemical composition of amphiboles from apoquartzite fenites from the Tunikova gully (1, 2), microcline-albite fenites from Dmytrivka village (3, 4) and fluoroleakeite from Kazakhstan (5)

Number of analysis	1	2	3	4	5	Number of analysis	1	2	3	4	5
Number of sample	2010/A-3		ДМ-15		—	Number of sample	2010/A-3		ДМ-15		—
SiO ₂	53,43	54,00	50,95	51,27	53,34	<i>Normalization to 13 cations and charge balance</i>					
TiO ₂	0,58	0,64	0,41	0,29	1,27	Si	7,91	7,98	7,77	7,87	7,93
ZrO ₂	—	—	—	0,2	—	Al ^{IV}	0,09	0,01	0,23	0,13	0,07
Al ₂ O ₃	0,87	0,76	1,72	1,12	0,62	Al ^{VI}	0,06	0,12	0,08	0,07	0,03
Fe ₂ O ₃	12,43	4,66	—	—	15,1	Ti	0,06	0,07	0,05	0,03	0,14
V ₂ O ₃	—	—	—	—	0,06	Fe ⁺³	0,77	0,58	1,10	1,09	1,69
FeO	4,55	11,9	21,56	21,19	6	Fe ⁺²	1,18	1,41	1,65	1,63	0,75
MnO	1,26	1,9	3,85	4,24	2,04	Mn	0,16	0,24	0,50	0,55	0,26
ZnO	—	—	1,02	0,96	0,18	Zn	0,00	0,00	0,11	0,11	0,02
MgO	11,33	10,6	6,58	6,58	6,4	Mg	2,50	2,34	1,50	1,51	1,42
CaO	1,56	1,56	0,32	0,28	0,13	Li	0,27	0,25	0,00	0,00	0,66
Na ₂ O	9,05	9,16	8,07	7,93	9,08	Ca	0,25	0,25	0,05	0,05	0,05
K ₂ O	1,68	1,62	2,21	2,2	1,98	Na	2,60	2,63	2,39	2,36	2,62
Li ₂ O	0,46	0,42	Не визн.	Не визн.	1,1	K	0,32	0,31	0,43	0,43	0,38
LOI	0,89	1,49	—	—	0,16	F	1,24	1,36	1,10	1,07	1,57
F	2,65	2,90	2,28	2,20	3,33	Mg#	0,56	0,54	0,35	0,36	0,37
Sum	100,74	101,61	99,17	98,39	100,79						
—O=F	1,11	1,21	0,96	0,93	1,4						
Sum	99,83	100,4	98,21	97,46	99,39						

Примітка. 1, 2 — хімічні аналізи двох мономінеральних фракцій амфіболу (важка 3,15 г/см³ — ан. 1 і легка 3,15 г/см³ — ан. 2) з апокварцитового феніту б. Тунікова; 3, 4 — мікрозондові аналізи амфіболів з мікроклін-альбітових з астрофілітом фенітів з с. Дмитрівка; 5 — фторлікеїт з Казахстану [18]. Аналізи 1, 2 виконано в хімічній лабораторії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик О.П. Красюк; ан. 3 і 4 виконано на мікроаналізаторі *Camebax Micro* в ІГМ СВ РАН (Новосибірськ, Росія), аналітик В.В. Шаригін.

Note. 1, 2 — chemical composition of two monomineral amphibole fractions (heavy 3.15 g/cm³ — an. 1 and light 3.15 g/cm³ — an. 2) from apoquartzite fenites of the Tunikova gully; 3, 4 — amphibole microprobes from microcline-albite with astrophyllite fenites of Dmitrovka village; 5 — fluoroleakeite from Kazakhstan [18]. Analyses 1 and 2 are carried out in the chemical laboratory of M.P. Semenenko IGMOF NAS of Ukraine, analyst O.P. Krasnyuk; an. 3 and 4 — using Camebax Micro electron microprobe in IGM SD of RAS (Novosibirsk, Russia), analyst V.V. Sharygin. Не визн. — not found.

