

СЛЮДИ ПОКРОВО-КИРІЇВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

С.Г. Кривдік¹, В.В. Шаригін², В.О. Гаценко¹, Є.С. Луньов¹*1 – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, просп. акад. Палладіна, 34, м. Київ, Україна**E-mail: kryvdik@ukr.net**2 – Інститут геології та мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН
630090, просп. акад. Каптюга, 3, м. Новосибірськ, Росія*

Наведено нові результати мікрозондового аналізу слюд із маліньїтів і дайкових сублужних габроїдів Покрово-Киріївського масиву. В габроїдах слюди представлені помірно глиноземистими (14–16 мас. % Al_2O_3) і титанистими (4,3–6,3 мас. % TiO_2) флогопітами. Ксеноліти з маліньїтів складені високомагнезійними (0,2 Fe#) низькоглиноземистими (7,9–11,2 мас. % Al_2O_3) та низькотитанистими (0,7–2,5 мас. % TiO_2) різновидами – тетраферифлогопітами. У маліньїтах виділяється дві генерації слюд. До першої належать ранні різновиди, що розташовуються в загальній масі породи, створюючи великі порфірові поодинокі вкрапленики ромбоподібної, прямокутної чи неправильної форми з численними пойкилітовими включеннями нефеліну, клінопіроксену, титаніту, магнетиту та Sr-фторопатиту. Ранні слюди маліньїтів характеризуються низьким вмістом Al_2O_3 (6,4–8,8 мас. %), підвищеним і високим TiO_2 (до 4,9 мас. %) та F (до 3,3 мас. %), у них кількість катіонів K більше, ніж Al ($K > \text{Al}$), а сума ($\text{Si} + \text{Al}$) < 4. За хімічним складом ці слюди відповідають тетраферианіту-тетраферифлогопіту. Однак у цих слюдах рідко проявляється зворотна схема абсорбції (оптичні тетраферифлогопіти є тільки в істотно слюдистому ксеноліті в маліньїті). Другу генерацію складають більш пізні різновиди – дрібні лусочки, що кристалізуються в мікроскопічних міаролоподібних включеннях (частіше в гетценіті) разом з пізніми мінералами: цеолітами, флюоритом, стронціанітом, пізнішим (II генерації) нефеліном. Для слюд II генерації характерні низькі та занижені значення TiO_2 (0,8–2,5 мас. %), MgO (1,4–10 мас. %), F (0–0,2 мас. %), та підвищений вміст Al_2O_3 (12,6–15,9 мас. %), що складає 1,3–1,5 катіонів Al в формулі. Вони відповідають анітам. Зроблено висновок, що доповнення дефіциту катіонів у тетрадрах ($\text{Si} + \text{Al} < 4$) переважно Ti^{4+} , а не Fe^{3+} , властиве слюдам лужних порід і деяких карбонатитів. Низька глиноземистість ранніх слюд у маліньїтах ($K > \text{Al}$) обумовлена апаїтовими умовами утворення маліньїтів та їхньою підвищеною калієвістю. Низькоглиноземисті слюди кристалізуються разом з такими характерними для апаїтових порід мінералами, як лужні піроксени і амфіболи, нефелін та содаліт, гетценіт, катаплейт, Sr-фторопатит. Фтор характерний для більш магнезійних різновидів слюд. Його вміст зменшується аж до повної відсутності з підвищенням залізистості. Імовірно, це пов'язано з пониженням температури, оскільки фтор не входить до складу високозалізистих анітів, які кристалізуються в мікроміаролах, навіть разом із флюоритом (тобто коли система була насичена фтором). Крім того, можливо, в процесі формування маліньїтів з підвищенням залізистості системи має місце розподіл фтору між слюдами та флюїдом – розплавом, як це визначено експериментально для системи залізистий біотит – гранітний розплав.

Ключові слова: Покрово-Киріївський масив, сублужні габроїди, маліньїти, флогопіт, тетраферифлогопіт, тетраферианіт, аніт.

Вступ. Покрово-Киріївський масив розташований у зоні зчленування Приазовського мегаблоку Українського щита (УЩ) зі структурою складчастого Донбасу. Цей масив є поліфазним і склада-

ється з кількох менших масивів (інтрузій) – піроксенітів, габро, маліньїтів, нефелінових сіенітів (ювітів), а також сублужних базальтоїдів та їхніх дайкових аналогів. Маліньїти в цьому масиві було вперше описано І.Д. Царовським в 1961 р. і пізніших монографіях та в дисертаційній роботі М.В. Бутурлінова [1]. Проте хімічний склад міне-

© Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Гаценко В.О., Луньов Є.С., 2016

ралів із малінітів не було визначено через щільні зростання мінералів, численні вclusions в них і, як наслідок, неможливість виділення мономінеральних концентратів для хімічного аналізування. Перші результати мікрозондового дослідження мінералів із цих порід було наведено в статті авторів цієї публікації [7]. Слюди флогопіт-біотитової

серії в більшій або меншій кількості наявні практично у всіх типах порід Покрово-Кириївського масиву (перидотити, піроксеніти, габро, дайкові аналоги цих порід, малініти та нефелінові сієніти). Проте особливості хімічного складу цих мінералів залишаються майже не дослідженими. Опубліковано всього два хімічних аналізи моно-

