

УДК 549.623.5 + 552.32

В.В. Шарыгин^{1,2}, С.Г. Кривдик³, Н.С. Карманов¹, Е.Н. Нигматулина¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
"Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН"
630090, г. Новосибирск, Россия, пр. Акад. Коптюга, 3

² Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, Россия, ул. Пирогова, 2
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

³ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net

ХЛОРСОДЕРЖАЩИЙ АННИТ ИЗ ЭНДЕРБИТОВ ХЛЕБОДАРОВКИ (ПРИАЗОВЬЕ, УКРАИНА)

Fe-слюды из эндербитов Хлебодаровского массива (Восточное Приазовье, Украинский щит) были детально изучены на микронзондовом, сканирующем и рамановском микроскопах. Первичные слюды эндербитов характеризуются относительно высокой концентрацией TiO_2 (2,4–5,5 мас. %) и низким содержанием Cl (<0,3 мас. %). В меланократовых разновидностях эндербитов они соответствуют Fe-флогопиту (Mg\# — 58–62), а в более лейкократовых разновидностях — Mg-анниту (Mg\# — 40–55). Хлорсодержащие анниты локально распространены в эндербитах и выявлены в виде включений и ассоциаций в залеченных трещинках в крупных обособлениях кварца, а также в маломощных зонах метасоматической переработки в лейкократовых эндербитах. В кварце эндербитов помимо Cl-содержащей слюды выявлено большое количество минералов, соответствующих разным стадиям формирования: от первичных парагенезисов эндербитов до продуктов их метасоматоза и вторичных изменений (Fe-Cu-Zn-Pb-сульфиды, ферросилит, ферро-актинолит, рибекит, циркон, алланит-ферриалланит, шеелит, торит, REE-карбонаты, миннесотаит, Fe-хлорит и др.). В метасоматических зонах в эндербитах также появляются калиевый хлорогастингсит, грюнерит (ферро-антофиллит), молибденит и Ва-калишпат. Характер взаимоотношений с другими фазами свидетельствует о том, что Cl-содержащий аннит не первичный минерал эндербитов и, вероятнее всего, соответствует ранней стадии их метасоматоза (парагенезис ферросилит + Cl-аннит не был выявлен). В целом, для метасоматического Cl-содержащего аннита наблюдается непрерывный ряд состава от магнезиального аннита до аннита и далее до "хлораннита". Изоморфные схемы $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{K}^{1+} + (\text{OH}, \text{F})^{1-} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{Cl}^{1-} + \text{Al}^{3+}$ не основные для таких слюд Хлебодаровки, причем последний вариант изоморфизма указывает на тенденцию изменения состава в сторону "хлороферрокиносита" $\text{BaFe}^{2+}_3[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\text{Cl}_2$. В эндербитах Хлебодаровки впервые обнаружены анниты с самым высоким содержанием Cl (6,5–7,3 мас. %), причем такой состав соответствует "хлоранниту" $\text{KFe}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{Cl}, \text{OH})_2$, где $\text{Cl} > (\text{OH} + \text{F})$. На рамановских спектрах Cl-содержащих слюд из кварца Хлебодаровки в зависимости от состава (повышение значений концентрации аннитового минала и Cl) наблюдается существенное смещение пиков в интервалах 650–700, 980–1020 и 3640–3670 cm^{-1} , а также "исчезновение" пика при $\approx 3680 \text{ cm}^{-1}$, что, по-видимому, связано с изоморфизмом $\text{OH} \leftrightarrow \text{Cl}$.

Ключевые слова: аннит, хлораннит, калиевый хлорогастингсит, эндербит, чарнокит, метасоматоз, Хлебодаровка, Восточное Приазовье, Украинский щит.

Введение. Минералы семейства слюд — наиболее распространенные концентраторы воды, F и Cl в кислых породах земной коры. Содержа-

жание галогенов в слюдах, возможно, дает существенную информацию о составе флюида в процессе метаморфизма и метасоматоза, о формировании древних коровых пород и генезисе рудных месторождений. На данный момент опубликовано значительное количество работ

© В.В. ШАРЫГИН, С.Г. КРИВДИК,
Н.С. КАРМАНОВ, Е.Н. НИГМАТУЛИНА, 2014

о фторсодержащих слюдах (их химизме, изоморфизме, синтезе и т. д.). Фтор и ОН имеют близкие ионные радиусы (1,31 и 1,38 Å соответственно) [37], поэтому нет каких-либо существенных структурных, термодинамических и химических ограничений для вхождения фтора в позицию (ОН)-группы (изоморфные ряды флогопит — фторфлогопит, аннит — фтораннит и др.). Хлор имеет значительно больший ионный радиус (1,81 Å), что создает существенные ограничения для изоморфизма (ОН) ↔ Cl.

Работы, посвященные изучению распределения хлора в природных гидроксилсодержащих слюдах, пока немногочисленны [16, 19, 20, 26, 28, 36, 38]. В большинстве из них указаны низкие значения содержания хлора (<0,5 мас. %). Хлорсодержащие (>0,8 мас. % Cl) слюды (биотиты) очень редко встречаются в природных условиях и в основном характерны для пород гранитоидного состава — гранитов и их пегматитов, гранулитов, гнейсов и чарнокитов [15, 17, 24, 25, 27, 29, 35, 42, 44], а также для скарнов (Ba-Zn-Cl-биотит и Zn-Cl-анандит, Стерлинг Хилл, США) [40] и включений в алмазах (флогопит — селадонит, Коффифонтейн, ЮАР) [23]. Следует отметить, что идеальный "хлораннит" ($\text{KFe}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{Cl}_2$ — 12,92 мас. % Cl), а также другие теоретические Cl-доминантные слюды без (ОН)-групп до сих пор не синтезированы и вряд ли стабильны в природных условиях (здесь и далее по тексту названия гипотетических минералов, не утвержденных ММА, взяты в кавычки). В целом вхождение Cl в структуру слюд изучено экспериментально [10, 21, 30–34, 41], однако концентрация Cl в синтезированных слюдах была значительно ниже, чем в природных фазах и теоретически рассчитанных составах.

Данная работа посвящена хлорсодержащему анниту (0,0–7,3 мас. % Cl), выявленному в качестве включений в кварце эндербитов и в самих эндербитах из Хлебодаровского карьера, располагающегося к западу от Октябрьского щелочного массива (Приазовье, Украина). Состав слюд Хлебодаровки с максимальным количеством хлора согласно 50%-му правилу (Cl > ОН) уже соответствует хлоранниту $\text{KFe}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{Cl}, \text{OH})_2$. Ранее высокая концентрация Cl в слюдах серии флогопит — аннит установлена в гранулитах Блэк Рок Форест, США (4,64 мас. % Cl) [29] и в метаэксгалитах Нора, Швеция (5,50 мас. % Cl) [35].

Методы исследования. Все аналитические работы были проведены в Институте геологии и минералогии (ИГМ) им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия. Двуполированные пластинки кварца и эндербитов из Хлебодаровского карьера были использованы для поиска минеральных ассоциаций и выявления взаимоотношений минералов. Исследования выполнены на микроскопах МБИ-8 и *Olympus BX51* в проходящем и отраженном свете. С помощью сканирующего электронного микроскопа *MIRA 3 LMU (Tescan Ltd)*, оснащенного системой микроанализа *INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd)*, были получены фотографии минеральных ассоциаций в обратно-рассеянных электронах (*BSE*), карты распределения элементов для слюды, а также выполнен количественный анализ минералов. Условия количественного анализа с применением энергодисперсионного спектрометра (*EDS-анализ*): ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток электронного пучка — 1,5 нА, время набора спектров — 20 с. В качестве образцов для сравнения большинства элементов были использованы простые химические соединения и металлы: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al), диопсид (Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (P), BaF_2 (Ba, F), Cr_2O_3 (Cr), пирит (S), CsRe_2Cl_6 (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn и др. Учет матричных эффектов осуществляли по методу *XPP*, реализованному в программном обеспечении системы микроанализа. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применен металлический Co. Нижняя граница определяемых значений концентрации при данных условиях анализа составляла 0,2–0,5 %, случайная погрешность определения основных компонентов не превышала 1 отн. %, а систематическая погрешность анализа на ровных однородных участках минералов — 2–3 отн. %.

Для количественного анализа слюд также применен электронно-зондовый микроанализатор *JXA-8100 (Jeol Ltd)*, оснащенный пятью волновыми спектрометрами (*WDS-анализ*). Параметры съемки: ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток электронного пучка — 10 нА, диаметр электронного пучка — 1–2 мкм, время набора на пике (фоне) для каждого элемента составляло 10 (5 + 5) с. В качестве стандартов использованы фторфлогопит (Si, K, Al, Mg, F), альмандин и гематит (Fe), альбит (Na), диопсид (Ca), хлорапатит (Cl, P), рутил (Ti), цир-

кон (Zr), родонит (Mn), $ZnFe_2O_4$ (Zn) и синтетические соединения: Ва силикатное стекло (Ba), Sr силикатное стекло (Sr), $LiNbO_3$ (Nb), $RbNdWO_4$ (Rb) и $CsPrMoO_4$ (Cs). Коррекция на матричные эффекты выполнена по методу PAP. Ошибка определения главных элементов составляла менее 2 отн. %.

Анниты с разным содержанием хлора, предварительно изученные на сканирующем микроскопе и микрозонде, были исследованы методом молекулярной колебательной микроскопии (рамановская спектроскопия). Для этого был использован спектрометр *LabRAM HR 800* мм (фирма *Horiba Scientific*), соединенный с ССД детектором и конфокальным микроскопом *Olympus BX40* (объектив 100×). Линия 514,5 нм от полупроводникового лазера и мощность 50 мВт использованы для возбуждения образца. Параметры съемки: 10 накоплений по 10 с, фокальная диафрагма 100 мкм. Спектры были зарегистрированы в интервале 200–4000 cm^{-1} . Монохроматор был откалиброван по рамановской линии рассеяния для кремния (520,7 cm^{-1}).

Общая характеристика пород Хлебодаровки.

В Хлебодаровском карьере (западная часть относительно небольшого Хлебодаровского массива) преобладают эндербиты и двупироксеновые граниты [3, 4, 13]. Породы Хлебодаровского массива обычно рассматривают как фацию чарнокитоидов глубинных разломов (интрузивные чарнокитоиды). Это в большей степени относится к двупироксеновым гранитам, содержащим высокожелезистые авгит и ортопироксен (гиперстен), а также фаялит [6]. Однако большая часть чарнокитовых пород в Хлебодаровском карьере представлена эндербитами разной основности (SiO_2 — от 51 до %) с более магнезиальными орто- и клинопироксеном [3, 4, 13]. Возраст циркона (изохронный метод) из эндербитов Хлебодаровского карьера составляет 2035 ± 15 млн лет. Это типичные двупироксеновые антипертитовые эндербиты с титанистым биотитом и часто с голубоватым кварцем. В этих эндербитах нередко присутствуют ксенолиты основных двупироксеновых кристаллосланцев (что обычно для чарнокитоидов), иногда преобразованных габброидов (состоящих из плагиоклаза и буровато-коричневой роговой обманки). Двупироксеновые граниты с высокожелезистыми пироксенами, скорее всего, секущие (жильные) по отношению к эндербитам. Можно предположить, что

эти граниты — поздние (риолитовые) дифференциаты исходных расплавов, из которых кристаллизовались эндербиты. Для последних таковыми могли быть андезитобазальты (для меланократовых разновидностей) или андезиты (для эндербитов среднего состава). Предполагается, что хлебодаровские эндербиты андезитового состава сформировались в условиях сжатия земной коры (типа шовной зоны) [13].

Помимо указанных выше пород в Хлебодаровском карьере обнаружены дайки камптонитов с мегакристами керсутита, авгита, калиевого полевого шпата и слюды [1, 2, 8, 14], жилы "карбонатитового" состава с пирохлором и другими REE-минералами и обильной фенитизацией вмещающих чарнокитов [9], а также кварцевые жилы.