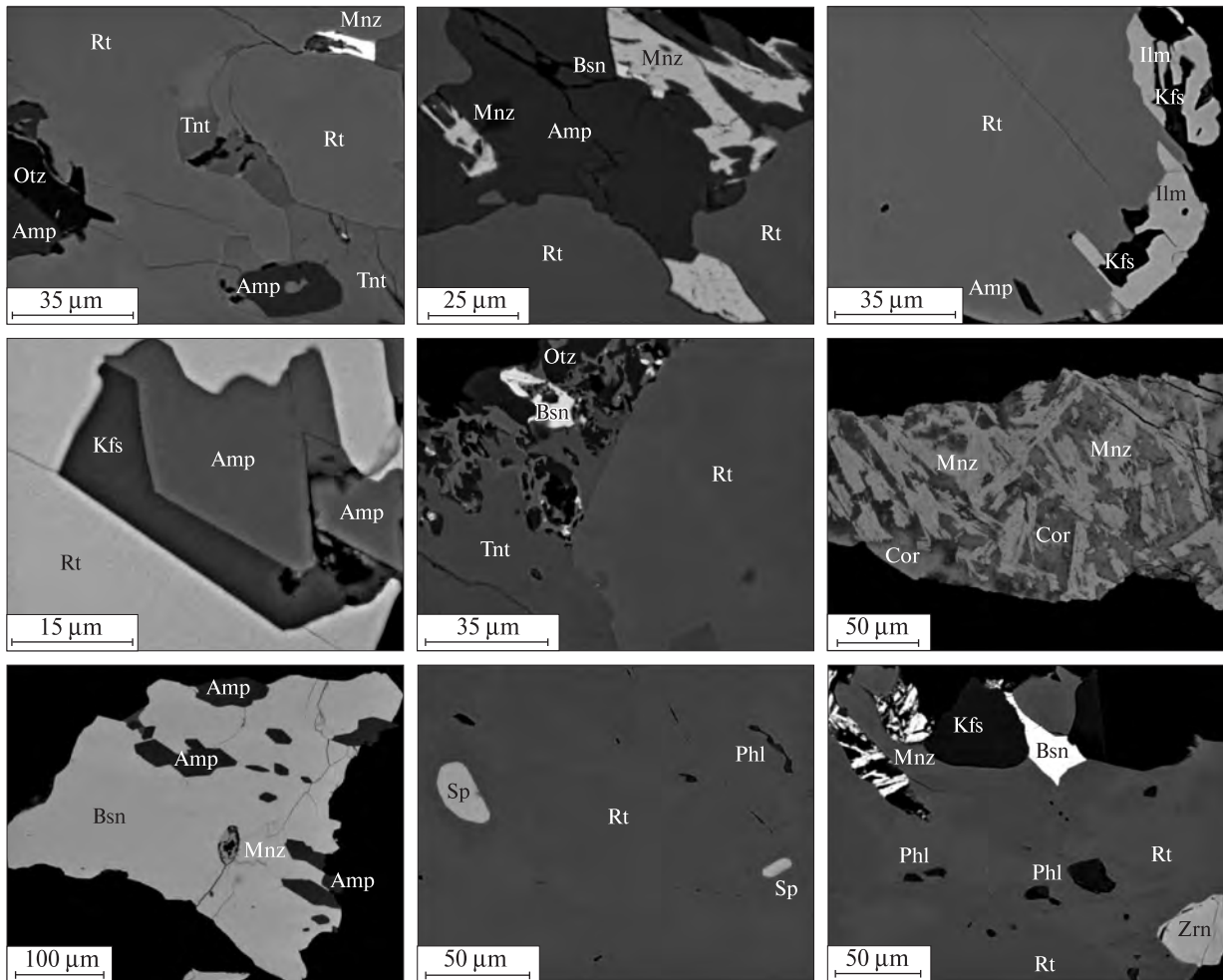


Рис. 4. Апокварцитові феніти б. Тунікова, зр. 2010/А-3, сканувальна мікроскопія, фотографії в обернено-розсіяних електронах: Amp — лужний амфібол, Bsn — бастнезит, Cor — коронадит-голандит, Ilm — ільменіт, Kfs — калішпат, Mnz — монацит, Phl — фторфлогопіт, Qtz — кварц, Rt — рутил, Sp — сфалерит, Tnt — титаніт, Zrn — циркон

Fig. 4. Apoquartzite fenites of the Tunikova gully, sample 2010/A-3, scanning microprobe, backscattered electron image: Amp — alkaline amphibole, Bsn — bastnäsite, Cor — coronadite-hollandite, Ilm — ilmenite, Kfs — feldspar, Mnz — monazite, Phl — fluorophlogopite, Qtz — quartz, Rt — rutile, Sp — shpalerite, Tnt — titanite, Zrn — zircon

магнію (10,6—11,3 і 6,40 % MgO відповідно). За магnezіальністю лужні амфіболи з мікроклін-альбітових фенітів та альбітитів с. Дмитрівка досить подібні до казахського фторлікеїту. Для порівняння наводимо результати хімічних, мікрозондових та деяких EDS аналізів амфіболів з фенітів б. Тунікова, с. Дмитрівка та фторлікеїту з Казахстану (табл. 3). Цілком можливо, що амфібол б. Тунікова відповідає ряду магнезіоарфведсоніт — фторлікеїт $\text{NaNa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2 - \text{NaNa}_2(\text{Mg}_2 \times \text{Fe}^{3+}\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$.

Відзначимо ще такі особливості хімізму, як низький вміст CaO, Al_2O_3 , TiO_2 в досліджуваних амфіболах. Підвищений вміст TiO_2 (до 1,5 %) у деяких аналізах зумовлений, очевид-

но, малим розміром зерен амфіболу та його контактом з рутилом (або й включеннями в останньому). Амфіболи, включені в бастнезиті (мінералі без титану і кальцію), мають зовсім низький вміст TiO_2 (0,31 %) та CaO (0,44 %). Втім не виключено неоднорідність у складі лужного амфіболу, який заслуговує на подальше мікрозондове дослідження. Результати хімічних аналізів концентратів амфіболу показують також невисокий вміст титану (0,6 % TiO_2) (табл. 3).

Егірін залишився мало вивченим мінералом фенітів. Він утворюється разом з лужним амфіболом і калішпатом як реакційний мінерал у процесі заміщення слюдистого мінералу, проте в прожилках егірін є головним породо-

утворювальним мінералом. Наявні лише два аналізи дрібних зерен егірину, які виділяються як зростки по краю більшого зерна рутилу. Очевидно, цим зумовлено високий вміст титану в егірині (3,10–3,35 % TiO₂). Проте ці аналізи показують, що егірин практично близький до стехіометричного складу (акміт):

в ньому зовсім не фіксуються CaO, MnO і відзначався низький вміст MgO і Al₂O₃ (близько 1 %). В одному із аналізів фіксувалося до 1,0 % V₂O₃.

Слюда, що в шліфах виглядала як біотит, має дещо незвичний склад. Аналізувалися тільки слюди, які потрапили в препарати

Таблиця 4. Хімічний склад слюд з апокварцитових фенітів б. Тунікова (зр. 2010/А-3)

Table 4. Chemical composition of micas from apoquartzite fenites from the Tunikova gully (sample 2010/A-3)

Number of analysis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	43,45	41,62	47,85	47,77	46,23	48,16	48,52	48,61	48,48	47,48	37,05
TiO ₂	0,85	1,18	2,03	1,81	3,67	3,40	2,60	3,46	3,63	2,29	4,74
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0,26	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	10,05	10,60	6,92	6,84	6,76	6,21	5,89	6,32	4,57	6,95	14,68
FeO	7,55	8,97	6,36	6,25	7,23	6,48	5,92	6,52	6,21	6,15	17,79
MnO	0,54	0,63	0,03	0,04	0,22	0,15	0,03	0,04	0,26	0,15	0,10
ZnO	0,07	0,03	0,07	0,07	—	—	—	—	0,04	—	—
MgO	20,95	19,97	20,05	20,49	18,89	19,25	20,08	19,49	19,57	20,22	12,48
BaO	0,02	0,09	—	—	—	0,07	—	—	—	—	0,10
SrO	—	—	0,05	—	—	0,07	0,12	0,04	0,04	0,09	0,00
Na ₂ O	0,17	0,15	0,21	0,19	0,75	0,78	0,23	0,27	0,31	0,26	0,48
K ₂ O	10,68	10,45	10,72	10,77	10,24	10,52	10,82	10,71	10,49	10,68	9,01
Rb ₂ O	0,16	0,20	0,17	0,17	—	0,16	0,15	0,16	0,15	0,16	0,12
Cs ₂ O	—	0,05	0,04	0,03	—	0,03	0,03	—	0,07	—	—
F	6,96	6,54	7,24	7,66	7,97	7,27	7,30	7,18	7,34	7,50	1,02
Sum*	98,50	97,72	98,68	98,86	98,88	99,50	98,62	99,77	98,07	98,78	97,15
<i>Normalization to 11 oxygens</i>											
Si	3,16	3,08	3,43	3,43	3,35	3,44	3,48	3,44	3,50	3,41	2,77
Al ^{IV}	0,86	0,93	0,59	0,58	0,58	0,52	0,50	0,53	0,39	0,59	1,29
Al ^{VI}	—	—	—	—	0,07	0,04	0,02	0,03	0,11	—	—
Ti	0,05	0,07	0,11	0,10	0,20	0,18	0,14	0,18	0,20	0,12	0,27
Fe	0,46	0,56	0,38	0,38	0,44	0,39	0,36	0,39	0,38	0,37	1,11
Mn	0,03	0,04	—	—	0,01	0,01	—	—	0,02	0,01	0,01
Mg	2,27	2,20	2,14	2,19	2,04	2,05	2,15	2,06	2,11	2,16	1,39
Na	0,02	0,02	0,03	0,03	0,11	0,11	0,03	0,04	0,04	0,04	0,07
K	0,99	0,99	0,98	0,99	0,95	0,96	0,99	0,97	0,97	0,98	0,86
Rb	0,01	0,01	0,01	0,01	—	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
F	1,60	1,53	1,64	1,74	1,83	1,64	1,65	1,61	1,68	1,70	0,24
Mg#	0,83	0,80	0,85	0,85	0,82	0,84	0,86	0,84	0,85	0,85	0,56