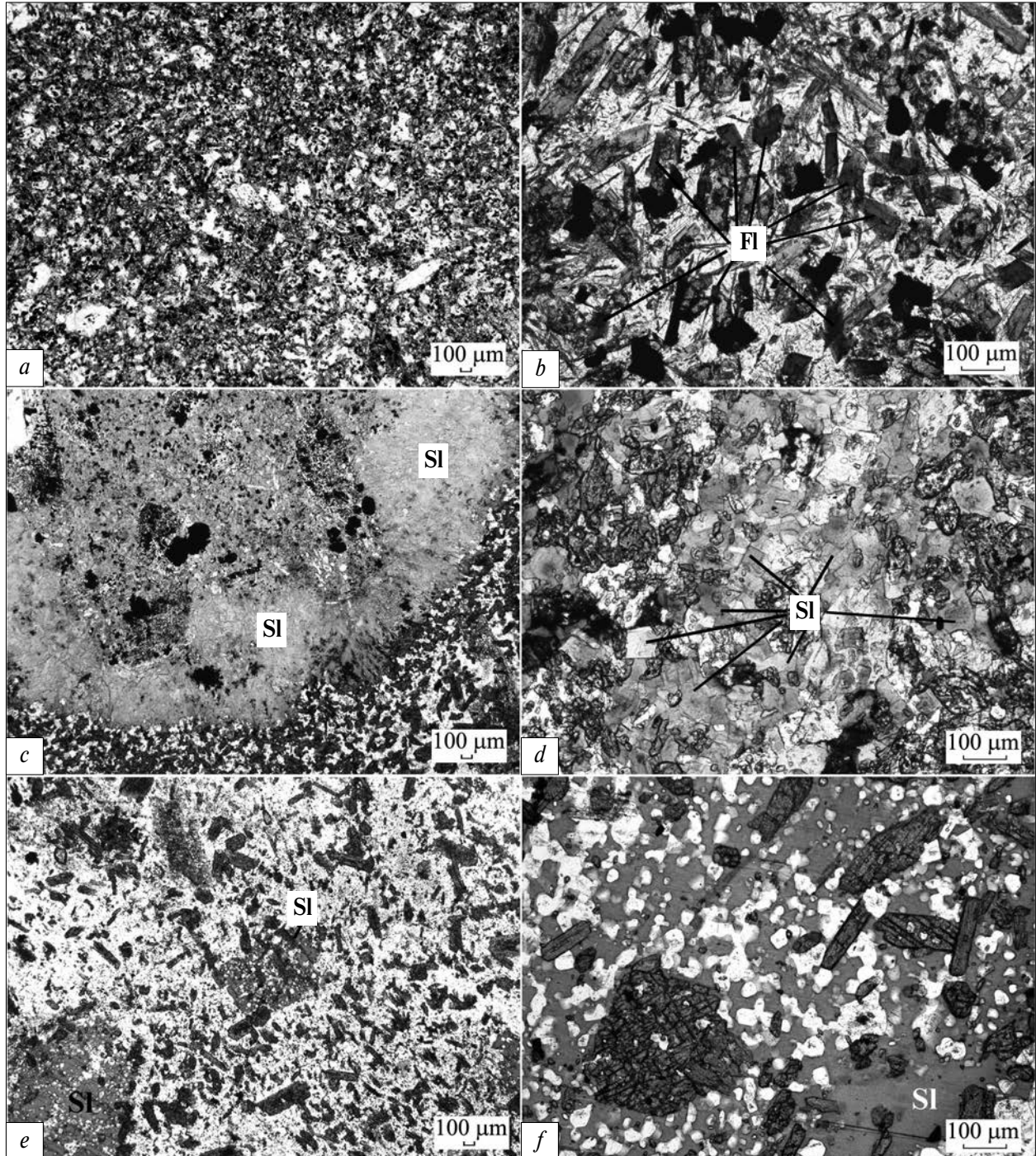


Рис. 1. Слюди з досліджуваних порід у шліфах (наскрізному світлі): *a* – сублужний порфіровидний габроїд; *b* – флогопіт (Fl) в основній масі габроїду; *c* – найбільший ксеноліт у малініті; *d* – слюда (Sl) в ксеноліті меншого розміру; *e* – порфірові вкрапленики слюди у малініті; *f* – зерно слюди з пойкилітовими вclusions нефеліну та зеленого клінопіроксену, поодинокими – магнетиту

фракцій слюд із нефелінових сієнітів [1, 2], а також кілька аналізів флогопітів (тетраферифлогопітів) з маліньїту та ксеноліту в ньому [7]. Однак слюди поширені в дайкових породах і маліньїтах, і містять інформацію щодо умов кристалізації порід, що підкреслює актуальність їх вивчення.

Об'єктом даного дослідження є слюди з сублужних та лужних порід Покрово-Кириївського масиву. Дайкові сублужні габроїди виявлено в

керні глибоких свердловин 34–36, що пробурені Приазовською комплексною геологічною партією (м. Волноваха). Кам'яний матеріал був нам люб'язно наданий начальником партії С.М. Стрекозовим. Зразки маліньїтів відібрано авторами під час польових робіт в районі с. Кумачеве в 2013 р. [7].

Метою роботи є дослідження хімічного складу слюд із сублужних та лужних порід Покрово-Кириївського масиву.