Описание образцов. Два образца были отобраны из крупного (>15 см) обособления сероголубого кварца в эндербитах Хлебодаровского карьера во время геологической экскурсии по Приазовью после конференции, посвященной памяти Й.А. Морозевича (Киев, 2010). Кварц содержит большое количество залеченных трещин, заполненных более поздними минералами. Образцы немного различаются по минералогии ассоциаций в трещинах: в обр. X1 преобладают сульфиды (пирротин, халькопирит, сфалерит), а в обр. X2 — силикаты. В целом в залеченных трещинках, а также в виде кристаллических включений в кварце выявлено большое количество минералов, соответствующих разным стадиям формирования: от первичных парагенезисов эндербитов до продуктов их метасоматоза и вторичных изменений (табл. 1; рис. 1). Следует отметить, что изученный кварц содержит многочисленные вторичные газовой-жидкие включения (с жидкой и газообразной углекислотой и дочерним нахколитом), образующие трассирующие цепочки в зернах кварца. Генетическая связь между газовой-жидкими включениями и минеральными ассоциациями в трещинках и минеральных включениях пока не выяснена. Вполне возможно, что газовой-жидкие включения соответствуют одной из стадий постмагматической трансформации исходных эндербитов.

Темно-коричневая слюда (Cl-содержащий аннит) — самый распространенный силикат в кварце и ассоциирует как с сульфидами, так и с другими минералами (рис. 1, 2). Характер взаимоотношений с другими фазами свиде-

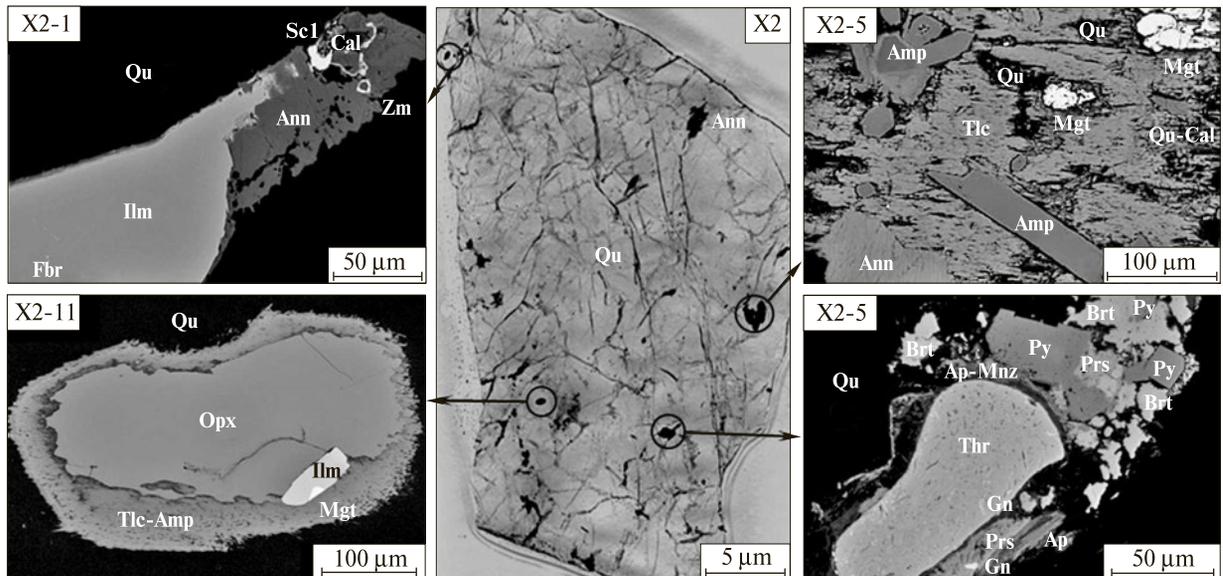


Рис. 1. Полированная пластинка кварца с залеченными трещинками (проходящий свет) и минеральные ассоциации, выявленные в них (BSE фотографии), обр. X2, Хлебодаровка. Символы минералов: Amp — амфибол (ферро-актинолит–рибекит); Ann — аннит; Ap — фторапатит; Brt — барит; Cal — кальцит; Frb — ферберит; Gn — галенит; Ilm — ильменит; Mgt — магнетит; Mnz — монацит-(Ce); Orp — ферросилит; Prs — паризит-(Ce); Py — пирит; Qu — кварц; Scl — шеелит; Thr — торит; Tlc — миннесотаит (группа талька); Zrn — циркон

Fig. 1. Polished thin section of quartz with healed fissures (transmitted light) and mineral associations found in it (BSE images), sample X2, Khlebodarovka. Symbols of minerals: Amp — amphibole (ferro-actinolite–riebeckite); Ann — annite; Ap — fluorapatite; Brt — baryte; Cal — calcite; Frb — ferberite; Gn — galena; Ilm — ilmenite; Mgt — magnetite; Mnz — monazite-(Ce); Orp — ferrosilite; Prs — parosite-(Ce); Py — pyrite; Qu — quartz; Scl — scheelite; Thr — thorite; Tlc — minnesotaite (talc group); Zrn — zircon

тельствует о том, что Cl-аннит вряд ли был первичным минералом эндербитов и, вероятнее всего, соответствует ранней стадии их метасоматоза (парагенезис ферросилит + Cl-аннит не выявлен). Химический состав основных минералов, ассоциирующих со слюдой во включениях в кварце, представлен в табл. 2.

Для выяснения вопроса о первичности Fe-слюд мы специально изучили минеральный состав всех разновидностей эндербитов Хлебодаровского массива, имеющих в нашем распоряжении (коллекция С.Г. Кривдика, 1985, табл. 1). Ранее отмечено, что меланократовые разновидности иногда содержат первичный титанистый биотит, но его состав не был определен [3, 4, 13]. Наши исследования подтвердили высокотитанистый состав слюд из эндербитов, но выявили также и некоторые различия. В частности, первичные слюды из меланократовых разновидностей соответствуют Fe-флогопиту (Mg# — 58–62), а из более лейкократовых разновидностей — Mg-анниту (Mg# — 40–55). Во всех случаях слюды характеризуются низким содержанием Cl (<0,3 мас. %).

Лишь в одном образце крупнозернистого лейкократового эндербита (без первичной слюды, Khl-13/1) был выявлен Cl-содержащий аннит (3,1–5,1 мас. %) совместно с Cl-амфиболом. Эта ассоциация приурочена к залеченным микротрещинам, которые рассекают образец породы и, по-видимому, соответствует ранней стадии метасоматоза. Вполне возможно, что именно с этой стадией также связано появление в этой породе грюнерита (ферроантофиллита), молибденита, торита, галенита, ферриалланита-(Ce) и Ва-калишпата (до 9 мас. % ВаО). Средний состав Cl-амфибола из этой ассоциации ($n = 21$, в мас. %): $\text{SiO}_2 - 37,51$; $\text{TiO}_2 - 0,48$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 9,25$; $\text{FeO}_t - 32,58$; $\text{MnO} - 0,59$; $\text{ZnO} - 0,04$; $\text{MgO} - 1,46$; $\text{CaO} - 10,26$; $\text{Na}_2\text{O} - 1,31$; $\text{K}_2\text{O} - 2,23$; $\text{F} - 0,13$; $\text{Cl} - 3,87$. Расчет формулы на 13 катионов — $\text{K}_{0,47}\text{Na}_{0,42}\text{Ca}_{1,82}(\text{Fe}_{3,32}^{2+}\text{Fe}_{1,18}^{3+}\text{Mg}_{0,36}\text{Mn}_{0,08}\text{Ti}_{0,06} \times \text{Zn}_{0,01})[\text{Al}_{1,80} \times \text{Si}_{6,20}\text{O}_{22}](\text{Cl}_{1,08}\text{OH}_{0,85}\text{F}_{0,07})$, что соответствует калиевому хлорогастингситу по номенклатуре амфиболов [22].

Химический состав Fe-слюд из эндербитов Хлебодаровки. Железистые слюды Хлебодаровки были детально изучены с помощью скани-

Таблица 1. Минералы, выявленные во включениях в кварце (обр. X1, X2) и в слюдосодержащих эндербитах (обр. Khl-13, Khl-13/5, Khl-13/2, Khlb-5, Khl-13/1), Хлебодаровка

Table 1. Minerals found in quartz-hosted inclusions (samples X1, X2) and mica-containing enderbites (samples Khl-13, Khl-13/5, Khl-13/2, Khlb-5, Khl-13/1), Khlebodarovka

Минерал	Формула	X1	X2	Khl-13	Khl-13/5	Khl-13/2	Khlb-5	Khl-13/1
Кварц	SiO ₂			+	+	+	+	+
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	+	+			+		
Na-Са-плагиоклаз	(Na, Ca)AlSi ₃ O ₈	+		+	+	+	+	+
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	+	+	+	+	+	+	+
Флогопит	K(Mg, Fe) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH, F) ₂			+	+			
Аннит	K(Fe, Mg) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH, Cl) ₂	+	+			+	+	+
"Хлораннит"	KFe ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](Cl, OH) ₂	+	+					+
Мусковит	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	+						
Гидрослюда	(K, H ₃ O)(Fe, Mg) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	+						
Цоизит-клиноцоизит	Ca ₂ AlAl ₂ [SiO ₄][Si ₂ O ₇]O(OH)	+						
Алланит-(Ce)	(Ce, La, Ca, Y) ₂ (Al, Fe ³⁺) ₃ [SiO ₄][Si ₂ O ₇]O(OH)	+						
Ферриалланит-(Ce)	(Ce, La, Ca, Y) ₂ (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al) ₃ [SiO ₄][Si ₂ O ₇]O(OH)	+			+	+	+	+
Циркон	ZrSiO ₄	+	+	+	+	+	+	+
Ферросилит	(Fe, Mg) ₂ [Si ₂ O ₆]		+	+	+		+	+
Диопсид-геденбергит	CaMg[Si ₂ O ₆] - CaFe[Si ₂ O ₆]			+	+		+	+
Ферро-актинолит	Ca ₂ (Fe ²⁺ , Mg) ₃ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂		+					
Гастингсит	NaCa ₂ (Fe ²⁺ , Mg) ₄ Fe ³⁺ [Al ₂ Si ₆ O ₂₂](OH) ₂					+	+	+
Калиевый хлорогастингсит	(K, Na)Ca ₂ (Fe ²⁺ , Mg) ₄ Fe ³⁺ [Al ₂ Si ₆ O ₂₂](Cl, OH) ₂							+
Грюнерит	(Fe ²⁺ , Mg) ₇ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂							+
Рибекит	Na ₂ (Fe ²⁺ , Mg) ₃ Fe ³⁺ ₂ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂		+					
Мейонит	Ca ₄ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃)	+						
Титанит	CaTiSiO ₄ (O, OH, F)	+				+		
Торит	ThSiO ₄	+	+			+		+
Миннесотаит	(Fe ²⁺ , Mg) ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂	+	+					
Хлорит (шамозит)	(Fe ²⁺ , Mg, Fe ³⁺)Al[AlSi ₃ O ₁₀](OH, O) ₈	+	+	+		+		+
Ильменит	(Fe, Mn)TiO ₃	+	+	+	+	+	+	+
Магнетит	FeFe ₂ O ₄	+	+	+	+	+	+	+
Шеелит	CaWO ₄	+	+					
Ферберит	FeWO ₄		+					
Пирротин	Fe _{1-x} S	+		+		+	+	+
Халькопирит	CuFeS ₂	+		+		+	+	+
Сфалерит	ZnS	+	+	+	+	+	+	
Галенит	PbS	+	+			+		+
Пирит	FeS ₂		+			+		
Молибденит	MoS ₂							+
Монацит-(Ce)	(Ce, La, Nd, Th)PO ₄	+	+		+	+		
Фторапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+	+	+	+	+	+	+
Барит	(Ba, Sr)SO ₄	+	+					
Бастнезит-(Ce)	(Ce, La)(CO ₃)F	+	+			+		
Паризит-(Ce)	Ca(Ce, La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	+	+			+		
Кальцит	CaCO ₃	+	+			+		
Анкерит	Ca(Fe, Mg, Mn)(CO ₃) ₂		+					

Примечание. По данным оптических наблюдений и сканирующей микроскопии; химический и геохимический состав меланократовых эндербитов (обр. Khl-13, Khl-13/5) см. [3, 4, 13]; Khl-13/2, Khlb-5, Khl-13/1 — лейкократовые эндербиты; + — минерал присутствует.

Note. Data are from optical microscopy and scanning microscopy; chemical and geochemical composition of melanocratic enderbites (samples Khl-13, Khl-13/5) see [3, 4, 13]; Khl-13/2, Khlb-5, Khl-13/1 — leucocratic enderbites; + — mineral is present.