П р и м і т к а. * Суму надано з вирахунком 0,42 % F. 1, 2 — фторфлогопіт-І, дрібнозернистий агрегат зростків з калішпатом і оксидом заліза на краю більшого зерна рутилу; 3—10 — низькоглиноземистий фторфлогопіт-2 (з високим вмістом тайніолітового міналу?), дрібні включення в одному зерні рутилу; 9, 10 — дрібні включення в рутилі (в ньому також є включення сфалериту); 11 — біотит, зросток із кварцом, включення в цирконі. Аналізи виконано на сканувальному мікроскопі *TESCAN MIRA 3MLU* (ан. 5) і мікрозонді *Camebax Micro* в ІГМ СВ РАН (Новосибірськ, Росія), аналітик В.В. Шаригін.

N o t e. * Sum without 0.42 % F. 1, 2 — fluorphlogopite-1, fine-grained intergrowth with feldspar and Fe-oxide on the border of large rutile grain; 3—10 — low-Al fluorphlogopite-2 (with high tainiolite minale?), small inclusions in the rutile grain; 9, 10 — small inclusions in the rutile grain (with sphalerite inclusion); 11 — biotite, intergrowth with quartz, inclusion in zircon. Analyses are carried out with a *TESCAN MIRA 3MLU* scanning microscope (an. 5) and *Camebax Micro* electron microprobe in IGM SD of RAS (Novosybirsk, Russia), analyst V.V. Sharygin.

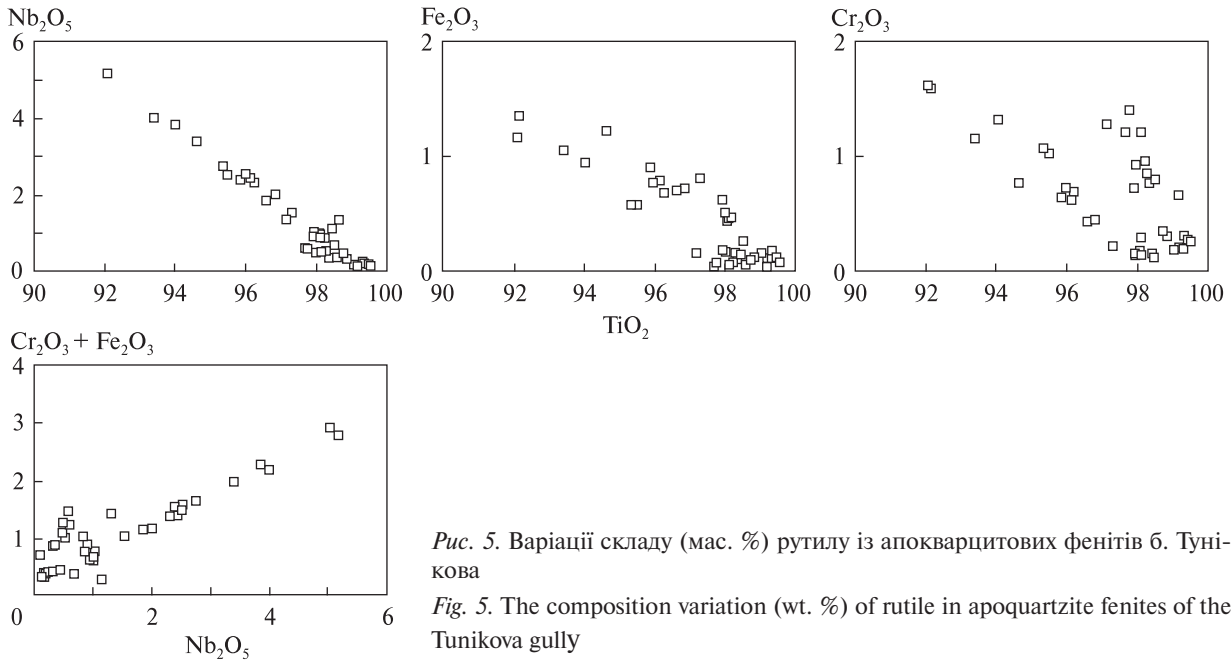


Рис. 5. Варіації складу (мас. %) рутилу із апокварцитових фенітів б. Тунікова

Fig. 5. The composition variation (wt. %) of rutile in apokvarcitic fenites of the Tunikova gully

(шашки) для мікрозондових досліджень як зростки з рутилом або дрібні включення в ньому. В той же час більші виділення слюди, реакційно заміщені калішпатом, лужним амфіболом та егірином, проаналізувати не вдалося.

На даний час, виходячи із отриманих аналізів, можна умовно виділити три різновиди слюди — біотит, фторфлогопіт-1 і фторфлогопіт-2 (табл. 4). Біотит було виявлено в зростанні з кварцом в одному із кристалічних включень у цирконі (рис. 3). Його склад близький до складу "нормальних" біотитів з високим вмістом TiO_2 (4,7 %). Схоже на те, що така титаніста слюда (разом з мінералом-хазяїном цирконом) являє собою передфенітову стадію формування і кристалізувалася за умов гранулітової або високої амфіболітової фації.

Фторфлогопіт-1 було зафіксовано на краю зерна рутилу у дрібнозернистому агрегаті, до складу якого також входять калішпат та оксид заліза. В цьому різновиді флогопіту виявлено, %: помірний вміст Al_2O_3 (10,0—10,6), низький — TiO_2 (0,9—1,2), високий — MgO (20—21) і, відповідно, низький — FeO (7,6—9,0) та досить високий — фтору (6,5—7,0).