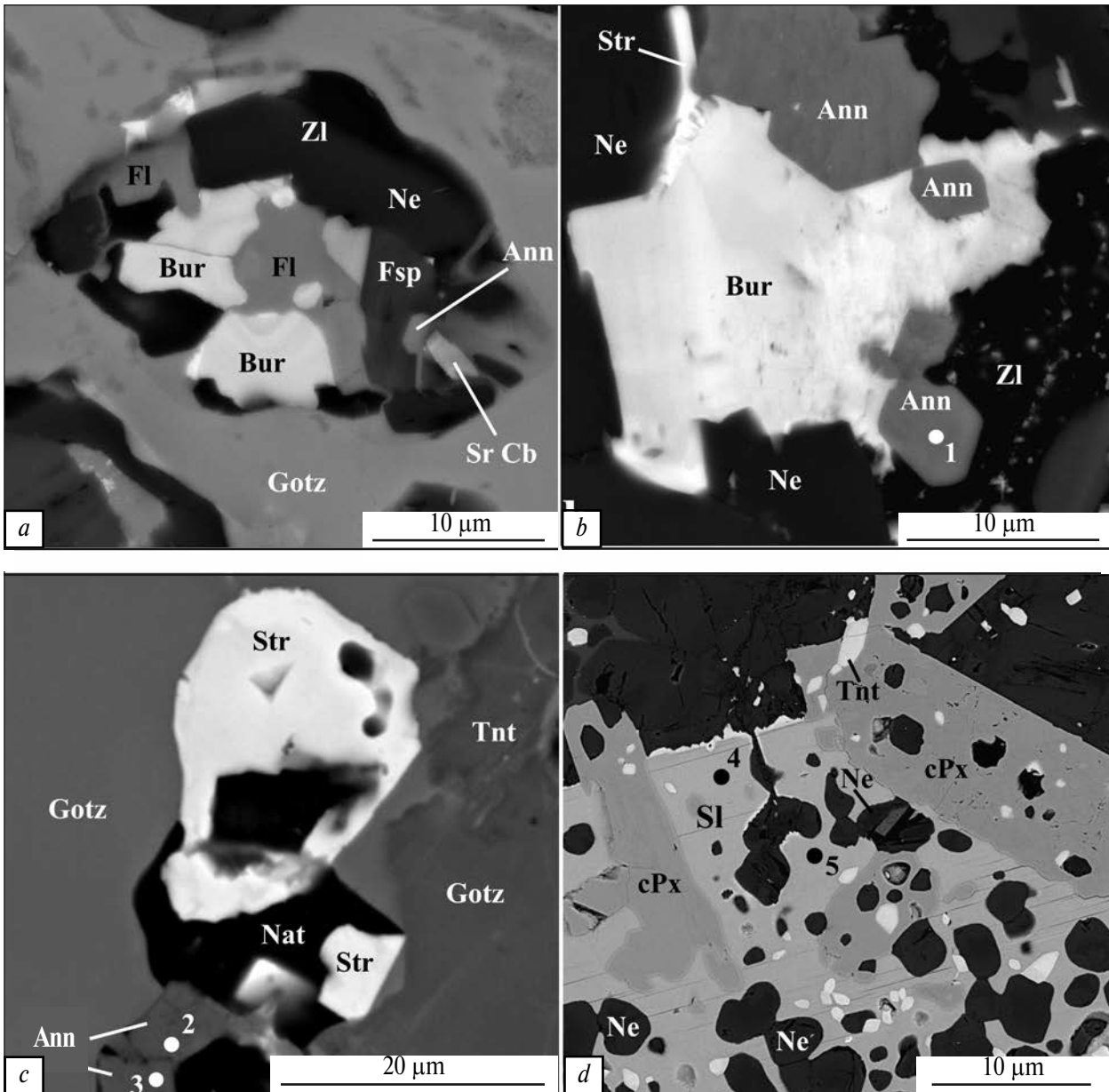


Рис. 2. Слюди II (*a–c*) і I (*d*) генерацій (зображення у відбитих електронах): *a* – мікроскопічне міаролоподібне включення в гетценіті (Gotz), складається з цеоліту (Zl), бурбанкіту (Bur), флюориту (Fl), нефеліну (Ne), калішпату (Fsp), високозалістистого аніту (Ann), Sr-карбонату (Sr Cb); *b* – міаролоподібне виділення в гетценіті, складено цеолітом, бурбанкітом, високозалістистим анітом (т. 1 – табл. 4, ан. 9), стронціанітом (Str), нефеліном; *c* – міаролоподібне включення в гетценіті складається з аніту (т. 2 – табл. 4, ан. 5; т. 3 – ан. 6) стронціаніту, натроліту (Nat) і титаніту (Tnt); *d* – слюда (Sl) (т. 4 – табл. 3, ан. 6; т. 5 – ан. 7) в зростанні з клінопіроксеном (cPx) з дрібними пойкилітовими включеннями нефеліну та титаніту. У верхній частині фото – більше зерно нефеліну з основної маси маліньїту

Методи досліджень. Петрографічні дослідження в шліфах, під час яких були визначені головні породоутворювальні і частково акцесорні мінерали та їхні структурні відношення, а також морфологічні особливості будови слюд, виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР) (м. Київ) за допомогою оптичного поляризаційного мікроскопа *ECLIPSE LV100POL (Nikon)*.

Мікрозондове дослідження мінералів із маліньїтів виконано за допомогою сканувального електронного мікроскопа *MIRA 3 LMU (Tescan Ltd)*, оснащеного системою мікроаналізу *INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd)*, в ІГМ СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін. Було отримано фотографії в зворотньо-розсіяних електронах (*BSE*) та карти розподілу елементів для мінеральних асоціацій, а також виконано кількісний аналіз мінералів. Умови аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра (*EDS*-метод): прискорювальна напруга – 20 кВ, струм електронного пучка – 1,5 нА, час набору спектрів – 20 с. У якості зразків для порівняння більшості елементів використано прості хімічні сполуки та метали: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al), діопсид (Mg, Ca), альбіт (Na),

ортоклаз (K), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (P), BaF_2 (Ba, F), пірит (S), CsRe_2Cl_6 (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn и др. Для кількісної оптимізації (нормування на струм зонда та калібрування спектрометра по енергії) використано металічний Co. Після того, як слюди було проаналізовано за допомогою сканувального мікроскопа, деякі з них повторно досліджено за допомогою мікрозонда. Методику аналізу викладено в публікації [9].