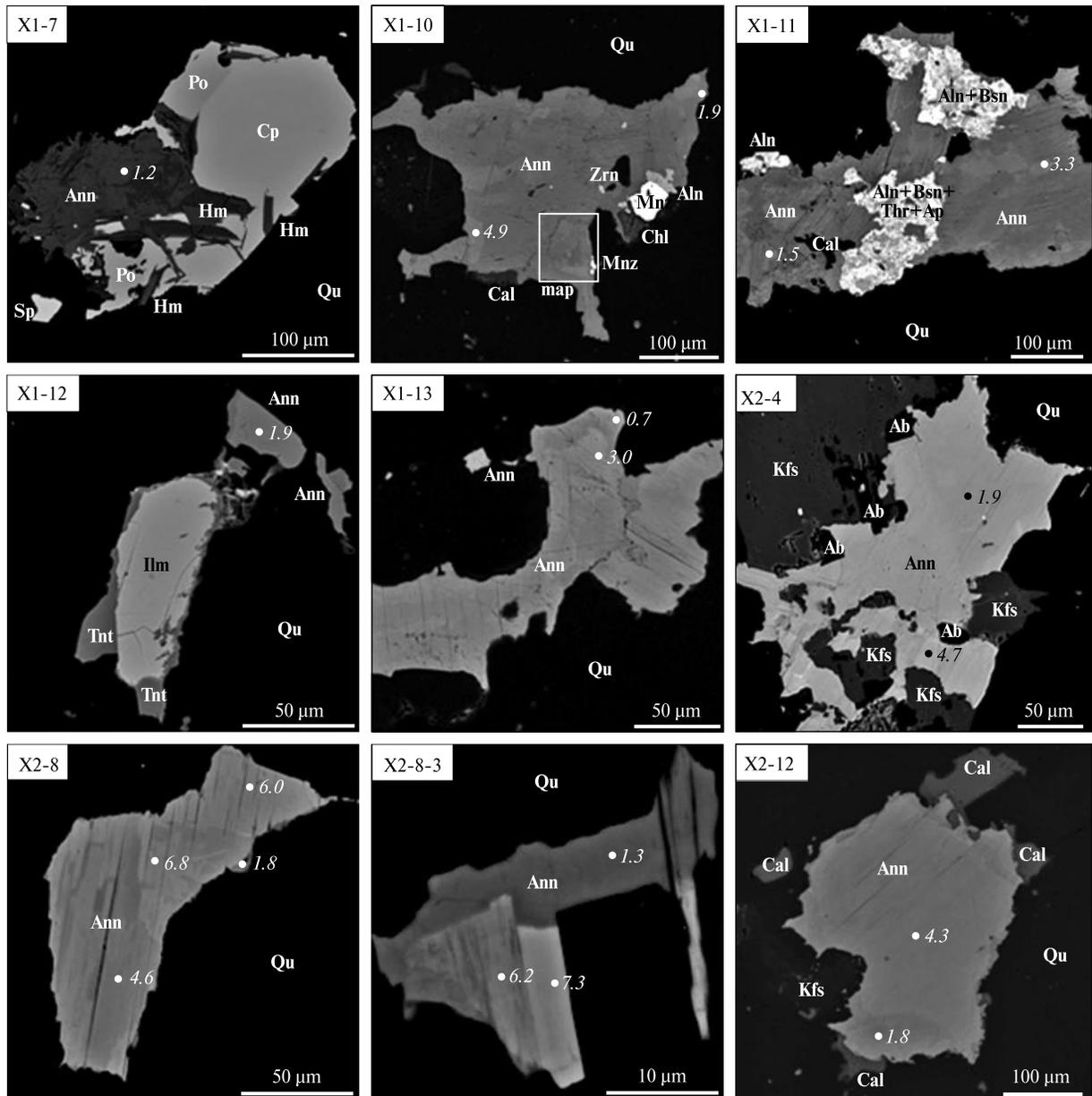


Рис. 2. Аннит с разным содержанием хлора в индивидуальных ассоциациях в кварце эндербита, Хлебодаровка (BSE фотографии). Содержание Cl указано курсивом (в мас. %); Ab — альбит; Aln — алланит-(Ce) — ферриалланит-(Ce); Bsn — бастнезит-(Ce); Chl — хлорит; Cp — халькопирит; Hm — гидрослюда; Kfs — калишпат; Po — пирротин; Sp — сфалерит; Tnt — титанит; остальные символы см. рис. 1

Fig. 2. Annite with different Cl content from individual associations in quartz, KhleboDarovka enderbite (BSE images). Contents of Cl (wt. %) are shown by italic; Ab — albite; Aln — allanite-(Ce) — ferriallanite-(Ce); Bsn — bastnaesite-(Ce); Chl — chlorite; Cp — chalcopyrite; Hm — hydromica; Kfs — K-feldspar; Po — pyrrhotite; Sp — sphalerite; Tnt — titanite; other symbols see Fig. 1

рующего микроскопа и микрозонда (рис. 2, 3; табл. 3, 4). В первую очередь, это касается слюд из обособлений кварца, поскольку именно в них был изначально обнаружен Cl-содержащий аннит [12]. В меньшей степени пока изучены первичные слюды из самих эндербитов и Cl-содержащий аннит из зон их метасоматического преобразования (табл. 4).

Исследования на сканирующем микроскопе показали, что большинство зерен слюды из ассоциаций в кварце имеет неоднородный состав, характеризуется ярко выраженной зональностью (рис. 2, 3) и разным содержанием хлора (0,0—7,3 мас. %). В большинстве случаев для зерен наиболее характерна пятнистая зональность (рис. 2, 3), где в более светлых

зонах (участках) установлена более высокая концентрация Cl, BaO и FeO, чем в темных участках. В некоторых зернах выявляется прямая зональность: центральные зоны обогащены Cl, BaO и FeO, а краевые обеднены этими компонентами, при этом самые краевые зоны иногда содержат значительное количество MgO (табл. 3). Ритмичная зональность встречается очень редко.

Максимальная концентрация Cl, выявленная в слюдах в кварце, — 7,3 мас. %, BaO — 3,8, TiO₂ — 3,3. Некоторые анниты из кварца Хлебодаровки характеризуются очень низким содержанием хлора (<0,3 мас. %) и обычно ассоциируют с миннесотаитом и хлоритом.

Это, возможно, свидетельствует о том, что в процессе вторичных преобразований хлор легко выносится из слюд (табл. 3). На классификационной диаграмме (рис. 4) практически все составы попадают в поле аннита, за исключением слюд с очень высоким содержанием Cl (>6,3 мас. %), которые по 50 %-му правилу (Cl > OH) уже соответствуют "хлоранниту" KFe₃[AlSi₃O₁₀](Cl, OH)₂. Ранее высокая концентрация Cl в слюдах серии флогопит — аннит была выявлена только в метаэксгалитах Нора в Швеции (5,5 мас. % Cl) [35] и в гранулитах Блэк Рок Форест в США (4,6 мас. % Cl) [29]. В целом для Fe-слюд из кварца Хлебодаровки определен такой тренд по составу: от

Таблица 2. Химический состав минералов из индивидуальных ассоциаций в кварце эндербитов (Хлебодаровка, Приазовье, Украина), мас. %
Table 2. Chemical composition of minerals from individual associations in enderbite quartz (Khlebodarovka, Azov region, Ukraine), wt. %

Ассоциация	1	2	3	4		5	6	7	8	9	10	11	12	13
	X2-11	X1-12	X1-12	X2-4		X2-4	X1-8	X2-5	X2-5	X2-5	X2-7	X2-12	X2-12	X2-1
				<i>c</i>	<i>r</i>									
SiO ₂	49,14	0,00	30,81	64,11	63,32	68,28	59,15	51,37	53,45	51,99				
TiO ₂	0,13	51,54	36,68					0,00	0,00					
Nb ₂ O ₅	0,00	0,35	0,18											
WO ₃														76,71
MoO ₃														2,36
Al ₂ O ₃	0,76	0,00	0,93	18,36	18,32	18,95	25,19	1,93	0,32	0,30				
FeO	36,10	47,50	1,29	0,19	0,68	0,50		19,21	29,34	32,97	0,00	2,91	16,99	1,43
MnO	0,73	0,97	0,03					0,22	0,00	0,85		1,25	1,59	
ZnO	0,12	0,03	0,00											
MgO	12,37	0,00	0,00					12,27	5,85	10,85		0,36	3,22	
CaO	0,82	0,00	28,70			0,00	6,97	10,82	0,20		0,00	50,79	33,93	18,99
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96						64,28			
SrO	0,00	0,00	0,00								1,05	0,30	0,31	
Na ₂ O	0,07	0,00	0,00	0,26	0,34	11,66	7,41	0,49	6,62					
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	16,24	15,65	0,00	0,11	0,34	0,00	0,20				
F	0,00	0,00	0,32											
Cl								0,18						
SO ₃											34,09			
Σ	100,24	100,38	98,93	99,16	99,27	99,39	98,83	96,65	95,78	97,16	99,42	55,61	56,04	99,49
O=(F, Cl) ₂	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	100,24	100,38	98,80	99,16	99,27	99,39	98,83	96,61	95,78	97,16	99,42	55,61	56,04	99,49

Примечание. 1 — ортопироксен (ферросилит); 2 — ильменит; 3 — титанит; 4 — микроклин; 5 — альбит; 6 — плагиоклаз (олигоклаз-андезин); 7 — ферро-актинолит; 8 — рибекит; 9 — миннесотаит; 10 — барит; 11 — кальцит; 12 — анкерит; 13 — шеелит. 1–3 — WDS — микрозонд; 4–13 — EDS — сканирующая микроскопия. Все железо в форме FeO; *c*, *r* — центр и край зерна.

Note. 1 — orthopyroxene (ferrosilite); 2 — ilmenite; 3 — titanite; 4 — microcline; 5 — albite; 6 — plagioclase (oligoclase-andesine); 7 — ferro-actinolite; 8 — riebeckite; 9 — minnesotaite; 10 — baryte; 11 — calcite; 12 — ankerite; 13 — scheelite. 1–3 — WDS — microprobe; 4–13 — EDS — scanning microscopy. All Fe is in FeO; *c*, *r* — core and rim of grain.

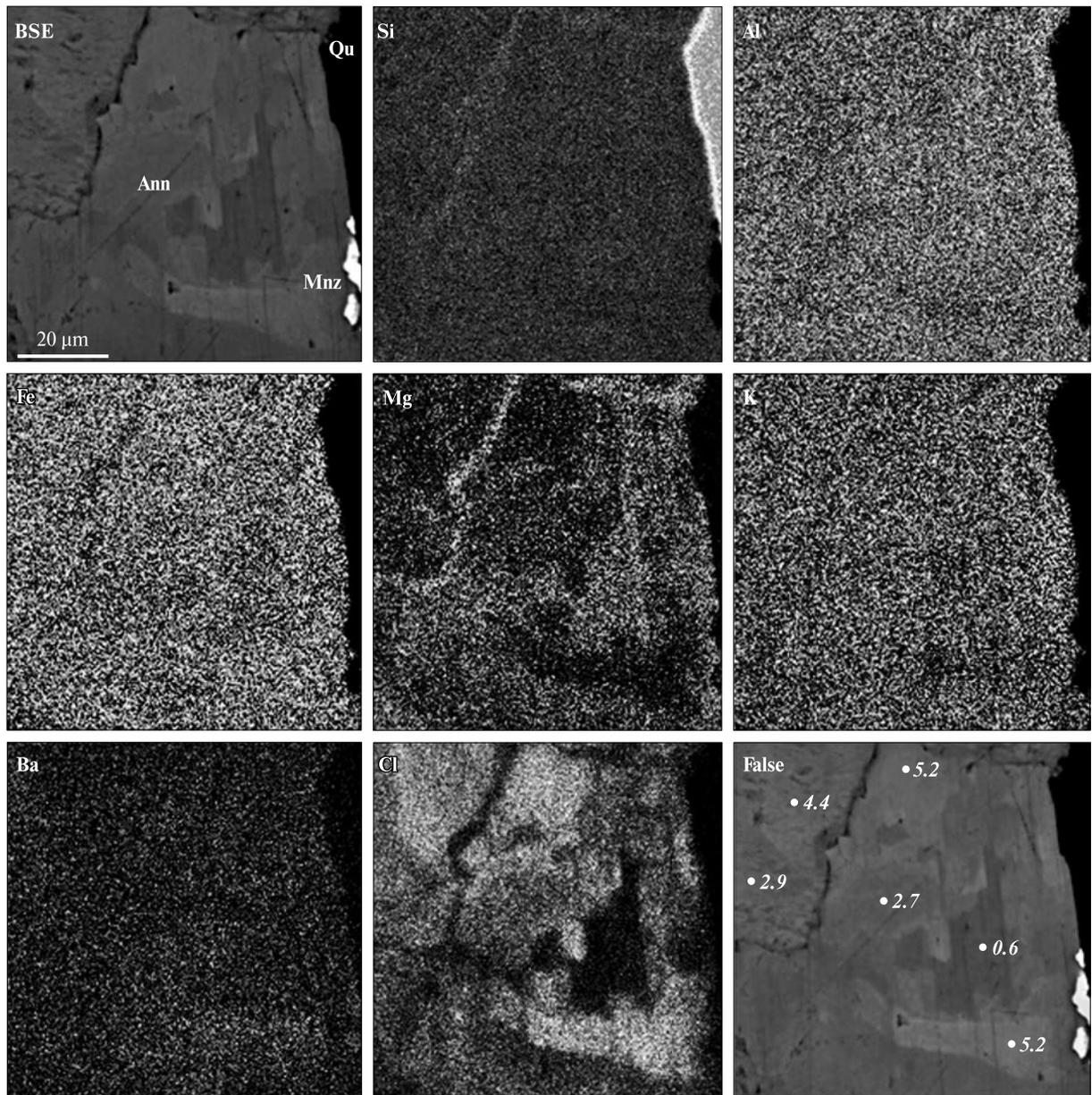
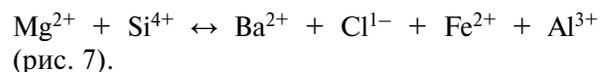