Фторфлогопіт-2 спостерігався у вигляді дрібних включень в рутилі і характеризується дуже низьким вмістом Al_2O_3 (4,6—6,8 %) і, відповідно, високим — SiO_2 (46—48 %) та дуже високим — фтору (7,2—8,0 %). У фторфлогопіті високий вміст MgO (в середньому 19 %) і

досить низький FeO (6,0—7,2 %). Високий вміст TiO_2 (1,8—3,7 %) зумовлений, очевидно, розташованим довкола рутилом. Інші оксиди (MnO , ZnO , V_2O_5) не було виявлено, подекуди зафіксовано хром (до 0,40 % Cr_2O_3). Такі слюди за низьким вмістом Al_2O_3 і високим SiO_2 подібні до селадонітів — низькоглиноземистих слюд з фенітів с. Дмитрівка (див. нашу попередню публікацію [10]). Проте подібна низька концентрація Al_2O_3 і висока SiO_2 та F , цілком можливо, вказують на зміну складу слюд б. Тунікова та с. Дмитрівка у бік тайніоліту $\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$. На жаль, вміст Li у них поки що не проаналізовано. Подібну тенденцію раніше зафіксовано для Mg-Zn-Mn слюд із фонолітів б. Кам'яна, Октябрський масив [15, 20].

Зрештою слюди з апокварцитових фенітів б. Тунікова подібні до низькоглиноземистих слюд з фенітів с. Дмитрівка, проте в останніх наявні значні домішки марганцю і цинку та дещо нижчий вміст фтору [10].

Польові шпати в апокварцитових фенітах представлені переважно калішпатом, рідше альбітом. Як згадано вище, калішпат утворювався разом з лужним амфіболом та егірином у процесі заміщення слюди.

Проаналізовано (*EDS*) шість зерен калішпату (включення в рутилі та зростки з ним), що мають суттєво калієвий склад. Вміст натрію низький (Na_2O становить лише 0,3—0,6 %), у деяких зернах зафіксовано 0,6 % BaO .

Рутил — найбільш характерний акцесорний мінерал апокварцитових фенітів і головний мінерал титану в цих породах. Нерідко вміст рутилу становить близько 1 %, як це видно з результатів хімічних аналізів порід (табл. 1). Належність мінералу до рутилу як однієї з кристалічних форм TiO_2 підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу. Слід відмітити, що зерна рутилу мають неоднорідний склад, що іноді добре помітно на *BSE* фотографіях. Найбільш типовою є своєрідна "плямистість", осциляційна зональність спостерігається рідко (рис. 4), при цьому найбільш яскраві зони збагачені Nb, Fe і Cr. За допомогою мікрозонда проаналізовано понад 40 зерен рутилу (табл. 5). Паралельно досліджено ільменіт, утворений по краях зерен рутилу. *EDS* аналізи було виконано для інших мінералів (титаніт, слюда, амфібол, егірін, монацит, бастнезит, калішпат), які спостерігалися як зростки з рутилом та включення в ньому. Слід відзначити хорошу узгодженість і повторюваність результатів мікрозондових і *EDS* аналізів. Найбільш цікавою особливістю хімізму рутилу є наявність у кожному його зерні досить суттєвої (як для такого мінералу)

домішки хрому — від 0,2 до 1,6 % Cr_2O_3 . При цьому спостерігається виразна позитивна кореляція між вмістом хрому та ніобію, максимальний вміст якого (5,2 % Nb_2O_5) зафіксовано в зерні рутилу з максимальним вмістом хрому (1,6 % Cr_2O_3). Існує також кореляція між вмістом заліза та хрому і ніобію, хоча не така чітка, як між двома останніми елементами. Максимальний вміст заліза (1,2 %) зафіксовано в збагаченому на хром і ніобій рутилі. Якщо вважати, що це залізо має переважно тривалентну форму (для компенсації валентності), то зрозумілою є чітка кореляція між вмістом Nb_2O_5 і $(Cr_2O_3 + Fe_2O_3)$ (рис. 5). Інші елементи, досліджені за допомогою мікрозонда (Al, Ta, Mn, Mg, Zn), в рутилі відсутні (або їхній вміст надто низький для мікрозондових досліджень, наприклад Ta). Під час сканування зафіксовано ванадій (від 0,0 до 1,0 % V_2O_5).

На даний час складно запропонувати достатню інтерпретацію наявності в рутилі сумісних (Cr) і несумісних (Nb) елементів-домішок. Можна припускати, що рутил як уламковий мінерал у піщаних алювіальних відкладах був хромвмісним, а в процесі лужного метасоматозу і часткової перекристалізації відбулося

Таблиця 5. Результати мікрозондового аналізу (мас. %) рутилу та ільменіту, зр. 2010/A-3

Table 5. Major element composition (wt. %) of rutile and ilmenite, sample 2010/A-3

Number of analysis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
TiO_2	96,23	99,19	95,84	97,91	98,24	54,14	54,29	93,38	97,66	99,45	98,48	99,51	52,76
Nb_2O_5	2,32	0,18	2,38	1,03	0,54	0,07	0,07	4,02	0,59	0,18	1,13	0,15	0,21
Ta_2O_5	0,01	0,06	0,05	0,09	0	0,02	0,01	0	0	0	0,03	0	0
Cr_2O_3	0,69	0,20	0,64	0,14	0,85	0,07	0,05	1,15	1,21	0,27	0,15	0,26	0,08
FeO	0,62	0,11	0,82	0,56	0,15	29,88	28,78	0,95	0,04	0,12	0,14	0,08	24,45
MnO	0,01	0	0,02	0,01	0,02	15,35	16,06	0	0,01	0	0	0,01	17,54
ZnO	0	0	0	0,02	0	0,1	0,12	0	0	0	0	0	5
MgO	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0,02
Sum	99,88	99,71	99,75	99,75	99,80	99,63	99,40	99,51	99,51	100,02	99,86	100,02	100,06

Примітка. Al_2O_3 — нижче від межі виявлення (<0,01 мас. %); 1 — зерно рутилу з включенням амфіболу, титаніту та монацитом (проаналізовано центральну частину); 3–7 — зерно рутилу (3–5) та включення в ньому ільменіту проаналізовано світлу (3) та темні (4, 5) ділянки рутилу; 8, 9 — зерно рутилу в зростках з амфіболом і калішпатом, чисте зерно рутилу без включень, проаналізовано центральну, проміжну та крайову частини зерна відповідно; включеннями амфіболу; 15, 16 — ільменіт, що розвивається по цьому ж зерну рутилу; 17, 18 — рутил з дрібними зернами), проаналізовано темну і світлі ділянки відповідно; 19–21 — рутил з включеннями сфалериту і фторфлогопіту, виконані на мікроаналізаторі *JEOL JXA-8100* в ІГМ СВ РАН (Новосибірськ, Росія), аналітик В.В. Шаригін.