Мікрозондовий аналіз слюд із дайкового габроїду, ксеноліту в маліньїті та деяку кількість аналізів слюд самого маліньїту виконано на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F*, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300 (JEOL, Японія)* в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР), аналітик О.А. Вишневський (нормування на 100 %).

За результатами мікрозондового дослідження ми розрахували формули слюд та побудували допоміжні діаграми, що ілюструють особливості їхнього хімічного складу.

Слюди з дайкового сублужного габроїду. Належність до сублужного ряду цієї породи підтверджується її валовим хімічним складом, мас.

Таблиця 1. Результати мікрозондового аналізу флогопітів із дайкового сублужного габроїду Покрово-Киріївського масиву (зразок 36-236,2)

| Компонент | Номер аналізу | | | | | | | | |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| SiO_2 | 39,16 | 37,6 | 37,99 | 37,89 | 39,04 | 38,77 | 37,91 | 37,55 | 38,12 |
| TiO_2 | 4,42 | 5,32 | 5,46 | 5,19 | 4,53 | 4,07 | 6,02 | 6,02 | 5,07 |
| Al_2O_3 | 13,99 | 14,74 | 14,18 | 14,97 | 13,59 | 13,9 | 13,99 | 14,62 | 13,69 |
| FeO | 11,04 | 9,49 | 9,18 | 8,96 | 9,04 | 10,11 | 12,5 | 9,64 | 9,44 |
| MgO | 17,98 | 18,64 | 19,31 | 18,59 | 20,28 | 19,15 | 15,3 | 18,06 | 19,25 |
| CaO | 0,09 | 0,6 | 0,1 | 0,24 | 0,08 | 0,16 | 0,13 | 0,03 | 0,2 |
| Na_2O | 0,88 | 1,1 | 0,98 | 1,21 | 0,96 | 0,93 | 1,26 | 1,31 | 1,38 |
| K_2O | 7,91 | 8,0 | 8,29 | 8,45 | 7,99 | 8,2 | 8,2 | 8,28 | 8,23 |
| Cr_2O_3 | 0,03 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,19 | 0,19 | 0 | 0,09 |
| Сума | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 |
| <i>Розрахунок на 7 катіонів (Si+Al+Ti+Fe+Mn+Mg)</i> | | | | | | | | | |
| Si | 2,89 | 2,78 | 2,8 | 2,8 | 2,84 | 2,85 | 2,88 | 2,79 | 2,82 |
| Ti | 0,25 | 0,3 | 0,3 | 0,29 | 0,25 | 0,23 | 0,34 | 0,34 | 0,28 |
| Al | 1,21 | 1,29 | 1,23 | 1,31 | 1,16 | 1,2 | 1,25 | 1,28 | 1,19 |
| Fe | 0,68 | 0,59 | 0,57 | 0,56 | 0,55 | 0,62 | 0,79 | 0,6 | 0,59 |
| Mg | 1,97 | 2,05 | 2,11 | 2,05 | 2,2 | 2,1 | 1,73 | 2,0 | 2,12 |
| Ca | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0,02 |
| Na | 0,13 | 0,16 | 0,14 | 0,17 | 0,13 | 0,13 | 0,19 | 0,19 | 0,2 |
| K | 0,74 | 0,76 | 0,78 | 0,8 | 0,74 | 0,77 | 0,79 | 0,78 | 0,78 |
| Fe/(Fe+Mg) | 0,26 | 0,22 | 0,21 | 0,21 | 0,2 | 0,23 | 0,31 | 0,23 | 0,22 |

Примітка. Аналізи виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа *JSM-6700F*, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300 (JEOL, Японія)* в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР), аналітик О.А. Вишневський. Перераховано на 95,5 %.

%, SiO₂ – 41,0, Na₂O – 2,2, K₂O – 1,0) [2 (проба 5), 10], і наявністю характерних для таких порід породоутворювальних мінералів: титаністого (до 4,8 мас. % TiO₂) піроксену (т. зв. титанавгіту) та альбіту, а також другорядного керсутиту (6,4 мас. % TiO₂). Вміст слюди (до 7 мас. %) в цьому дайковому габроїді ще підвищує лужність породи. Через високий вміст титаномагнетиту (до 20 мас. %), наявності карбонату, слюди і хлориту, порода є недонасиченою кремнеземом (нефелін- або лейцитнормативною). За вмістом кремнезему та лугів дайкові габроїди потрапляють на TAS діаграмі в поле лужних пікробазальтів [2], але вміст альбіту близько 30 % (40–45 % в основній масі) свідчить про приналежність породи до основного ряду.

Слюда є первинним пізньомагматичним мінералом, що кристалізується в основній масі. Во-

на представлена дрібними лусочками (0,1–0,2 мм) табличчастої та неправильної форми, що слабо плеохроюють в яскравих оранжево-бурих кольорах. Слюда розташовується в основній масі порфіровидного габроїду в оточенні альбіту, разом із дрібними зернами титаномагнетиту, трохи більшими – клінопіроксену та керсутиту (рис. 1, a, b). Карбонат частково заміщує плагіоклаз основної маси, а також повністю, разом із хлоритом – клінопіроксен порфіроподібних вкраплеників.