Рис. 3. BSE фотография и элементные карты для кристалла аннита с варьирующим содержанием хлора, ассоциация X1-10 в кварце, Хлебодаровка. Содержание Cl указано курсивом (в мас. %). Расположение зерна см. рис. 2
 Fig. 3. BSE image and elemental maps for annite crystal with variable Cl content, association X1-10 in quartz, Khlebodarovka. Contents of Cl (wt. %) are shown by italic. Position of the grain is outlined on Fig. 2

магнезиального аннита к анниту и далее к "хлоранниту" (рис. 4). Следует также отметить, что наблюдается позитивная корреляция между Ba, Cl и аннитовым миналом (наиболее четко в области высокожелезистых составов, рис. 4, 5). При этом не выявляется какой-либо корреляции между Ti и другими компонентами (рис. 5, 6) и этот элемент, по-видимому, не участвует в изоморфных схемах. Все это отражает сложный изоморфизм $K^{1+} + (OH, F)^{1-} +$



В отличие от Cl-содержащего аннита из включений в кварце, первичные темно-коричневые слюды из эндербитов характеризуются постоянством состава от центра к краю и не имеют какой-либо ясной зональности (табл. 4; рис. 4). Слюды из меланократовых разновидностей эндербитов соответствуют Fe-флогопиту ($Mg\# = 58-62$), а из более

Таблица 3. Химический состав хлорсодержащих аннитов из индивидуальных ассоциаций в кварце эндербитов (Хлебодаровка, Приазовье, Украина), мас. %
 Table 3. Chemical composition of chlorine-containing annites from individual quartz-hosted associations of enderbites (Khebedarovka, Azov region, Ukraine), wt. %

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Ассоциация	X1-7	X1-10	X1-10	X1-10	X1-11	X1-11	X1-11	X1-12	X1-12	X1-13	X1-13	X2-8	X2-8	X2-8-3	X2-8-3		
	c	c	r	c	r	c	r	c	r	c	r	c	m	r	c	m	r
SiO ₂	37,21	33,42	33,67	32,69	34,16	33,81	34,29	33,34	36,09	34,35	34,88	30,49	32,69	36,22	31,29	33,07	36,13
TiO ₂	0,04	0,40	0,49	0,54	1,14	0,41	0,80	3,08	2,52	0,41	0,68	0,56	0,19	0,46	0,26	0,19	0,58
Al ₂ O ₃	7,99	11,43	13,02	11,41	12,32	11,91	12,56	11,63	10,62	11,34	12,44	12,00	11,21	10,22	12,04	10,36	9,40
Fe ₂ O ₃	1,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,78	1,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	1,04
FeO	36,88	36,49	35,04	37,47	34,11	36,50	35,19	31,90	27,79	35,29	32,20	37,83	37,70	35,52	37,35	38,21	34,84
MnO	0,09	0,13	0,14	0,12	0,10	0,20	0,16	0,06	0,03	0,15	0,30	0,23	0,20	0,14	0,17	0,21	0,21
ZnO	0,04	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,05	0,11	0,04	0,05	0,11	0,04	0,00	0,10	0,07	0,06	0,10
MgO	3,02	2,77	3,51	1,61	4,34	2,93	3,50	4,64	7,75	3,70	5,81	1,07	1,22	3,39	0,96	1,25	4,06
BaO	0,08	1,22	0,52	1,38	0,11	0,62	0,06	0,12	0,00	0,50	0,13	3,62	2,41	0,64	3,72	1,05	0,20
SrO	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,12	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00
Na ₂ O	0,02	0,10	0,00	0,10	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,07	0,10	0,20	0,06
K ₂ O	9,21	8,56	9,09	8,37	9,39	8,93	9,41	9,36	9,63	9,12	9,48	7,55	8,02	9,10	7,43	8,27	9,14
Rb ₂ O	0,18	0,12	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,13
Cs ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,31	0,31	0,31	0,37	0,51	0,38	0,55	0,42	0,75	0,43	0,64	0,32	0,39	0,33	0,33	0,41	0,38
Cl	1,19	4,34	1,94	5,06	0,72	3,11	0,40	1,85	0,45	3,01	0,70	6,85	5,95	1,75	7,32	6,21	1,34
H ₂ O	2,97	2,25	2,95	1,98	3,20	2,58	3,26	2,76	3,08	2,59	3,19	1,45	1,71	3,00	1,35	1,62	2,96
Σ	100,59	101,53	100,92	101,10	100,21	101,44	100,35	101,29	100,86	100,95	100,54	102,01	101,78	100,94	102,45	101,31	100,57
O = (Cl, F) ₂	0,40	1,11	0,57	1,30	0,38	0,86	0,32	0,59	0,42	0,86	0,43	1,68	1,51	0,53	1,79	1,58	0,46
Σ	100,19	100,43	100,35	99,80	99,84	100,58	100,03	100,69	100,44	100,09	100,12	100,33	100,27	100,41	100,66	99,73	100,11
<i>Расчет формулы на 11 атомов кислорода</i>																	
Si	3,123	2,862	2,809	2,850	2,825	2,853	2,838	2,756	2,896	2,894	2,847	2,733	2,874	3,012	2,788	2,916	3,011
Al	0,790	1,138	1,191	1,150	1,175	1,147	1,162	1,133	1,004	1,106	1,153	1,267	1,126	0,988	1,212	1,076	0,923
Fe ³⁺	0,087							0,111	0,100							0,008	0,065
Σ T	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al		0,015	0,089	0,022	0,026	0,038	0,063			0,020	0,043	0,001	0,035	0,014	0,053		0,036
Ti	0,002	0,025	0,030	0,035	0,071	0,026	0,050	0,192	0,152	0,026	0,041	0,037	0,012	0,029	0,017	0,012	0,036
Fe ²⁺	2,588	2,613	2,445	2,732	2,359	2,576	2,436	2,205	1,864	2,486	2,198	2,836	2,771	2,470	2,783	2,817	2,429

Окончание табл. 3
The end Table 3

Ассоциация	1	2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17			
	XI-7 c	XI-10 c	XI-10 c	XI-10 c	XI-10 c	XI-11 c	XI-11 r	XI-10 c	XI-10 c	XI-10 r	XI-11 c	XI-11 c	XI-11 r	XI-12 c	XI-12 c	XI-12 r	XI-12 c	XI-12 r	XI-13 c	XI-13 c	XI-13 r	XI-13 c	XI-13 m	XI-13 r											
Mn + Zn	0,009	0,009	0,010	0,009	0,011	0,018	0,014	0,010	0,004	0,004	0,014	0,026	0,026	0,020	0,015	0,016	0,017	0,015	0,014	0,014	0,026	0,026	0,020	0,015	0,016	0,017	0,017	0,019	0,021	0,021	0,021	0,021			
Mg	0,378	0,354	0,437	0,209	0,535	0,369	0,432	0,572	0,927	0,927	0,465	0,707	0,707	0,143	0,160	0,420	0,143	0,160	0,465	0,465	0,707	0,707	0,143	0,160	0,420	0,143	0,164	0,164	0,164	0,164	0,164	0,164	0,164		
Σ O	2,978	3,016	3,011	3,007	3,001	3,027	2,995	2,979	2,948	2,948	3,011	3,016	3,016	3,037	2,993	2,949	3,037	2,993	3,011	3,011	3,016	3,016	3,037	2,993	2,949	2,998	3,013	3,013	3,013	3,013	3,013	3,013	3,013		
Ba + Sr	0,003	0,041	0,022	0,047	0,004	0,021	0,007	0,009	0,000	0,000	0,017	0,004	0,004	0,127	0,083	0,021	0,127	0,083	0,017	0,017	0,004	0,004	0,127	0,083	0,021	0,133	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036		
Na	0,003	0,017	0,000	0,017	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,012	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,012	0,017	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	
K	0,986	0,935	0,968	0,931	0,991	0,961	0,994	0,987	0,985	0,985	0,980	0,987	0,987	0,863	0,899	0,965	0,863	0,899	0,980	0,980	0,987	0,987	0,863	0,899	0,965	0,845	0,930	0,930	0,930	0,930	0,930	0,930	0,930	0,930	0,930
Rb + Cs	0,009	0,007	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,020	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	
Σ K	1,001	0,999	0,998	0,995	1,002	0,982	1,001	1,004	1,005	1,005	0,997	0,991	0,991	0,991	0,997	0,998	0,991	0,997	0,997	0,997	0,991	0,991	0,991	0,997	0,998	0,998	0,995	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	
F	0,083	0,083	0,082	0,102	0,133	0,101	0,144	0,110	0,190	0,190	0,115	0,165	0,165	0,091	0,108	0,087	0,091	0,108	0,115	0,115	0,165	0,165	0,091	0,108	0,087	0,093	0,114	0,114	0,114	0,114	0,114	0,114	0,114	0,114	
Cl	0,169	0,630	0,274	0,748	0,101	0,445	0,056	0,259	0,061	0,061	0,430	0,097	0,097	1,040	0,886	0,247	1,040	0,886	0,430	0,430	0,097	0,097	1,040	0,886	0,247	1,105	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	
OH	1,661	1,288	1,644	1,150	1,766	1,454	1,800	1,520	1,648	1,648	1,456	1,738	1,738	0,869	1,005	1,667	0,869	1,005	1,456	1,456	1,738	1,738	0,869	1,005	1,667	0,802	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950	
O	0,087							0,111	0,100	0,100																	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	
Флогопит	12,69	11,72	14,50	6,96	17,83	12,18	14,42	19,19	31,45	31,45	15,43	23,44	23,44	4,71	5,34	14,25	4,71	5,34	15,43	15,43	23,44	23,44	4,71	5,34	14,25	4,25	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	
Аннит	75,72	55,97	67,01	52,42	69,71	62,29	73,62	59,85	55,00	55,00	60,45	64,09	64,09	40,85	46,78	70,26	40,85	46,78	60,45	60,45	64,09	64,09	40,85	46,78	70,26	37,44	44,89	44,89	44,89	44,89	44,89	44,89	44,89	44,89	
Фтораннит	3,80	3,59	3,33	4,65	5,27	4,35	5,89	4,32	6,35	6,35	4,76	6,09	6,09	4,26	5,05	3,66	4,26	5,05	4,76	4,76	6,09	6,09	4,26	5,05	3,66	4,34	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	
"Хлораннит"	7,72	27,37	11,18	34,06	3,98	19,06	2,29	10,20	2,04	2,04	17,84	3,57	3,57	48,92	41,25	10,40	48,92	41,25	17,84	17,84	3,57	3,57	48,92	41,25	10,40	51,62	43,84	43,84	43,84	43,84	43,84	43,84	43,84	43,84	

Примечание. Микрондовый анализ; Ca, Zr и Nb — ниже пределов обнаружения (<<0,01 мас. %); расчетные данные: FeO и Fe₂O₃ — по концентрации Fe³⁺ в тетраэдрической позиции; H₂O — по балансу зарядов (OH) = 2-Cl-F-O; c, m, r — центр, середина и край зерна.
Note. Microprobe analysis; Ca, Zr and Nb are below detection limits (<<0,01 wt. %); calculated data (for formula based on 11 oxygens): FeO and Fe₂O₃ — by concentration of tetrahedral Fe³⁺; H₂O — by charge balance (OH) = 2-Cl-F-O; c, m, r — core, middle and rim of grain.