Note. Al_2O_3 — lower of detection limit (<0.01 wt. %); 1 — rutile grain with amphibole inclusion, titanite and monazite; (analyzed central part); 3–7 — rutile grain (3–5) with ilmenite inclusions (6, 7), rutile intergrowth with amphibole and 8, 9 — rutile intergrowth with amphibole and potassic feldspar; analyzed light part of rutile; 10–12 — pure rutile grain with grain correspondingly; 13 — ilmenite on the border of the previous rutile grain; 14 — rutile with amphibole inclusions; 15, rutile with fine phlogopite, monazite and zircon (on the border grain) inclusions, analyzed dark and light parts correspondingly; 16 — ilmenite, developed on this rutile grain; 17, 18 — rutile with fine phlogopite, monazite and zircon (on the border grain) inclusions, analyzed dark and light parts of grain. Analysis are carried out with a *JEOL JXA-8100* electron microscope at IGM

його збагачення ніобієм. Паралельно з цим по краях зерен рутилу утворювався ільменіт. Можливо, під час цього ж процесу утворювався титаніт (частково за рахунок вихідного рутилу і новоутворений). Є підстави вважати, що хромоносний рутил був пов'язаний з ультраосновними або лужно-ультраосновними породами. В останньому випадку в ньому можуть бути наявні одночасно хром і ніобій, як це характерно, наприклад, для ільменіту кімберлітів та лужно-ультраосновних порід карбонатитових комплексів.

Наявність включень лужного амфіболу та низькоглиноземистого фторфлогопіту в рутилі також свідчать про вплив флюїдів метасоматизації на кристалізацію (або перекристалізацію) цього мінералу. Очевидно, що рутил формував окремі (самостійні) виділення і в процесі фенітизації, позаяк він присутній у прожилкових сегрегаціях разом з егірином та лужним амфіболом.

Ільменіт, як відзначалося, утворюється по периферії зерен рутилу. Йому властивий високий вміст марганцю або марганцю і цинку одночасно — до 18 % MnO і 7,5 ZnO (табл. 5). Високий вміст цих елементів вказує на лужні

умови перетворення (заміщення) рутилу і є характерним також для інших мінералів (слюди, куплетськіт) в деяких лужних породах. Проте в ільменіті загалом значно нижчий вміст Nb (до 0,2 % Nb₂O₅) і хрому (до 0,1 % Cr₂O₃), ніж у рутилі. В ільменіті, як і в рутилі, намічається деяка позитивна кореляція між вмістом цих елементів, хоча для статистичних висновків наявних результатів недостатньо.

Відзначимо ще, що в фенітах з Дмитрівки спостерігається зворотна картина — ільменіт-пірофаніт обростає рутилом або псевдорутилом [15, 20].

Титаніт як третій мінерал титану трапляється в апокварцитових фенітах порівняно часто. Він є одним з головних мінералів-концентраторів Nb, Y, TR, частково заміщує рутил, хоча в шліфах спостерігаються його досить великі зерна. Судячи з мікрозондових та EDS аналізів, титаніт є досить неоднорідним за хімізмом і містить, %: Nb₂O₅ — від 0,2 до 2,8; Ce₂O₃ — 0,7—1,0; Nd₂O₃ — 0,45—1,1 (неодим частіше переважає над церієм); Y₂O₃ — 1,0—3,5; постійно є натрій (2,6—3,5 Na₂O) та фтор (до 1,3). Очевидно, високий вміст натрію і фтору у титаніті відображає лужний склад і підвищений вміст фтору у флюїдах фенітизації.

Монацит — перший з діагностованих у шліфах рідкісноземельних мінералів. Частіше він виділяється у вигляді дрібних ізометричних зерен, які іноді утворюють видовжені скупчення (сегрегації) з кількох дрібних кристаликів (рис. 1). Спостерігалися також зростання монациту з рутилом, включення в бастнезиті, а також агрегати проростання монациту з мінералами групи коронадиту — голандиту (рис. 4). За даними EDS аналізів, у монациті фіксується типовий для цього мінералу спектр рідкісноземельних елементів з перевагою церію над лантаном і лантану над неодимом (Ce > La > Nd), постійно наявний кальцій (6,2—6,7 % CaO), навіть у включеннях монациту в безкальцієвому бастнезиті, часто — стронцій (до 1,4 % SrO), у двох аналізах зафіксовано свинець (0,7—1,1 % PbO). Це, ймовірно, свідчить про належність мінералу до чералітової відміни (вміст торію не визначали).

Є деякі підстави вважати, що монацит разом з рутилом може належати до уламкових мінералів вихідних кварцово-піщаних алювіальних відкладів. Проте цей мінерал міг змінюватися, а, можливо, й частково утворюватися в процесі фенітизації кварцитів.

	14	15	16	17	18	19	20	21
	98,82	53,02	53,29	98,22	96,12	97,75	92,11	92,07
	0,33	0,17	0,09	0,86	2,44	0,59	5,03	5,18
	0,08	0	0	0,07	0,01	0	0,03	0
	0,31	0,04	0	0,96	0,62	1,4	1,59	1,61
	0,12	22,65	20,67	0,08	0,71	0,07	1,22	1,06
	0	16,85	18,15	0	0	0,01	0,01	0,03
	0	6,9	7,5	0	0	0	0	0
	0	0,04	0,04	0	0	0	0	0
	99,66	99,67	99,74	100,20	99,90	99,81	99,99	99,94

та монациту; 2 — рутил у зростках з амфіболом, егірином (6, 7), рутил у зростках з амфіболом і монацитом, проаналізовано світлі ділянки рутилу; 10—12 — досить 13 — ільменіт на краю цього зерна рутилу; 14 — рутил із включеннями флогопіту, монациту і циркону (на краю проаналізовано темну і світлі ділянки зерна. Аналізи

2 — intergrowth of rutile, amphibole, aegirine and monazite; analyzed light (3) and dark (4, 5) parts of rutile; out inclusions, analyzed central, middle and rim parts of this 16 — ilmenite formed on the previous rutile grain; 17, 18 — ingly; 19—21 — rutile with sphalerite inclusions and fluorophloph-SD of RAS (Novosybirsk, Russia), analyst V.V. Sharygin.

Бастнезит належить до сингенетичних мінералів апокварцитових фенітів. Він утворює окремі зерна з включеннями інших мінералів (амфіболу, монациту, оксидів заліза). Мінерал належить до церієвої відміни. Вміст рідкісноземельних елементів (TR_2O_3) становить 74–79 % ($\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$), а фтору — 10–10,5 %. Практично безкальцієвий бастнезит є головним концентратом TR.

Мінерал серії коронадит $\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8 \times \text{O}_{16}$ — голандит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$ утворює тісне проростання типу субграфічного з монацитом (рис. 4). За аналізами одного мікрозондового та *EDS* двох зерен у високомарганцевому оксиді (манганаті), вміст марганцю у формі MnO становить, %: 52,5 і 57; інших оксидів: PbO — 14 і 16; BaO — 5,6 і 5,9; SrO — 0,7–0,9; CaO — до 0,5.