Слюди ксеноліту з маліньїту у вигляді дрібнозернистого майже мономінерального агрегату складають крайову частину великого ксеноліту (рис. 1, c), мінерали якого було проаналізовано. У центральній частині слюда разом з магнетитом оточує овальні вклучення, які містять слабо забарвлений амфібол та магнетит. У ксенолітах мен-

Таблиця 2. Результати мікрондогового аналізу слюд із маліньїту та ксеноліту в ньому (зразок 13/8-9)

| Компонент | Номер аналізу | | | | | | | | | |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| SiO ₂ | 41,24 | 43,82 | 44,15 | 44,64 | 42,46 | 43,11 | 41,43 | 43,35 | 35,06 | 36,85 |
| TiO ₂ | 2,39 | 0,86 | 0,99 | 0,7 | 1,62 | 1,69 | 1,81 | 1,73 | 2,45 | 1,8 |
| Al ₂ O ₃ | 10,65 | 8,52 | 7,96 | 7,55 | 9,36 | 8,68 | 10,25 | 8,74 | 6,65 | 7,75 |
| Fe ₂ O ₃ | – | – | – | – | – | – | – | – | 9,87 | 11,1 |
| FeO | 10,12 | 8,81 | 8,7 | 9,7 | 13,43 | 13,64 | 10,54 | 12,21 | 22,32 | 17,32 |
| MnO | 0,2 | 0,17 | 0 | 0 | 0,5 | 0,44 | 0,34 | 0,36 | 3,57 | 3,36 |
| MgO | 20,75 | 22,09 | 22,52 | 21,62 | 17,37 | 16,55 | 20,6 | 18,3 | 5,8 | 7,49 |
| CaO | 0 | 0,05 | 0,05 | 0 | 0,05 | 0,19 | 0 | 0 | 1,06 | 0,6 |
| Na ₂ O | 0,14 | 0,79 | 0,74 | 1,12 | 0,78 | 1,17 | 0,41 | 0,85 | 1,29 | 1,08 |
| K ₂ O | 9,9 | 10,28 | 10,21 | 10,08 | 9,87 | 9,97 | 10,11 | 9,85 | 8,42 | 8,92 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,11 | 0,11 | 0,18 | 0,09 | 0,08 | 0,06 | 0 | 0,11 | 0 | 0 |
| F | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,44 | 0,2 |
| Впп | – | – | – | – | – | – | – | – | 3,33 | 4,25 |
| Сума | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 100,26 | 100,72 |
| <i>Розрахунок на 7 катіонів (Si+Al+Ti+Fe+Mn+Mg)</i> | | | | | | | | | | |
| Si | 3,04 | 3,23 | 3,25 | 3,31 | 3,23 | 3,32 | 3,06 | 3,27 | 2,98 | 3,07 |
| Ti | 0,13 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,09 | 0,09 | 0,1 | 0,1 | 0,16 | 0,12 |
| Al | 0,92 | 0,74 | 0,69 | 0,66 | 0,84 | 0,79 | 0,9 | 0,78 | 0,67 | 0,76 |
| Fe ³⁺ | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,69 | 0,69 |
| Fe ²⁺ | 0,62 | 0,54 | 0,54 | 0,6 | 0,85 | 0,87 | 0,65 | 0,77 | 1,58 | 1,21 |
| Mn | 0,01 | 0,01 | 0 | 0 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,25 | 0,24 |
| Mg | 2,28 | 2,43 | 2,47 | 2,39 | 1,97 | 1,9 | 2,27 | 2,06 | 0,73 | 0,93 |
| Ca | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0 | 0 | 0,1 | 0,06 |
| Na | 0,02 | 0,11 | 0,11 | 0,16 | 0,11 | 0,17 | 0,06 | 0,13 | 0,21 | 0,18 |
| K | 0,93 | 0,97 | 0,96 | 0,95 | 0,95 | 0,98 | 0,95 | 0,95 | 0,91 | 0,94 |
| F | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,12 | 0,06 |
| OH | – | – | – | – | – | – | – | – | 1,89 | 1,8 |
| Fe/(Fe+Mg) | 0,21 | 0,18 | 0,18 | 0,2 | 0,3 | 0,31 | 0,22 | 0,27 | 0,76 | 0,67 |

Примітка. « – » елемент не визначався; 1–4 – тетраферифлогодіти із ксеноліта в маліньїті; 5–8 – тетраферифлогодіти з маліньїтів (розсіяні в породі, з дрібними пойкилітовими вклученнями нефеліну); 9, 10 – аніти з нефелінових сієнітів Покрово-Київського масиву [1, 3]. Аналізи виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР), аналітик О.А. Вишневський. Перераховано на 95,5%.

шого розміру слюда є одним із головних мінералів разом з клінопіроксеном діопсид-геденбергіт-акмітового ряду, калішпатом, блакитно-сірим амфіболом та магнетитом (рис. 1, *d*). Жовто-оранжеві слюди з ксеноліту часто проявляють зворотну схему абсорбції ($N_p > N_g$), тобто належать до тетраферифлогопіту. В лусочках слюди майже немає пойкилітових включень, цим тетраферифлогопіт ксеноліту суттєво відрізняється від слюди з маліньїту. Розширений опис мінералого-петрографічних особливостей маліньїтів та ксенолітів із них надано в нашій публікації [7].