Таблица 4. Химический состав Fe-слюда из эндербитов (Хлебодаровка, Приазовье, Украина), мас. %

Table 4. Chemical composition of Fe-rich micas from enderbites (Khlebodarovka, Azov Sea region, Ukraine), wt. %

	1	2	3	4	5		6		7	8
Образец	Kh1- 13	Kh1-13/5	Kh1-13/2	Kh1b- 5	Kh1-13/1		Kh1- 13/1		Kh1-13/1	Kh1-13/1
					<i>c</i>	<i>r</i>	<i>c</i>	<i>r</i>		
<i>n</i>	1	1	1	1	3	2	1	1	3	2
SiO ₂	37,08	37,79	37,27	36,47	34,04	32,61	33,63	32,67	31,83	31,59
TiO ₂	4,69	5,20	3,65	4,84	2,63	2,19	2,31	1,94	2,63	2,15
Al ₂ O ₃	12,77	12,87	12,64	13,17	11,33	11,40	11,55	11,55	11,17	11,85
Fe ₂ O ₃	0,60	0,78	0,00	0,00	0,43	0,60	0,29	0,57	1,13	0,35
FeO	15,30	14,93	20,44	20,40	34,45	35,06	34,66	35,53	33,92	35,14
MnO	0,00	0,00	0,21	0,06	0,31	0,32	0,33	0,36	0,25	0,30
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,06	0,07	0,11	0,06	0,09	0,01	0,10
MgO	14,15	14,64	11,84	10,74	2,53	1,94	2,40	2,19	1,77	1,51
BaO	1,53	0,73	0,65	0,67	1,27	2,93	1,68	2,09	6,12	4,48
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,03	0,00	0,00	0,05	0,02
K ₂ O	9,19	9,26	9,23	9,45	8,49	7,87	8,73	8,12	6,59	7,28
F	1,90	2,60	1,28	1,54	0,51	0,33	0,48	0,53	0,38	0,47
Cl	0,12	0,10	0,23	0,14	3,55	4,49	3,70	4,61	4,50	5,06
H ₂ O	2,94	2,67	3,25	3,13	2,39	2,12	2,36	2,01	1,99	1,89
Σ	100,27	101,57	100,67	100,70	102,03	101,98	102,17	102,28	102,33	102,18
O = (F, Cl) ₂	0,83	1,12	0,59	0,68	1,02	1,15	1,04	1,27	1,18	1,34
Σ	99,45	100,45	100,08	100,02	101,01	100,83	101,13	101,01	101,16	100,84
<i>Расчет формулы на 11 атомов кислорода</i>										
Si	2,821	2,823	2,858	2,806	2,853	2,805	2,834	2,797	2,777	2,757
Al	1,145	1,133	1,142	1,194	1,120	1,156	1,147	1,166	1,149	1,219
Fe ³⁺	0,034	0,044			0,027	0,039	0,018	0,037	0,074	0,023
Σ T	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti	0,268	0,292	0,211	0,280	0,166	0,141	0,146	0,125	0,172	0,141
Fe ²⁺	0,974	0,933	1,310	1,311	2,415	2,522	2,443	2,544	2,475	2,566
Mn + Zn	0,000	0,000	0,014	0,007	0,026	0,030	0,026	0,032	0,018	0,028
Mg	1,605	1,630	1,355	1,232	0,316	0,249	0,302	0,280	0,230	0,197
Σ O	2,847	2,855	2,889	2,830	2,923	2,942	2,920	2,981	2,896	2,931
Ba	0,046	0,021	0,020	0,020	0,042	0,099	0,056	0,070	0,209	0,153
Na	0,000	0,000	0,000	0,006	0,004	0,005	0,000	0,000	0,008	0,003
K	0,892	0,883	0,903	0,927	0,908	0,864	0,939	0,887	0,733	0,811
Σ K	0,938	0,904	0,923	0,954	0,953	0,967	0,994	0,957	0,951	0,968
F	0,457	0,614	0,310	0,375	0,134	0,089	0,127	0,144	0,104	0,129
Cl	0,015	0,013	0,030	0,018	0,505	0,655	0,529	0,669	0,665	0,748
OH	1,493	1,329	1,660	1,607	1,334	1,217	1,325	1,150	1,156	1,099
O	0,034	0,044			0,027	0,039	0,018	0,037	0,074	0,023
<i>Крайние члены</i>										
Флогопит	56,37	57,10	46,87	43,52	10,81	8,46	10,33	9,38	7,95	6,70
Аннит	33,14	29,15	45,34	45,38	60,30	56,80	59,89	53,09	55,26	51,87
Фтораннит	10,14	13,47	7,03	10,58	6,07	4,17	5,76	6,66	4,98	6,11
"Хлораннит"	0,34	0,28	0,68	0,52	22,80	30,58	23,91	30,86	31,79	35,31
	<i>EDS</i>					<i>WDS</i>				

Примечание. *WDS* — микрозонд; *EDS* — сканирующая микроскопия; Ca и Sr — ниже пределов обнаружения (<<0,01 мас. %); расчетные данные: FeO и Fe₂O₃ — по концентрации Fe³⁺ в тетраэдрической позиции; H₂O — по балансу зарядов (OH) = 2-Cl-F-O; *c*, *r* — центр и край зерна, *n* — число анализов; 1, 2 — породообразующий Fe-флогопит, меланократовые эндербиты; 3, 4 — породообразующий Mg-аннит, лейкократовые эндербиты; 5—8 — Cl-содержащий аннит из метасоматических прожилков в лейкократовом эндербите. Согласно данным ионно-зондового анализа (*SIMS*), слюда из обр. Kh1b-5 содержит, ppm: Li — 119; Rb — 359; Nb — 132; Zr — 1,2; Be — 0,2.

Note. *WDS* — microprobe analysis; *EDS* — scanning microscopy; Ca and Sr are below detection limits (<<0.01 wt. %); calculated data (for formula based on 11 oxygens): FeO and Fe₂O₃ — by concentration of tetrahedral Fe³⁺; H₂O — by charge balance (OH) = 2-Cl-F-O; *c*, *r* — core and rim of grain, *n* — the number of analyses; 1, 2 — rock-forming Fe-phlogopite, melanocratic enderbites; 3, 4 — rock-forming Mg-annite, leucocratic enderbites; 5—8 — Cl-containing annite from metasomatic veinlets in leucocratic enderbite. According to *SIMS* data mica from sample Kh1b-5 contains, ppm: Li — 119; Rb — 359; Nb — 132; Zr — 1.2; Be — 0.2.

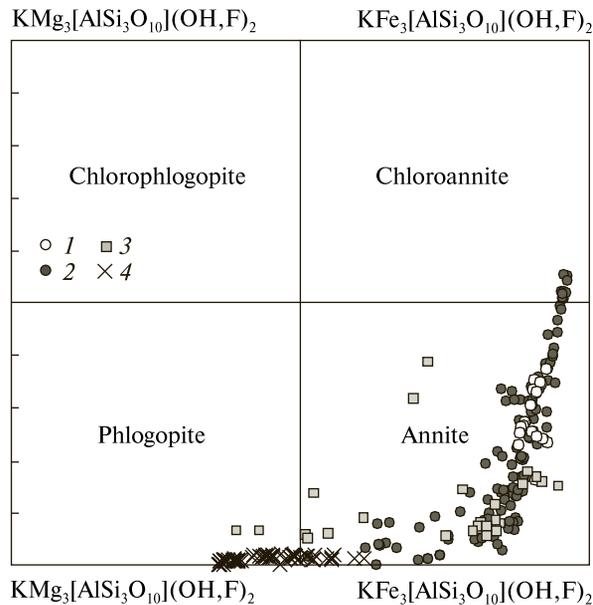


Рис. 4. Состав хлорсодержащих Fe-слюдов Хлебодаровки (1 — из ассоциаций в кварце эндербитов; 2 — из метасоматических зон в эндербите, обр. Khl-13/1; 3 — первичные Mg-Fe-слюды из эндербитов) на классификационной диаграмме в сопоставлении с хлорсодержащими (>0,8 мас. % Cl) биотитами других проявлений мира (4) [15, 17, 25, 27, 35, 29, 44]

Fig. 4. Compositional variations for mica from Khlebodarovka (1 — inclusions in enderbite quartz, 2 — from metasomatic zones in enderbite, sample Khl-13/1; 3 — primary mica in enderbites) on the classification diagram in comparison with Cl-containing (>0.8 wt. %) biotites from other occurrences around the world (4) [15, 17, 25, 27, 35, 29, 44]

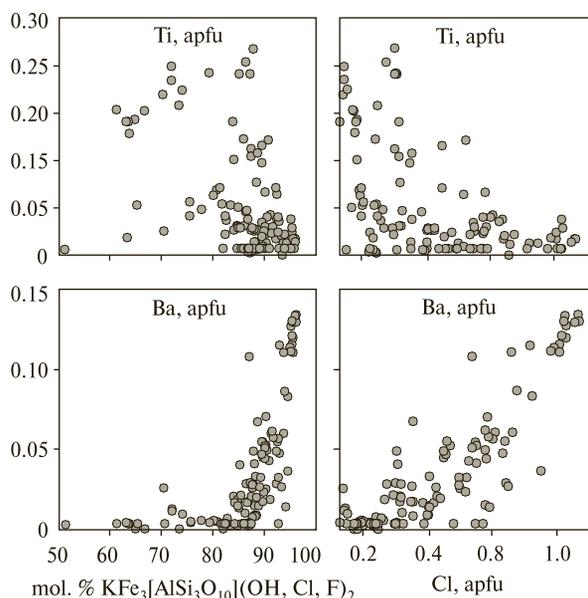


Рис. 5. Вариационные диаграммы для хлорсодержащих слюдов из кварца эндербитов Хлебодаровки

Fig. 5. Variation diagrams for Cl-containing micas from enderbite quartz, Khlebodarovka

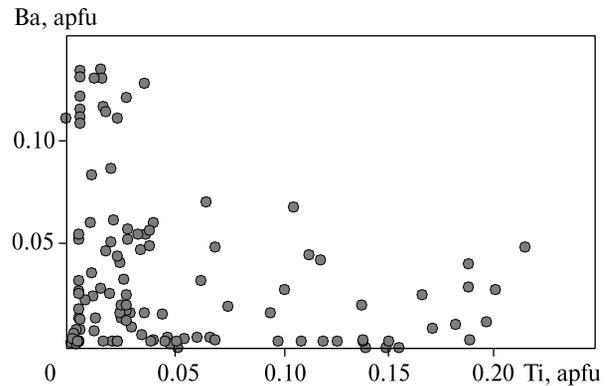


Рис. 6. Вариационная диаграмма Ba — Ti (ф. е.) для хлорсодержащих слюдов из кварца эндербитов Хлебодаровки

Fig. 6. Variation diagram Ba vs Ti (in apfu) for Cl-containing micas from enderbite quartz, Khlebodarovka

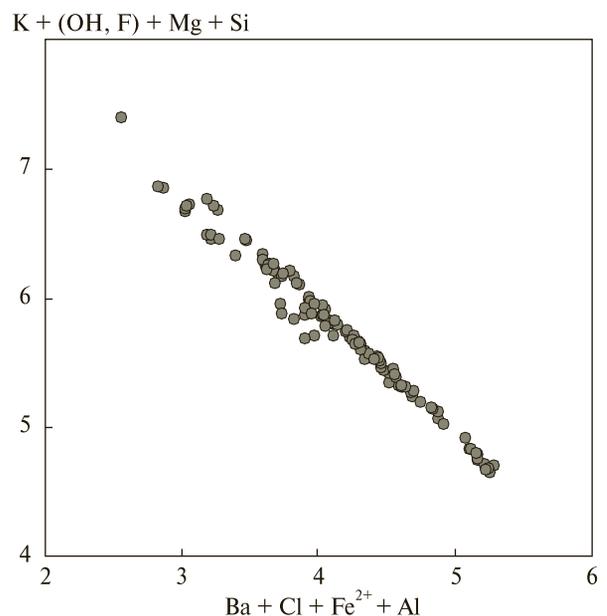


Рис. 7. Изоморфизм $K^{1+} + (OH, F)^{1-} + Mg^{2+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ba^{2+} + Cl^{1-} + Fe^{2+} + Al^{3+}$ (ф. е.) для хлорсодержащих слюдов из кварца эндербитов Хлебодаровки

Fig. 7. Isomorphism $K^{1+} + (OH, F)^{1-} + Mg^{2+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ba^{2+} + Cl^{1-} + Fe^{2+} + Al^{3+}$ (apfu) for Cl-containing micas from enderbite quartz, Khlebodarovka

лейкократовых разновидностей — Mg-анниту (Mg# — 40—55). Во всех случаях слюды характеризуются низким количеством Cl (<0,3 мас. %) и BaO (0,0—1,5 мас. %), а также достаточно высокой концентрацией TiO_2 (2,4—5,5 мас. %) и F (1,3—2,6 мас. %).