Циркон — морфологія і внутрішня будова зерен різноманітні. Іноді спостерігається осциляційна зональність із зонами, декорованими кристалічними включеннями (біотит, кварц, рис. 3). Деякі зерна мають сліди розчинення і подальшого доростання. Центр і край трохи відрізняються за вмістом гафнію.

Обговорення результатів та деякі висновки щодо петрогенезису апокварцитових фенітів. На тлі широкого розвитку апогранітоїдних фенітів описаний прояв фенітизованих кварцитів і апокварцитових фенітів є поки що єдиним у Східному Приазов'ї. Це пояснюється передусім незначним поширенням кварцитів у Приазов'ї взагалі й у ділянках фенітизації зокрема.

Апокварцитові феніти відрізняються від апогранітоїдних такими особливостями мінерального складу: низьким вмістом мікрокліну та альбіту (головних мінералів апогранітоїдних фенітів), які утворюються в апокварцитових фенітах тільки на місці слюди флогопіт-анітової серії. Остання, як показують результати мікрозондового аналізу, не може належати до вихідних метаморфогенних слюд кварцитів. Як зазначено вище, наявні слюди мають низький вміст алюмінію, кількість катіонів якого в кристалохімічних формулах менша від кількості катіонів K або суми K і Na ($(\text{Na} + \text{K})/\text{Al} > 1$). Крім того, у цих слюдах багато F (до 8,0 %). Хоча такі слюди мають по суті "лужний" аґаїтовий склад, у процесі зростання інтенсивності фенітизації вони заміщуються більш лужним парагенезисом мінералів — арфведсоніт + егірин + мікроклін (вивільне-

ний фтор розподіляється між новоутвореними арфведсонітом, рідкісноземельними фторкарбонатами і титанітом). Можна припускати, що досліджувані слюди апокварцитових фенітів утворилися на проміжних стадіях фенітизації за рахунок якихось глиноземистих феїчних мінералів, можливо, типових біотитів, властивих метаморфічним породам, а самі біотити — на місці глинистого матеріалу первинних осадових відкладів. Відповідно до результатів хімічних аналізів порід (табл. 1), такого глинистого матеріалу було мало (низький вміст Al_2O_3) — на це вказує незначна кількість слюд та польових шпатів. Інколи вміст TiO_2 наближається до вмісту Al_2O_3 . Це, разом з наведеними вище даними, підтверджує висновок про первинно алювіальну природу кварцитів, які сформувалися з досить сортованих і чистих кварцових пісків, з домішкою рутилу, а також, можливо, монациту і циркону.

Низький вміст польових шпатів (і слюд) в апокварцитових фенітах та істотно польовошпатовий склад апогранітоїдних фенітів зумовлені передусім мінеральним і хімічним складом вихідних порід та кількістю в них первинного Al_2O_3 . Як відомо, алюміній через свої амфотерні властивості є інертним компонентом у лужному (і в кислотному) середовищі, тому кількість польових шпатів (мікрокліну та альбіту) в фенітах буде залежати від кількості алюмосилікатних мінералів (польові шпати, біотит, роґові обманки, гранат тощо) у вихідному субстраті, що підлягає фенітизації.

Водночас такі компоненти, як Fe, Ca, частково Mg, є рухливими в процесі фенітизації, за їхньої участі утворюються меланократові ділянки або прожилки з таких мінералів, як егірин, арфведсоніт, кальцит, частково титаніт, апатит. Відзначимо, що в деяких фенітах вміст магнію позитивно корелює з вмістом заліза, що може свідчити про одночасне привнесення цих елементів у процесі фенітизації. Тоді ж мігрує кремній, але це є наочним і показовим тільки для апогранітних фенітів, коли на місці гранітів (68–75 % SiO_2) утворюються феніти "сієнітового" складу (55–60 % SiO_2), тобто відбувається винесення кремнезему з ореолів фенітизації. У даному випадку з апокварцитовими фенітами винесення кремнезему, очевидно, відбувається тільки з тих ділянок породи, де формуються меланократові лужноамфіболові або егіринові ділянки чи прожилки. Проте останні можуть утворюва-

тися і по тріщинах у кварцитах, тобто без винесення кремнезему.

Нам здається переконливим припущення щодо алювіальної природи рутилу, зважаючи на його незвичний склад. Цей мінерал збагачений на хром (до 1,6 % Cr_2O_3) і ніобій (до 5,2 % Nb_2O_5). Логічно вважати, що підвищений вміст хрому в ільменіті вказує на його зв'язок з первинними породами ультраосновного складу, тоді як збагачення ніобієм могло відбуватися під час перекристалізації цього мінералу під дією лужних флюїдів фенітизації. Втім подібна сумісність Cr і Nb характерна, наприклад, для ільменітів кімберлітів. Досить рідкісні ільменіти в апокварцитових фенітах збагачені на ніобій, а також марганець і цинк. Такі особливості ільменіту спостерігалися в апогранітоїдних фенітах та альбітитах Дмитрівського кар'єру [16]. Як відомо, збагачення на марганець і цинк, а також утворення їх власних мінералів характерно для фемічних мінералів лужних порід як магматичного, так метасоматичного генезису [15].

У процесі фенітизації утворився також титаніт з підвищеним вмістом Nb і Ce. Рідкісноземельні фторкарбонати (бастнезит і паризит), безперечно, належать до сингенетичних мінералів фенітів.

Щодо головних мінералів апокварцитових фенітів — лужного амфіболу та егірину, то на даний час важко виділити якісь відмінності їхнього складу від таких однойменних мінералів апогранітоїдних фенітів з інших ділянок Східного Приазов'я. Проте лужні амфіболи з апокварцитових фенітів виявилися більш магnezіальними, ніж, наприклад, лужні амфіболи з апогранітоїдних фенітів с. Дмитрівка. Хоча в Приазов'ї та в інших ділянках УЩ (Березова Гать) наявні також більш магnezіальні амфіболи, подібні до таких в апокварцитових фенітах б. Тунікова. Необхідно відмітити також, що в лужних амфіболах з апокварцитових фенітів виявлено підвищений вміст літію (до 0,45 % Li_2O), зафіксований і в суттєво амфіболовому прожилку в апогранітоїдних фенітах в районі с. Каплани на р. Кальміус. Але лужні амфіболи з більшості фенітів Приазов'я не проаналізовано на вміст літію. Враховуючи ці дані та підвищений вміст літію в збагачених амфіболом деяких фенітах, можна сподіватися на виявлення в цьому районі лужних Li-Na амфіболів типу лікеїту [18] або літєвих слюд. Літєві мінерали характерні для деяких маси-

вів агпайтових фельдшпатоїдних сіенітів (наприклад, Лімаусак).