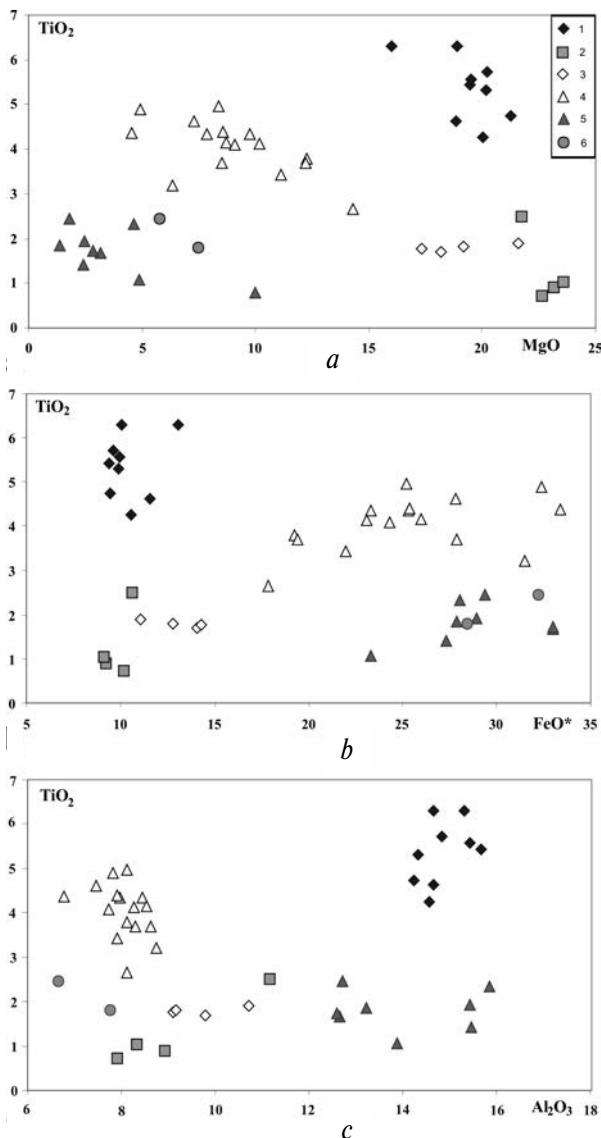


Рис. 3. Співвідношення TiO_2 з MgO , FeO^* та Al_2O_3 в слюдах. Тут і на рис. 4, 5: слюди: 1 – з дайкового сублужного габроїду, 2 – з ксеноліту з маліньїту, 3 – I генерації з маліньїту (зразок 13/8-9), 4 – I генерації з маліньїту (зразок 86-5-2), 5 – II генерації з маліньїту (зразок 86-5-2), 6 – з нефелінових сіенітів

Слюди маліньїтів, що спостерігаються в зразку та під мікроскопом за помірного збільшення (25–100 разів), розташовуються в загальній масі породи, створюючи великі порфірові поодинокі вкрапленики ромбоподібної, прямокутної чи неправильної форми (рис. 1, *e*) з численними пойкилітовими включеннями: дрібними та мікроскопічними – нефеліну, середніх розмірів – зеленого клінопіроксену (рис. 1, *f*), рідше – титаніту, магнетиту та Sr-фторапатиту. Слюда з маліньїту має інтенсивне забарвлення в червонувато-бурих відтінках, що є значно густіше за таке в слюді ксено-

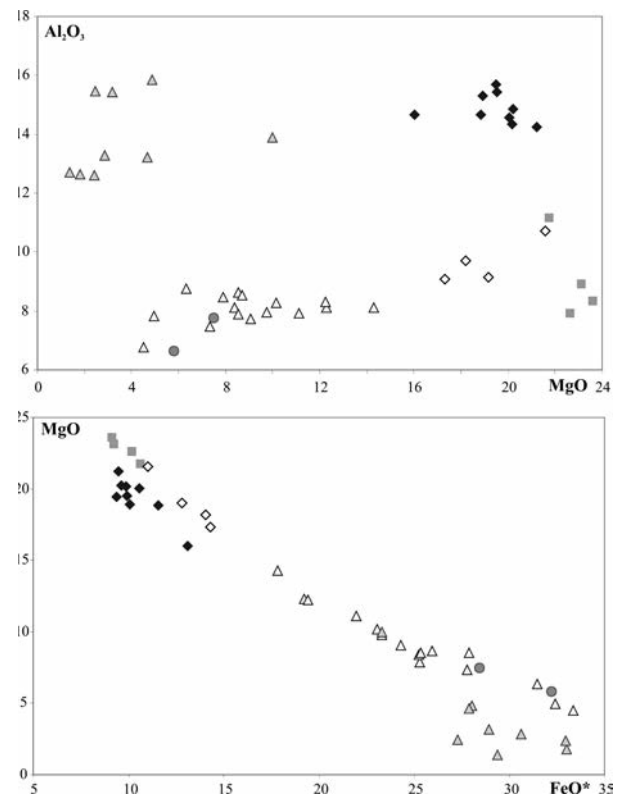


Рис. 4. Співвідношення Al_2O_3 – MgO , MgO – FeO^* в слюдах

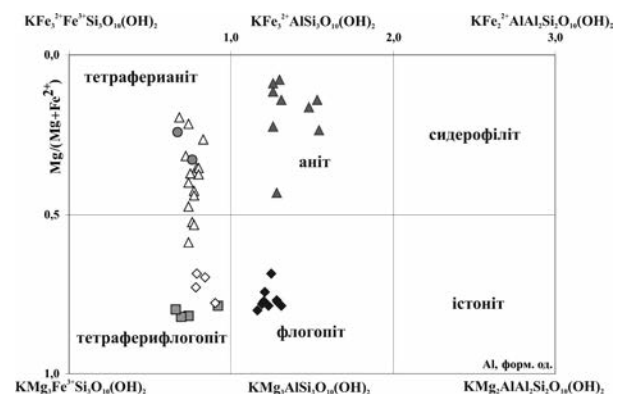


Рис. 5. Відображення складу слюд на діаграмах в координатах аніт-флогопіт-сидерофіліт-істоніт

літу, пряму схему абсорбції, іноді спостерігається практично однаковий плеохроїзм по N_g і N_p . Такі слюди віднесено до I ранньої генерації.