Cl-содержащий аннит из метасоматических ассоциаций в лейкократовом эндербите (обр. Khl-13/1) по составу примерно близок к Cl-слюде из включений в кварце (табл. 3, 4).

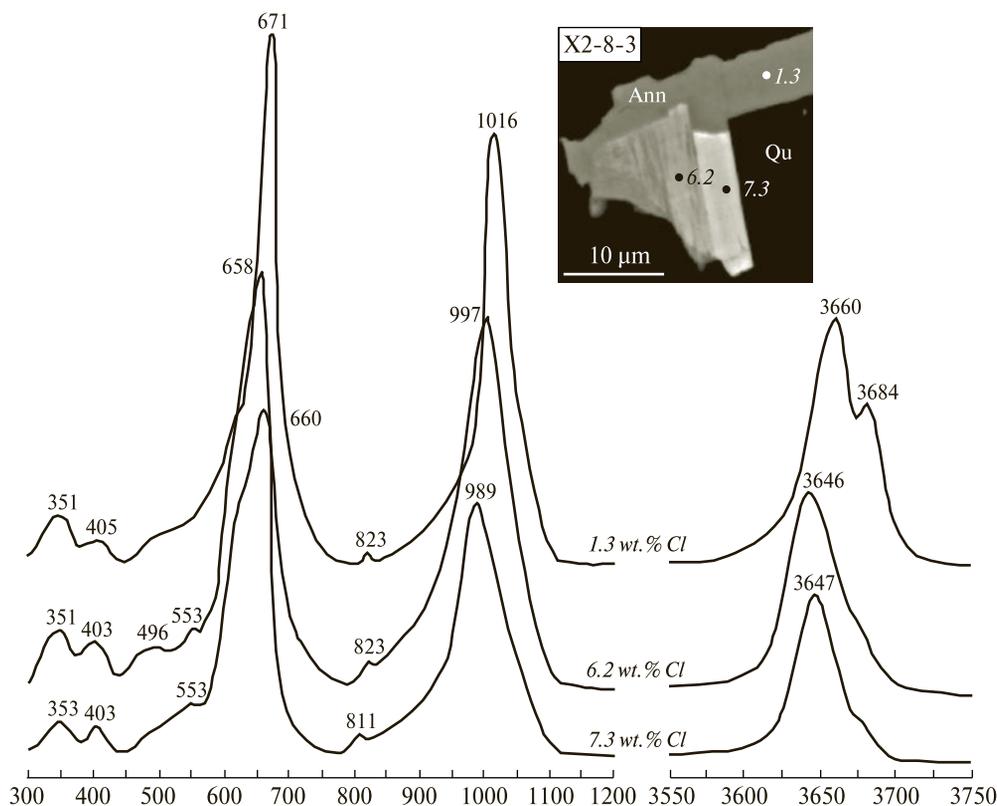


Рис. 8. Рамановские спектры (в cm^{-1}) аннитов с разным содержанием хлора, ассоциация X2-8-3 в кварце эндербита, Хлебодаровка

Fig. 8. Raman spectra (in cm^{-1}) for annites with different Cl content, association X2-8-3 in quartz, Khlebodarovka enderbite

В некоторых зернах также присутствует пятнистая зональность. Однако большинство зерен характеризуются зональностью, выражающейся в постепенном увеличении значений концентрации BaO , Cl и FeO , от центра к краю. Такой характер зональности наиболее типичен для зерен, контактирующих с калиевым хлорогастингситом. Слюды из метасоматических микропрожилков характеризуются более широкими вариациями по BaO (0,8–8,1 мас. %) и более высокой концентрацией TiO_2 (1,8–3,6 мас. %) при примерно одинаковом количестве Cl (2,3–5,1 мас. %). Все это хорошо укладывается в тренд составов для Cl -содержащих слюд из включений в кварце (рис. 4), но "хлоранниты" в таких ассоциациях пока не обнаружены. Это может быть связано с присутствием калиевого хлорогастингсита — конкурента слюды в концентрировании хлора.

Важно, что большинство аннитов с высоким содержанием Cl и "хлоранниты" Хлебодаровки также характеризуются высокой концентрацией BaO (>3 мас. %) и Al_2O_3 (>11,8–12 мас. %, табл. 3, 4; рис. 5). Именно эта тенден-

ция сближает их с "Cl-анандитами", выявленными в скарнах Стерлинг Хилл (США), идеализированный состав которых — $\text{Ba}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}^{2+} \times (\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn})_{1,0}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{Cl}_{1,3}\text{OH}_{0,5}\text{F}_{0,2})$ [40].

Рамановская спектроскопия. Для Cl -содержащих слюд из ассоциаций в кварце Хлебодаровки были получены спектры комбинационного рассеяния в интервале 200–4000 cm^{-1} . В целом в слюдах пики в интервале 300–1200 cm^{-1} соответствуют различным типам колебаний в $[\text{SiO}_4]$ - и $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдрах, а в интервале 3600–3700 cm^{-1} — колебаниям OH -групп [18, 39]. На рамановских спектрах Cl -содержащих слюд из Хлебодаровки (рис. 8) в зависимости от состава (повышение концентрации аннитового минала и Cl) наблюдается существенное смещение пиков в интервалах 650–700, 980–1020 и 3640–3670 cm^{-1} . Кроме того, в интервале 3600–3700 cm^{-1} "исчезает" пик при $\approx 3680 \text{ cm}^{-1}$: в анните с низкой концентрацией хлора (1,3 мас. %) присутствует четкий пик 3684 cm^{-1} , а в "хлораннитах" (6,2–7,3 мас. %) — это лишь очень слабое плечо. Скорее всего, большинство вариаций в рама-

новских спектрах слюд Хлебодаровки связаны с изоморфизмом $\text{OH} \leftrightarrow \text{Cl}$. Хотя не исключено, что "появление-исчезновение" пика при $\approx 3680 \text{ см}^{-1}$ следует относить к изоморфизму $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$. Это способствует увеличению/уменьшению в аннитах количества группировок 2FeMg вокруг OH -групп, тогда как пик OH -группы, связанный с окружением 3Fe , остается неизменным.

Обсуждение результатов. Проведенные исследования показывают, что на данный момент в эндербитах Хлебодаровки обнаружены анниты с самым высоким содержанием Cl (6,5–7,3 мас. %), причем их состав соответствует "хлоранниту" $\text{KFe}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{Cl}, \text{OH})_2$, где $\text{Cl} > (\text{OH} + \text{F})$. При этом наблюдается непрерывный ряд изменения состава от магнезиального аннита до аннита и далее до "хлораннита". Вариации состава указывают на то, что изоморфные схемы $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{K}^{1+} + (\text{OH}, \text{F})^{1-} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{Cl}^{1-} + \text{Al}^{3+}$ — главные для слюд Хлебодаровки (рис. 4, 7), где крайние члены для последнего варианта изоморфизма представлены аннитом $\text{KFe}_3 \times [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и "хлороферрокиноситалитом" $\text{BaFe}_3^{2+}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\text{Cl}_2$.

Следует отметить, что до сих пор не удалось синтезировать идеальный "хлораннит" ($\text{KFe}_3 \times [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{Cl}_2$ — 12,92 мас. % Cl) и стабильность этой фазы в природных условиях пока не ясна. Однако изучение слюд Хлебодаровки показало, что "хлораннит" состава $\text{KFe}_3 \times [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{Cl}_{1,0-1,1}(\text{OH})_{0,9-1,0}$ — стабильная фаза в природных условиях. К сожалению, пока не известно, могут ли большие концентрации хлора входить в структуру аннита либо это будет приводить к его распаду из-за существенной разницы между ионными радиусами хлора и OH -группы (1,81 и 1,38 Å соответственно). Можно лишь предположить, что изоморфизм $\text{K}^{1+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ будет немного способствовать дальнейшему вхождению хлора в структуру "хлораннита" за счет незначительной разницы ионных радиусов K и Ba (1,64 и 1,61 Å соответственно) [37]. С этой точки зрения, изоморфизм ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+} + (\text{OH})^{1-} \rightarrow {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$, возможно, в большей степени благоприятствовал бы вхождению хлора (ионные радиусы в Å: ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ — 0,78; ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ — 0,645), но микронзондовый анализ не позволяет оценить количество октаэдрического Fe^{3+} .

Петрографические данные по породам и включениям в кварце свидетельствуют о том,

что Cl -содержащие слюды в эндербитах Хлебодаровки появляются в результате локального воздействия метасоматизирующих флюидов-растворов. Источник самого метасоматического агента пока не ясен. Пока можно лишь косвенно судить о его существенно хлоридно-карбонатном составе: по фазовому составу вторичных газово-жидких включений в кварце (наличие углекислоты и дочернего нахколита), по присутствию жил "карбонатитового" состава с REE -минерализацией в чарнокитах Хлебодаровки [9], а также по появлению карбонатов в ассоциации с Cl -слюдами (включения в кварце). Не исключено, что именно с ранним метасоматозом и последующими ретроградными преобразованиями связано локальное появление в эндербитах Cl -содержащего гастингсита, грюнерита (ферроантофиллита), молибденита, торита, галенита, ферриалланита, Ва-калишпата и шеелита. В целом PT -параметры образования аннита с 1–2 мас. % Cl в некоторых метаморфических и магматических породах гранитоидного состава оцениваются как 700–800 °С и 5–7 кбар [15, 17].

Таким образом, появление Cl -аннита, а также калиевого хлорогастингсита в эндербитах Хлебодаровки — яркий пример активного участия хлора в процессах метасоматоза гранитоидных пород в Приазовском блоке Украинского щита. Несмотря на то, что эти Fe -силикаты оказываются предпочтительными фазами для концентрирования хлора в метаморфических, метасоматических и рудных системах [33, 41, 43], в метасоматитах других проявлений Восточного Приазовья они пока не выявлены [5, 7]. Лишь в метасоматитах Дмитровка был выявлен редкий силикат — баотит $\text{Ba}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_8\text{Si}_4\text{O}_{28}\text{Cl}$, прямо указывающий на участие хлора в процессах метасоматоза гранитов [11]. Появление рибекита (либо другого щелочного амфибола) может свидетельствовать о генетической связи метасоматитов с щелочными флюидами, родственными карбонатитам. Следует подчеркнуть, что "карбонатитовые" жилы в Хлебодаровском карьере сопровождаются экзоконтактовыми фенитами по вмещающим чарнокитам [6], в которых главными фемическими минералами служат рибекит и эгирин (последний в ассоциации с Cl -аннитом не обнаружен).

Авторы признательны С.З. Смирнову (ИГМ СО РАН, Новосибирск) за предварительные данные по газово-жидким включениям в кварце

Хлебодаровки и В.М. Хоменко (ИГМР НАН Украины, Киев) за ценные советы по интерпретации данных КР-спектроскопии. Работа выполнена при финансовой поддержке совместного проекта между НАН Украины и СО РАН "Щелочные метасоматиты Приазовья и Прибайкалья и их рудоносность".