Лужні амфіболи, як і слюди апокварцитових фенітів, характеризуються досить високим вмістом фтору (до 8,0 % в слюдах і до 4,2 в амфіболах). Проте флюорит, як це характерно для фенітів Дмитрівського кар'єру, в апокварцитових фенітах не було виявлено, хоча наявні рідкісноземельні фторкарбонати. Можна припустити, що феніти б. Тунікова дещо глибше еродовані, ніж в районі с. Дмитрівка. В одній з попередніх робіт авторів було показано, що в глибокоеродованих карбонатитових комплексах флюорит не кристалізується, а фтор входить до складу (у значній кількості) апатиту, амфіболів і слюд [7].

Амфіболи та егірини в досліджуваних фенітах є головними мінералами, які дають основний внесок в агпайтність цих порід. Як вказано вище, вже на перших стадіях, коли утворювалися низькоглиноземисті слюди, в фенітизованих кварцитах відбувалося перенасичення лугами ($(\text{Na} + \text{K})/\text{Al} > 1$). Очевидно, бар'єр перенасиченості лугами легко долався через низький вміст алюмінію у вихідних кварцитах. Тому вже в результаті привнесення і фіксації перших відсотків лугів у фенітизованих кварцитах коефіцієнт агпайтності перевищує одиницю. Принагідно зауважимо, що для досягнення такого значення цього коефіцієнта в апогранітоїдних фенітах необхідне значно більше привнесення лугів, позаяк у вихідних гранітоїдах вміст Al_2O_3 становить 12–15 %, а в досліджуваних кварцитах лише перші відсотки (табл. 1). Можливо, тому апокварцитові феніти, незважаючи на те, що вони рідко трапляються, мають високий потенціал рудоносності. Прикладом цьому може бути масив Маган у Маймеча-Котуйській провінції, де в приконтактовій зоні ійолітів та кварцитів утворилося багате родовище апатиту [1, 4]. Щось подібне ми маємо на Жовторіченському ванадій-скандієвому родовищі, приуроченому до апокварцитових лужних метасоматитів [14], подібних до досліджуваних фенітів.

Як свідчать викладені вище і в наших попередніх публікаціях дані про феніти, а також згідно з уявленнями більшості дослідників лужних порід, флюїди, які зумовили фенітизацію гранітоїдів та інших кварцвмісних порід, були сильно насичені (пересичені) лугами і мали в своєму складі CO_2 , F, а також такі рідкісні метали, як TR_{Ce} , Nb, Zr, інколи Mo.

Багато дослідників небезпідставно вважають, що типові феніти генетично пов'язані тільки з карбонатитовими комплексами. Зауважимо, що всі відомі карбонатити світу супроводжуються екзоконтактовими фенітами (апогранітоїдними, апокарцитовими, апоаргілітовими). Найближчим прикладом можуть бути карбонатитові жили (залягають серед ендербітів) у Хлібодарівському кар'єрі (північніше досліджуваного прояву), які супроводжуються екзоконтактовими фенітами сієнітового складу. Феніти продовжуються на значну відстань і на уявному продовженні карбонатитових жил після їхнього виклинювання. Безумовно, карбонатитові магми (а також супровідні силікатні лужні породи) мали в своєму первинному складі лужні флюїди (а також F) [5], які зумовили екзоконтактову фенітизацію. Ми вважаємо, що описані апокарцитові, а також значно більш поширені апогранітоїдні лужні метасоматити Східного Приазов'я належать до фенітів, генетично пов'язаних з нерозкритим сучасним ерозійним зрізом карбонатитовим комплексом (або окремими його інтрузивними фазами). Наочно це ілюструє Хлібодарівський кар'єр.

Водночас наявні поруч з фенітами у балках Тунікова та Хавалишина дайки егіринових мікрофойяїтів (які, очевидно, належать до октябрського комплексу) не супроводжуються екзоконтактними фенітовими ореолами. Достовірно не описані типові феніти в тих ділянках Октябрського масиву, де інтрузії лужних порід (фойяїтів, маріуполітів, лужних сієнітів) залягають серед гранітоїдів (або безпосередньо контактують з ними).

Хоча розглянуті апокарцитові феніти багато в чому подібні до найбільш поширених апогранітоїдних фенітів, вони мають певні особливості мінерального і хімічного складу та високий потенціал рудоносності.

Автори щиро вдячні М.С. Карманову, Є.Н. Нігматуліній, Л.М. Поспеловій (ІГМ ім. В.С. Соболева СВ РАН) за допомогу в роботі на мікрозонді і сканувальному мікроскопі, а також О.П. Красюк (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України) за хімічні аналізи порід і амфіболів б. Тунікова.

Ця робота була виконана за часткової фінансової підтримки спільного проекту НАН України і СВ РАН (договір № 10 "Лужні метасоматити Приазов'я і Прибайкалля і їх рудоносність").

ЛІТЕРАТУРА

1. Балмасова Е.А. Минералогия, петрография и генезис экзоконтактовых метасоматитов массива Мадан : Автореф. ... канд. геол.-минерал. наук. — СПб., 1992. — 20 с.
2. Белевцев Я.Н., Коваль В.В., Бакаржиев А.Х. и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. — Киев : Наук. думка, 1995. — 396 с.
3. Евдокимов М.Д. Фениты Туринского щелочного комплекса Кольского полуострова. — Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. — 246 с.
4. Егоров Л.С. Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере маймеча-котуйского комплекса Полярной Сибири). — Л. : Недра, 1991. — 260 с.
5. Карбонатиты / Ред. О. Таттл, Дж. Гиттинс. — М. : Мир, 1969. — 486 с.
6. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 406 с.
7. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Геохимические и петрологические особенности щелочных пород Октябрского массива (Украина) // Геохимия. — 1998. — № 4. — С. 362—371.
8. Кривдик С.Г., Моргуи В.Г. Про формаційну приналежність лужних метасоматитів Східного Приазов'я // Геохімія та рудоутворення. — 2010. — Вип. 28. — С. 16—24.
9. Кривдик С.Г., Моргуи В.Г. Щелочные метасоматиты Приазовского и Ингульского мегаблоков Украинского щита (геология, петрография, геохимия) // Наук. пр. УкрНДМІ. — 2010. — № 9, ч. II. — С. 216—237.
10. Кривдик С.Г., Моргуи В.Г., Шаригін В.В. Слюди фенітів і лужних метасоматитів Східного Приазов'я // Мінерал. журн. — 2010. — 32, № 4. — С. 3—11.
11. Кривдик С.Г., Моргуи В.Г., Дубина О.В. Типи лужних метасоматитів Українського щита та фації їх глибинності // Геохімія та рудоутворення. — 2012. — Вип. 31—32. — С. 4—11.
12. Кухаренко А.А., Орлова М.П., Буллах А.Г. и др. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. — М. : Недра, 1965. — 768 с.
13. Моргуи В.Г. Петрология лужных метасоматитов балки Тунікова (Східне Приазов'я) // Геохімія та рудоутворення. — 2011. — Вип. 29. — С. 65—69.
14. Тарханов А.В., Козырьков В.Д., Мельниченко Б.Ф. и др. Минералогия скандиевых руд Желторечинского месторождения // Изв. ВУЗов. — 1991. — № 10. — С. 56—70.
15. Шарыгин В.В. Новые минералы и минеральные разновидности Приазовья: Октябрский массив // Сб. науч. ст. УкрНИМИ НАН Украины : Тр. Второй Междунар. науч.-техн. конф. "Горная геология, геомеханика и маркшейдерия". — 2009. — Вып. 5, ч. 2. — С. 132—139.
16. Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Поспелова Л.Н., Дубина А.В. Zп-куплетскит и хендриксит в апаитовых фанолитах Октябрского массива, Приазовье,