Детальні спостереження за умов великого збільшення під час мікрозондового дослідження виявили наявність у маліньких дрібних лусочок слюд, що кристалізуються в мікроскопічних мікроподібних включеннях (частіше в гетценіті) разом з пізніми мінералами: цеолітом, флюоритом, карбонатами Sr і REE, Na пізнішим (II генерації) нефеліном (рис. 2). Ці мікроскопічні слюди було виділено у II генерацію.

Обговорення результатів. Хімічний склад слюд сублужного дайкового габроїду, як показують результати мікрозондових досліджень (табл. 1), варіює в досить вузькому інтервалі, а на діаграмах

(рис. 3, 4) вони створюють досить компактне відокремлене поле. Ці слюди, згідно з класифікацією [13], можна назвати титанистими (до 6,3 мас. % TiO_2) флогопітами (рис. 5). Як видно з розрахованих формул (табл. 1), алюміній практично заповнює тетраедричні позиції (сума Si + Al наближається чи становить 4, або дещо перевищує останню цифру). Для флогопітів характерні підвищений вміст TiO_2 , Al_2O_3 , MgO (відповідно занижений вміст FeO), низький Na_2O . Фтор не визначали. Залізистість флогопітів ($Fe / (Fe + Mg) = Fe\#$) змінюється в інтервалі 0,2–0,3.

Загалом можна сказати, що флогопіти з дайкової породи є високотитанистими і помірноглиноземистими високотемпературними мінералами. Ці флогопіти відрізняються від слюд основної

Таблиця 3. Результати мікрозондового аналізу магнезійно-залізистих слюд (I генерації) із маліньку (зразок 86-5-2)

| Компонент | Номер аналізу | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| SiO ₂ | 40,47 | 38,36 | 38,59 | 38,43 | 37,18 | 38,06 | 38,74 | 36,33 | 36,83 | 36,51 | 36,78 | 37,25 | 37,69 | 36,58 | 36,11 | 34,80 |
| TiO ₂ | 2,59 | 3,68 | 3,58 | 3,39 | 4,26 | 4,06 | 4,22 | 4,79 | 4,30 | 3,13 | 3,61 | 4,06 | 4,07 | 4,59 | 4,65 | 4,32 |
| Al ₂ O ₃ | 7,93 | 7,90 | 8,06 | 7,83 | 7,81 | 8,13 | 8,23 | 7,83 | 7,73 | 8,57 | 8,42 | 8,35 | 7,71 | 7,40 | 7,44 | 6,71 |
| FeO | 17,41 | 18,74 | 18,86 | 21,75 | 22,88 | 22,67 | 24,64 | 24,32 | 24,82 | 30,83 | 27,25 | 25,40 | 24,21 | 27,60 | 30,83 | 33,02 |
| MnO | 1,26 | 1,38 | 1,33 | 1,76 | 1,98 | 1,93 | 2,25 | 2,17 | 2,22 | 1,38 | 1,93 | 2,07 | 2,01 | 2,38 | 1,78 | 1,95 |
| MgO | 13,95 | 11,96 | 11,88 | 11,02 | 9,57 | 9,99 | 7,67 | 8,08 | 8,37 | 6,20 | 8,32 | 8,50 | 9,04 | 7,26 | 4,70 | 4,47 |
| CaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,49 | 0,34 |
| BaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,91 | 0,50 | 0,84 | 0 | 0 | 0,56 | 0 | 0,58 | 0,65 | 0,51 |
| Na ₂ O | 0,76 | 0,69 | 0,58 | 0,31 | 0,35 | 0,07 | 0,00 | 0,31 | 0,23 | 0 | 0 | 0 | 0,24 | 0 | 0 | 0,52 |
| K ₂ O | 9,52 | 9,59 | 9,56 | 9,51 | 9,56 | 9,89 | 8,84 | 9,47 | 9,71 | 8,87 | 9,18 | 9,31 | 9,88 | 9,11 | 8,63 | 8,84 |
| V ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,21 | 0 |
| F | 1,60 | 3,19 | 3,06 | 1,50 | 1,91 | 0,71 | 0 | 1,71 | 0,46 | 0 | 0 | 0 | 0,65 | 0 | 0 | 0 |
| Сума | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 | 95,50 |
| <i>Розрахунок на 7 катіонів (Si+Al+Ti+Fe+Mn+Mg)</i> | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 3,22 | 3,15 | 3,16 | 3,12 | 3,08 | 3,09 | 3,18 | 3,05 | 3,05 | 3,00 | 2,99 | 3,04 | 3,10 | 3,02 | 3,06 | 2,97 |
| Ti | 0,16 | 0,23 | 0,22 | 0,21 | 0,26 | 0,25 | 0,26 | 0,30 | 0,28 | 0,19 | 0,22 | 0,25 | 0,25 | 0,29 | 0,30 | 0,28 |
| Al | 0,74 | 0,76 | 0,77 | 0,74 | 0,77 | 0,77 | 0,79 | 0,77 | 0,75 | 0,83 | 0,80 | 0,80 | 0,74 | 0,72 | 0,74 | 0,68 |
| Fe | 1,16 | 1,29 | 1,29 | 1,47 | 1,58 | 1,54 | 1,69 | 1,71 | 1,73 | 2,12 | 1,85 | 1,73 | 1,66 | 1,91 | 2,18 | 2,36 |
| Mn | 0,08 | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,14 | 0,13 | 0,15 | 0,16 | 0,16 | 0,10 | 0,13 | 0,14 | 0,14 | 0,17 | 0,13 | 0,14 |
| Mg | 1,65 | 1,42 | 1,47 | 1,33 | 1,18 | 1,21 | 0,93 | 1,01 | 1,03 | 0,76 | 1,01 | 1,04 | 1,11 | 0,89 | 0,60 | 0,57 |
| Ca | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0,03 |
| Ba | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0,01 | 0,03 | 0 | 0 | 0,02 | 0 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Na | 0,12 | 0,11 | 0,10 | 0,05 | 0,05 | 0,01 | 0 | 0,05 | 0,03 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0,09 |
| K | 0,96 | 1,01 | 1,00 | 0,99 | 1,01 | 1,02 | 0,93 | 1,02 | 1,02 | 0,93 | 0,95 | 0,97 | 1,03 | 0,97 | 0,93 | 0,96 |
| F | 0,40 | 0,83 | 0,79 | 0,38 | 0,50 | 0,18 | 0 | 0,45 | 0,12 | 0 | 0 | 0 | 0,17 | 0 | 0 | 0 |
| Fe/(Fe+Mg) | 0,41 | 0,48 | 0,47 | 0,53 | 0,57 | 0,56 | 0,65 | 0,63 | 0,63 | 0,74 | 0,65 | 0,62 | 0,60 | 0,68 | 0,78 | 0,81 |