ЛИТЕРАТУРА

1. Вальтер А.А., Ерьоменко Г.К. Особенности складу та генезису мегакристалів авгіту камптонітових дайок Східного Приазов'я // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1973. — № 10. — С. 873—879.
2. Вальтер А.А., Еременко Г.К. Мегакристаллы щелочного полевого шпата камптонитов Приазовья // Докл. АН СССР. — 1974. — 217. — № 5. — С. 1165—1168.
3. Кривдік С.Г., Загнітко В.М., Томурко Л.Л., Мінеєва В.М., Кравченко Г.Л., Бондаренко І.М., Канунікова Л.І., Дубина О.В. Геохімічні особливості ендербітів Українського щита та деякі міркування щодо їхнього петрогенезису // Мінерал. журн. — 2006. — 28, № 3. — С. 10—26.
4. Кривдік С.Г., Кравченко Г.Л., Томурко Л.Л., Дубина О.В., Загнітко В.М., Рокачук Т.А., Шнюкова К.Є., Мінеєва В.М. Петрологія і геохімія чарнокітоїдів Українського щита. — К. : Наук. думка, 2011. — 216 с.
5. Кривдік С.Г., Моргуєн В.Г., Шаригін В.В. Слюди фенітів і лужних метасоматитів Східного Приазов'я // Мінерал. журн. — 2010. — 32, № 4. — С. 3—11.
6. Кривдік С.Г., Ткачук В.И. Петрологія щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
7. Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Моргуєн В.Г., Дубина О.В. Апокарцитові феніти Східного Приазов'я (петрологія, мінералогія, металогенія) // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 4. — С. 99—113.
8. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И., Галий С.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Заціха Б.В., Иванова А.В., Квасница В.Н., Кульчицкая А.А., Куц В.П., Мельников В.С., Павлишин В.И., Туркевич Г.И. Минералогия Приазовья / Отв. ред. Е.К. Лазаренко. — Киев : Наук. думка, 1981. — 432 с.
9. Сорохтина Н.В., Кривдік С.Г. Особенности состава пирохлора из карбонатитов массива Хлебодаровка, Украина // Материалы XXV Всерос. сем. с участием стран СНГ "Щелочной магматизм Земли" (Санкт-Петербург, 23—26 мая 2008 г.). — СПб., 2008. — С. 147—149.
10. Чевычелов В.Ю., Бочарников Р.Е., Хольц Ф. Экспериментальное исследование содержания фтора и хлора в слюде (биотите) и их распределения между слюдой, фолонитовым расплавом и флюидом // Геохимия. — 2008. — 46, № 11. — С. 1149—1157.
11. Шарыгин В.В., Кривдік С.Г. Новые минералы в щелочных метасоматитах Дмитровка, Приазовье, Украина // Материалы VIII наук. читань ім. акад. Є. Лазаренка (Львів-Карпати, 11—14 верес. 2014 р.). — Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2014. — С. 167—170.
12. Шарыгин В.В., Кривдік С.Г., Карманов Н.С., Нугматулина Е.Н. Хлорсодержащий аннит из Хлебодаровки, Приазовье, Украина // Материалы VIII наук. читань ім. акад. Є. Лазаренка (Львів-Карпати, 11—14 верес. 2014 р.). — Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2014. — С. 170—173.
13. Шеремет Е.М., Кривдік С.Г., Пигулевский П.И., Кулик С.Н., Бурахович Т.К., Загнітко В.Н., Бородин Б.Н., Стрекозов С.Н., Николаев Ю.И., Николаев И.Ю., Сетая Л.Д., Алехин В.И. Субщелочной докембрийский магматизм и тектоно-геофизические особенности Восточного Приазовья Украинского щита / Под ред. А.В. Анциферова. — Донецк : Ноулидж, 2010. — 289 с.
14. Юр'єв Л.Д. Керсутит та деякі вторинні зміни лампрофіру с. Хлебодарівки // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1967. — № 10. — С. 912—916.
15. Bohlen S.R., Peacor D.R., Essene E.J. Crystal-chemistry of a metamorphic biotite and its significance in water barometry // Amer. Miner. — 1980. — 65. — P. 55—62.
16. Boomeri M., Mizuta T., Ishiyama D., Nakashima K. Fluorine and chlorine in biotite from the Sarnwosar granitic rocks, northeastern Iran // Iran. Journ. Sci. and Technol. Transaction A. — 2006. — 30, No A1. — P. 111—125.
17. Cesare B., Satish-Kumar M., Cruciani G., Pocker S., Nodari L. Mineral chemistry of Ti-rich biotite from pegmatite and metapelitic granulites of the Kerala Khondalite Belt (southeast India): Petrology and further insight into titanium substitutions // Amer. Miner. — 2008. — 93. — P. 327—338.
18. Downs R.T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals // Progr. and Abstr. of the 19th General Meet. of the Intern. Mineral. Assoc. in Kobe, Japan. — 2006. — Abstr. 003-13.
19. Fleet M.E. Rock-forming Minerals: Micas. Vol. 3. — Geol. Soc. London, 2003. — 758 p.
20. Hanley J.J., Mungall J.E. Chlorine enrichment and hydrous alteration of the Sudbury Breccia hosting footwall Cu-Ni-PGE mineralization at the Fraser mine, Sudbury, Ontario, Canada // Can. Miner. — 2003. — 44. — P. 857—881.
21. Harlov D.E., Melzer S. Experimental partitioning of Rb and K between phlogopite and concentrated (K,Rb)Cl brine: Implication for the role of concentrated KCl brines in the depletion of Rb in phlogopite and the stability of phlogopite during charnockite genesis // Lithos. — 2002. — 64. — P. 15—28.
22. Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. Nomenclature of the amphibole supergroup // Amer. Miner. — 2012. — 97. — P. 2031—2048.
23. Izraeli E.S., Harris I.W., Navon O. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // Geochim. et cosmochim. acta. — 2004. — 68. — P. 2561—2575.
24. Jiang S.-Y., Palmer M.R., Li Y.-H., Xue C.-J. Ba-rich micas from the Yindongzi-Daxigou Pb-Zn-Ag and Fe deposits, Qinling, northwestern China // Miner. Mag. — 1996. — 60. — P. 433—445.

25. *Kamineneni D.C., Bonardi M., Rao A.T.* Halogen-bearing minerals from Airport Hill, Visakhapatnam, India // *Amer. Miner.* — 1982. — **67**. — P. 1001–1004.
26. *Kullerud K.* Chlorine, titanium and barium-rich biotites: factors controlling biotite composition and the implications for garnet-biotite geothermometry // *Contribs Mineral. and Petrol.* — 1995. — **120**. — P. 42–59.
27. *Lee D.E.* A chlorine-rich biotite from Lemhi county, Idaho // *Amer. Miner.* — 1958. — **43**. — P. 107–111.
28. *Leelanandam C.* Electron microprobe analyses of chlorine in hornblendes and biotites from the charnockitic rocks of Kondapalli, India // *Miner. Mag.* — 1969. — **37**, No 287. — P. 362–365.
29. *Leger A., Rebert C., Webster J.* Cl-rich biotite and amphibole from Black Rock Forest, Cornwall, New York // *Amer. Miner.* — 1996. — **81**. — P. 495–504.
30. *Melzer S., Wunder B.* K-Rb-Cs partitioning between phlogopite and fluid: Experiments and consequences for the LILE signatures of island arc basalts // *Lithos.* — 2001. — **59**. — P. 69–90.
31. *Munoz J.L.* F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits // *Mineral. Soc. of America. Revs in Mineralogy.* — 1984. — **13**. — P. 469–493.
32. *Munoz J.L., Ludington S.* Fluoride-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages // *Amer. Miner.* — 1977. — **62**. — P. 304–308.
33. *Munoz J.L., Swenson A.* Chloride-hydroxyl exchange in biotite and estimation of relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids // *Econ. Geol.* — 1981. — **76**. — P. 2212–2221.
34. *Nazzareni S., Comodi P., Bindi L., Safonov O.G., Litvin Y.A., Perchuk L.L.* Synthetic hypersilicic Cl-bearing mica in the phlogopite-celadonite join: A multi-methodical characterization of the missing link between di- and tri-octahedral micas at high pressures // *Amer. Miner.* — 2008. — **93**. — P. 1429–1436.
35. *Oen I.S., Lustenhouwer W.J.* Cl-rich biotite, Cl-K hornblende and Cl-rich scapolite in meta-exhalites: Nora, Bergslagen, Sweden // *Econ. Geol.* — 1992. — **87**. — P. 1638–1648.
36. *Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Yu.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gotardi G., Guggenheim S., Koval' P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R.* Nomenclature of the micas // *Can. Miner.* — 1998. — **36**. — P. 905–912.
37. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* — 1976. — **A32**. — P. 751–767.
38. *Tischendorf G., Förster H.-J., Gottesmann B., Rieder M.* True and brittle micas: composition and solid-solution series // *Miner. Mag.* — 2007. — **71**. — P. 285–320.
39. *Tlili A., Smith D.C., Beny J.-M., Boyer H.* A Raman microprobe study of natural micas // *Miner. Mag.* — 1989. — **53**. — P. 165–179.
40. *Tracy R.J.* Ba-rich micas from the Franklin Marble, Lime Crest and Sterling Hill, New Jersey // *Amer. Miner.* — 1991. — **76**. — P. 1683–1693.
41. *Volfinger M., Robert J.L., Vielzeuf D., Neiva A.M.R.* Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (mica and amphiboles) // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1985. — **49**. — P. 37–48.
42. *Zhao K.-D., Jiang S.-Y., Jiang Y.-H., Wang R.-C.* Mineral chemistry of the Qitianling granitoid and the Furong tin ore deposit in Hunan Province, South China: implication for the genesis of granite and related tin mineralization // *Eur. J. Mineral.* — 2005. — **17**. — P. 635–648.
43. *Zhu C., Sverjensky D.A.* Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1991. — **55**. — P. 1837–1858.
44. *Zhu C., Xu H.-F., Ilton E.S., Veblen D.R., Henry D.J., Tivey M.K., Thompson G.* TEM-AEM observations of Cl-rich amphibole and biotite and possible petrologic implications // *Amer. Miner.* — 1994. — **79**. — P. 909–920.

Поступила 14.07.2014

REFERENCES

1. Val'ter, A.A. and Eremenko, G.K. (1973), *Dop. AN URSR*, Ser. B, No 10, pp. 873-879.
2. Val'ter, A.A. and Eremenko, G.K. (1974), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 217 No 5, pp. 1165-1168.
3. Kryvdik, S.G., Zagnitko, V.M., Tomurko, L.L., Mineyeva, V.M., Kravchenko, G.L., Bondarenko, I.M., Kanunikova, L.I. and Dubyna, O.V. (2006), *Mineral. Journal (Ukraine)*, Vol. 28 No 3, pp. 10-26.
4. Kryvdik, S.G., Kravchenko, G.L., Tomurko, L.L., Dubyna, O.V., Zagnitko, V.M., Rokachuk, T.A., Shnyukova, K.Ye. and Mineyeva, V.M. (2011), *Petrolohiya and geokhimiya charnokitoyidiv Ukrayins'koho shchyta*, Naukova dumka, Kyiv.
5. Kryvdik, S.G., Morgun, V.G. and Sharygin, V.V. (2010), *Mineral. Journal (Ukraine)*, Vol. 32 No 4, pp. 3-11.
6. Kryvdyk, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrolohiya shchelochnukh porod Ukraynskoho shchyta*, Naukova dumka, Kyiv.
7. Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Morgun, V.G. and Dubyna, O.V. (2013), *Mineral. Journal (Ukraine)*, Vol. 35 No 4, pp. 99-113.
8. Lazarenko, E.K., Lavrinenko, L.F., Buchinskaja, N.I., Galii, S.A., Voznyak, D.K., Galaburda Yu.A., Zatscha, B.V., Ivanova, A.V., Kvasnytsya, V.M., Kulchytska, G.O., Kuts, V.P., Melnikov, V.S., Pavlyshyn, V.I. and Turkevich, G.I. (1981), in Lazarenko, E.K. (ed.), *Mineralogiya Priezovya*, Naukova dumka, Kyiv.
9. Sorokhtina, N.V. and Kryvdik, S.G. (2008), "Osobnosty sostava pyrokhlora yz karbonatytov massyva Khlebobarovka, Ukrayna", *Materyaly XXV Vseros. sem. s uchastyem stran SNG "Shchelochnoy mahmatyzm Zemly"*, St. Petersburg, May, 23-26, pp. 147-149.
10. Chevychelov, V.Yu., Bocharnykov, R.E. and Holtz, F. (2008), *Geokhimiya*, Vol. 46 No 11, pp. 1149-1157.
11. Sharygin, V.V. and Kryvdik, S.G. (2014), *8th nauch. chteniya imeni akad. E. Lazarenko "Myneralohyya: nastoyashchee i budushchee"*, Lviv-Karpaty, Sept. 11-14, sb. tez, pp. 167-170.
12. Sharygin, V.V., Kryvdik, S.G., Karmanov, N.S. and Nigmatulina, E.N. (2014), *8th nauch. chteniya imeni*