- Украина // Докл. РАН. — 2009. — 425, № 6. — С. 810—815.
17. Brögger W.C. Die Eruptivtgesteine des Kristianiagebietes. IV. Das Fengebiet in Telemark, Norwegen // Norsk. Vidensk. Selsk. Skrifter 1, Math. — Naturv. Kl. — 1921. — No 9. — S. 408.
 18. Camara F., Hawthorne F.C., Ball N.A. et al. Fluoroleakeite, $\text{NaNa}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{3+}\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}$, a new mineral of the amphibole group from the Verkhnēe Espe deposit Akjailyautas Mountains, Eastern Kazakhstan District, Kazakhstan: description and crystal structure // Miner. Mag. — 2010. — 74. — P. 521—528.
 19. Eckermann H.Von. The alkaline district of Alnö Island // Sver. Geol. Unders. Ca. — 1948. — No 36. — P. 1—166.
 20. Sharygin V., Kryvdik S. Behavior of Zn in late magmatic and metasomatic rocks of the Oktyabrsky alkaline massif, Azov area, Ukraine : Mineralogical data // Conf. dedicated to the mem. J.A. Morozewicz "Alkaline rocks : Petrology, Mineralogy, Geochemistry" (Kyiv, 19—21 Sept. 2010). — Kyiv, 2010. — P. 58—59.

Надійшла 28.01.2013

С.Г. Кривдик, В.В. Шарыгин,
В.Г. Моргун, А.В. Дубина

АПОКВАРЦИТОВЫЕ ФЕНИТЫ ВОСТОЧНОГО ПРИАЗОВЬЯ (ПЕТРОЛОГИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ, МЕТАЛЛОГЕНИЯ)

В Восточном Приазовье в 9 км южнее Октябрьского щелочного массива (б. Туникова) выявлены и исследованы апокарцитовые щелочные метасоматиты — фениты. В процессе фенитизации метаморфизованных в условиях гранулитовой или высокой амфиболитовой фаций метаморфизма кварцитов (очевидно, первично аллювиальной природы) происходит перекристаллизация кварца, образование эгирина, щелочного фтористого амфибола магнезиоарфведсонитового состава с повышенным содержанием лития (до 0,45 % Li_2O) и низкоглиноземистой высокофтористой магнезиально-железистой слюды ряда фторфлогопит — тайниолит, микроклина и альбита. Щелочной амфибол образует вкрапленность в породе или вместе с эгирином прожилки (мощностью до нескольких сантиметров). Характерны зональные агрегаты щелочных минералов вокруг низкоглиноземистого фторфлогопита: центральная часть сложена фторфлогопитом, промежуточная — микроклином, а краевая (на контакте с кварцем) — щелочным амфиболом и эгирином. Среди акцессорных минералов обнаружены и исследованы бастнезит, монацит, титанит, ниобий- и хромсодержащий рутил, цинксодержащий ильменит, минералы серии голландит — коронадит. В породе име-

ются циркон и монацит, происхождение которых не выяснено. Предполагается возможным их первично аллювиальное происхождение с определенными преобразованиями в процессе фенитизации кварцитов. Считается, что рутил с повышенным содержанием хрома (до 1,61 % Cr_2O_3) относится к первично аллювиальному минералу, а в процессе фенитизации он обогатился ниобием (5,2 % Nb_2O_5). При фенитизации кварцитов происходит привнос щелочей (преимущественно натрия), фтора и редких металлов, характерных для карбонатитовых комплексов (TR_{Ce} , Nb).

Ключевые слова: апокарцитовые фениты, щелочные минералы, Восточное Приазовье, бастнезит, фенитизация.

S.G. Kryvdik, V.V. Sharygin,
V.G. Morgun, O.V. Dubyna

APOQUARTZITE FENITES OF THE EAST AZOV AREA (PETROLOGY, MINERALOGY, METALLOGENY)

The apoquartzite alkaline metasomatic rocks — fenites are found and researched in the East Azov area, 9 km southward of Oktyabrsky alkaline massif (gully Tunikova). During fenitization of the quartzite (obviously of primarily alluvial nature and metamorphosed under granulitic or high amphibolitic facies) there occurs the recrystallization of quartz, formation of aegirine, alkali fluorine amphibole of arfvedsonite composition with high lithium content (up to 0.45 % Li_2O) and low-Al high fluorine magnesian-feruginous mica of fluorphlogopite-tainiolite series, microcline and albite. Alkaline amphibole in this rock forms an impregnation or veins (up to several centimeters of thickness) jointly with aegirine. Zonal units of alkaline minerals are typical around low-Al fluorphlogopite: the central part is composed by fluorphlogopite, the intermediate one — by microcline, and border part (in contact with the surrounding quartz) — by alkaline amphibole and aegirine. Bastnäsite, monazite, titanite, niobium- and chromium-bearing rutile, Zn-bearing ilmenite, mineral of hollandite-coronadite series have been identified among the accessory minerals and investigated. Zircon and monazite, which origin is not clear, are available in the rock. Their possible primary alluvial origin with certain transformations during quartzite fenitization is supposed. It is considered that rutile with high chromium content (up to 1.61 % Cr_2O_3) belongs to the primary alluvial minerals, and during fenitization this mineral was enriched in niobium (5.2 % Nb_2O_5). The introduction of alkalis (mainly sodium), fluorine and rare metals, typical of carbonatitic complexes (TR_{Ce} , Nb) occurred during quartzite fenitization.

Keywords: apoquartzite fenites, alkaline minerals, East Azov area, bastnäsite, fenitization.