- akad. E. Lazarenko "Myneralohyya: nastoyashchee i budushchee", Lviv-Karpaty, Sept. 11-14, sb. tez, 170-173.
13. Sheremet, E.M., Kryvdik, S.G., Pyhulevskyy, P.Y., Kulyk, S.N., Burakhovych, T.K., Zagnitko, V.M., Borodnyia, B.N., Strekozov, S.N., Nikolaev, Yu.Y., Nikolaev, I.Yu., Setaya, L.D. and Alekhin, V.Y. (2010), in Antsyferov, A.V. (ed.), *Subshchelochnoy dokembryyskyy mahmatyzm y tektono-heofyzycheskye osobennosty Vostochnoho Pryazov'ya Ukraynskoho shchyta*, Nouludzh, Donetsk.
 14. Yur'yev, L.D. (1967), *Dop. AN URSSR. Ser. B*, No 10, pp. 912-916.
 15. Bohlen, S.R., Peacor, D.R. and Essene, E.J. (1980), *Amer. Miner.*, Vol. 65, pp. 55-62.
 16. Boomeri, M., Mizuta, T., Ishiyama, D. and Nakashima K. (2006), *Iran. Journ. Sci. and Technol. Transaction A*, Vol. 30 No. A1, pp. 111-125.
 17. Cesare, B., Satish-Kumar, M., Cruciani, G., Pocker, S. and Nodari, L. (2008), *Amer. Miner.*, Vol. 93, pp. 327-338.
 18. Downs, R.T. (2006), *The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals*, Program and Abstr. of the 19th General Meet. of the Intern. Mineral. Assoc. in Kobe, abstr. 003-13, Japan.
 19. Fleet, M.E. (2003), *Rock-forming Minerals: Micas*, Vol. 3, Geol. Soc. of London, 758 p.
 20. Hanley, J.J. and Mungall, J.E. (2003), *Can. Miner.*, Vol. 44, pp. 857-881.
 21. Harlov, D.E. and Melzer, S. (2002), *Lithos*, Vol. 64, pp. 15-28.
 22. Hawthorne, F.C., Oberti, R., Harlow, G.E., Maresch, W.V., Martin, R.F., Schumacher, J.C. and Welch, M.D. (2012), *Amer. Miner.*, Vol. 97, pp. 2031-2048.
 23. Izraeli, E.S., Harris, I.W. and Navon, O. (2004), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 68, pp. 2561-2575.
 24. Jiang, S.-Y., Palmer, M.R., Li, Y.-H. and Xue, C.-J. (1996), *Miner. Mag.*, Vol. 60, pp. 433-445.
 25. Kamineni, D.C., Bonardi, M. and Rao, A.T. (1982), *Amer. Miner.*, Vol. 67, pp. 1001-1004.
 26. Kullerud, K. (1995), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 120, pp. 42-59.
 27. Lee, D.E. (1958), *Amer. Miner.*, Vol. 43, pp. 107-111.
 28. Leelanandam, C. (1969), *Miner. Mag.*, Vol. 37 No 287, pp. 362-365.
 29. Leger, A., Rebbert, C. and Webster, J. (1996), *Amer. Miner.*, Vol. 81, pp. 495-504.
 30. Melzer, S. and Wunder, B. (2001), *Lithos*, Vol. 59, pp. 69-90.
 31. Munoz, J.L. (1984), *Mineral. Soc. of America. Revs in Mineralogy*, Vol. 13, pp. 469-493.
 32. Munoz, J.L. and Ludington, S. (1977), *Amer. Miner.*, Vol. 62, pp. 304-308.
 33. Munoz, J.L. and Swenson, A. (1981), *Econ. Geol.*, Vol. 76, pp. 2212-2221.
 34. Nazzareni, S., Comodi, P., Bindi, L., Safonov, O.G., Litvin, Y.A. and Perchuk, L.L. (2008), *Amer. Miner.*, Vol. 93, pp. 1429-1436.
 35. Oen, I.S. and Lustenhouwer, W.J. (1992), *Econ. Geol.*, Vol. 87, pp. 1638-1648.
 36. Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Yu.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval', P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z. and Wones, D.R. (1998), *Can. Miner.*, Vol. 36, pp. 905-912.
 37. Shannon, R.D. (1976), *Acta Crystallogr.*, Vol. A32, pp. 751-767.
 38. Tischendorf, G., Förster, H.-J., Gottesmann, B. and Rieder, M. (2007), *Miner. Mag.*, Vol. 71, pp. 285-320.
 39. Tlili, A., Smith, D.C., Beny, J.-M. and Boyer, H. (1989), *Miner. Mag.*, Vol. 53, pp. 165-179.
 40. Tracy, R.J. (1991), *Amer. Miner.*, Vol. 76, pp. 1683-1693.
 41. Volfinger, M., Robert, J.L., Vielzeuf, D. and Neiva, A.M.R. (1985), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 49, pp. 37-48.
 42. Zhao, K.-D., Jiang, S.-Y., Jiang, Y.-H. and Wang, R.-C. (2005), *Eur. J. of Mineral.*, Vol. 17, pp. 635-648.
 43. Zhu, C. and Sverjensky, D.A. (1991), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 55, pp. 1837-1858.
 44. Zhu, C., Xu, H.-F., Ilton, E.S., Veblen, D.R., Henry, D.J., Tivey, M.K. and Thompson, G. (1994), *Amer. Miner.*, Vol. 79, pp. 909-920.

Received 14.07.2014

V.B. Шаругін^{1,2}, С.Г. Кривдік³,
М.С. Карманов¹, О.М. Нігматуліна¹

¹ Федеральна державна бюджетна установа науки
Інститут геології і мінералогії
ім. В.С. Соболева СВ РАН
630090, м. Новосибірськ, Росія, пр. Акад. Коптюга, 3

² Новосибірський державний університет
630090, м. Новосибірськ, Росія, вул. Пирогова, 2
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

³ 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

ХЛОРВМІСНИЙ АНІТ З ЕНДЕРБИТІВ ХЛІБОДАРИВКИ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

Fe-слюди із ендербітів Хлібодарівського масиву (Східне Приазов'я, Український щит) були детально вивчені на мікрозондовому, сканувальному та раманівському мікроскопах. Первинні слюди ендербітів характеризуються відносно високою концентрацією TiO₂ (2,4–5,5 мас. %) і низьким вмістом Cl (<0,3 мас. %). У меланократових різновидах ендербітів вони відповідають Fe-флогопіту (Mg# — 58–62), а в більш лейкократових — Mg-аніту (Mg# — 40–55). Хлорвмісні аніти локально поширені в ендербітах і були виявлені у вигляді включень і асоціацій у залікованих тріщинках у великих виокремленнях кварцу, а також у малопотужних зонах метасоматичної переробки в лейкократових ендербітах. У кварці ендербітів окрім Cl-вмісної слюди виявлено велику кількість мінералів, що відповідають різним стадіям формування: від первинних парагенезисів ендербітів до продуктів їх метасоматозу і вторинних змін (Fe-Cu-Zn-Pb-сульфіди, феросиліт, фероактиноліт, рибекіт, циркон, аланіт-феріаланіт, шееліт, торит, РЗЕ-карбонати, мінесотаїт, Fe-хлорит та ін.). У метасоматичних зонах в ендербітах також з'являються калієвий хлорогастингсит, грюнерит (фероантофіліт), молібденіт та Ва-калішпат. Характер співвідношення з іншими фазами свідчить про те, що Cl-вмісний аніт не

є первинним мінералом ендербітів і, швидше за все, відповідає ранній стадії їх метасоматозу (парагенезису феросиліт + Cl-аніт не було виявлено). Загалом для метасоматичного Cl-вмісного аніту спостерігається безперервна низка зміни складу від магнезійного аніту до аніту і далі до "хлораніту". Ізоморфні схеми $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+} + K^{1+} + (OH, F)^{-} + Si^{4+} \leftrightarrow Ba^{2+} + Cl^{1-} + Al^{3+}$ є головними для таких слюд Хлібодарівки, причому останній варіант ізоморфізму вказує на тенденцію зміни складу в бік "хлороферокиноситаліту" $BaFe_3^{2+} \times [Al_2Si_2O_{10}]Cl_2$. У ендербітах Хлібодарівки вперше виявлені аніти з найвищим вмістом Cl (6,5–7,3 мас. %), причому такий склад відповідає "хлораніту" $KFe_3 \times [AlSi_3O_{10}](Cl, OH)_2$, де $Cl > (OH + F)$. На раманівських спектрах Cl-вмісних слюд з кварцу Хлібодарівки залежно від складу (підвищення значень концентрації анітного міналу і Cl) спостерігається суттєве зміщення піків в інтервалах 650–700, 980–1020 і 3640–3670 cm^{-1} , а також "зникнення" піка за $\approx 3680 cm^{-1}$, що, мабуть, пов'язано з ізоморфізмом $OH \leftrightarrow Cl$.

Ключові слова: аніт, хлораніт, калієвий хлорогастингсит, ендербіт, чарнокіт, метасоматоз, Хлібодарівка, Східне Приазов'я, Український щит.

V.V. Sharygin^{1,2}, S.G. Kryvdik³,
N.S. Karmanov¹, E.N. Nigmatulina¹

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy,
Siberian Branch of RAS
3, Acad. Koptyuga Av., Novosibirsk, Russia, 630090

² Novosibirsk State University
2, Pirogova Str., Novosibirsk-90, Russia, 630090
E-mail: sharygin@igm.nsc.ru

³ M.P. Semenenko Institute Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: kryvdik@ukr.net

CHLORINE-CONTAINING ANNITE FROM KHLBODAROVKA (AZOV REGION, UKRAINE)

Fe-rich micas from enderbites of the Khlebodarovka massif (Eastern Azov region, Ukrainian Shield) were studied in detail by microprobe, scanning and Raman spectroscopy.

Primary micas in enderbites are characterized by rather high TiO_2 (2.4–5.5 wt. %) and low Cl (<0.3 wt. %). In melanocratic enderbites they are related to ferroan phlogopite (Mg# – 58–62) and in leucocratic varieties – to magnesian annite (Mg# – 40–55). Cl-rich annites are not very abundant in enderbites and were found as inclusions or assemblage in healed fissures in large quartz isolations and in thin metasomatic zones in leucocratic enderbites. In addition to Cl-rich mica, quartz-hosted associations contain minerals, which are related to different formation stages: from primary parageneses of enderbites to their metasomatic products and further secondary alterations (Fe-Cu-Zn-Pb-sulfides, ferrosilite, ferroactinolite, riebeckite, zircon, allanite-ferriallanite, scheelite, thorite, REE-carbonates, minnesotaite, Fe-chlorite, etc.). Metasomatic zones in enderbites also contain potassic chlorohastingsite, grunerite (ferroantophyllite), molibdenite and Ba-rich K-feldspar. Petrographic relationships evidence that Cl-containing annite is not primary mineral for enderbites and seems to be related to early stages of their metasomatism (paragenesis ferrosilite + Cl-rich annite was not observed). In general, continuous compositions from magnesian annite to annite and then to "chlorannite" are common of Cl-bearing metasomatic micas. Isomorphous schemes $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ and $K^{1+} + (OH, F)^{-} + Si^{4+} \leftrightarrow Ba^{2+} + Cl^{1-} + Al^{3+}$ are the main substitutions for these micas from Khlebodarovka and the latter isomorphism indicates the tendency towards "chloroferrokinoshitalite". $BaFe_3^{2+} \times [Al_2Si_2O_{10}]Cl_2$. Annites with the highest content of Cl (6.5–7.3 wt. %) were firstly found in the Khlebodarovka enderbites, though such compositions belong to hypothetical "chlorannite" $KFe_3AlSi_3O_{10}(Cl, OH)_2$, where $Cl > (OH + F)$. The significant shifts of the bands in the regions 650–700, 980–1020 and 3640–3670 cm^{-1} as well as the "disappearance" of the peak near 3680 cm^{-1} are fixed in the Raman spectra of the quartz-hosted Cl-bearing micas depending on composition (increasing of contents of annite and Cl). It seems to be related to isomorphism $OH \leftrightarrow Cl$.

Keywords: annite, chlorannite, potassic chlorohastingsite, enderbite, charnockite, metasomatism, Khlebodarovka, Eastern Azov region, the Ukrainian Shield.