Примітка: 1 – дрібне включення в зональному піроксені (між центром і краєм зерна); 2, 3 – велике зерно слюди з пойкилітовими включеннями нефеліну, титаніту, Sr-фторопатиту; 4 – дрібне зерно в основній масі породи; 5, 6 – велике зерно з пойкилітовими включеннями нефеліну, титаніту, егірину; 7–12 – велике зерно з включеннями нефеліну, егірину, ільменіту та інших мінералів; 13, 14 – слюди в основній масі породи; 15, 16 – різні зерна слюди на контакті з крупними (100 × 200 мкм) кристалом магнетиту. Аналізи виконано за допомогою сканувального електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), в ІГМ СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін. 1, 7, 10–12, 14–16 – скан; 2–6, 8, 9, 13 – мікрозонд. Перераховано на 95,5 %.

маси маліньїтів підвищеним вмістом TiO_2 , MgO , Al_2O_3 . Вміст FeO нижче, ніж у більшості слюд маліньїтів.

Слюди ксеноліту із маліньїту характеризуються високим вмістом MgO (21,7–23,6 мас. %) – це найвищі значення серед слюд, що представлені в цьому дослідженні, $Fe\#$ слюд ксеноліту становить 0,2. Вміст всіх інших оксидів у слюдах ксеноліту понижений чи низький (табл. 2). На класифікаційній діаграмі ці слюди посідають поле тетрафлюоропітів (рис. 5).

Слюди маліньїтів виявилися більш різноманітними. Для слюд як першої, так і другої генерації характерні варіації вмісту MgO та FeO в широкому інтервалі значень (табл. 3, 4; рис. 3, а, б), причому вміст FeO в слюдах II генерації завжди суттєво переважає над MgO ($FeO / MgO = 2,3–$

21,3). Для слюд I генерації переважання не таке велике – для зразка 86-5-2 (1,3–7,4) діапазоном варіації $Fe\#$ від 0,4 до 0,8, а у більш магnezіальному зразку, що містить ксеноліт, це відношення дорівнює 0,5–0,8 ($Fe\# = 0,2–0,3$), тобто магній переважає над залізом, а вміст MgO (17,3–21,6 мас. %) перевищує цей показник у флогопітах із дайково-го габроїда.

Цікаво, що якщо в слюдах I генерації спостерігається досить чітка зворотна кореляція між MgO та FeO , як це характерно для більшості слюд інших порід, то в слюдах II генерації вона проявлена досить слабо (рис. 4, б).

У слюдах I генерації, значно поширених у маліньїті, спостерігається підвищений вміст TiO_2 (до 5 мас. %), FeO (рис. 3, б) та фтору (до 3,3 мас. %), знижений вміст Al_2O_3 (рис. 3, с) та MgO (рис. 4).

Таблиця 4. Результати мікрозондового аналізу високозалістистих слюд (II генерації) із маліньїтів (зр. 86-5-2)

| Компонент | Номер аналізу | | | | | | | | |
|--|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| SiO_2 | 36,06 | 33,16 | 34,63 | 36,6 | 34,34 | 36,16 | 36,06 | 34,23 | 35,45 |
| TiO_2 | 0,8 | 1,07 | 2,31 | 1,84 | 2,45 | 1,64 | 1,91 | 1,42 | 1,73 |
| Al_2O_3 | 13,92 | 15,79 | 13,07 | 12,67 | 12,63 | 15,16 | 15,34 | 12,57 | 13,26 |
| FeO | 23,35 | 27,94 | 27,56 | 29,26 | 32,95 | 28,42 | 27,07 | 32,88 | 30,61 |
| MnO | 1,85 | 1,53 | 3,63 | 1,55 | 1,6 | 0,91 | 1,37 | 1,66 | 1,87 |
| MgO | 10,0 | 4,84 | 4,6 | 1,37 | 1,8 | 3,12 | 2,45 | 2,39 | 2,84 |
| CaO | 0 | 1,59 | 0 | 3,56 | 0 | 0 | 0,8 | 0 | 0 |
| BaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,4 | 0 |
| Na_2O | 0 | 0,2 | 0 | 1,06 | 0,28 | 1,68 | 3,23 | 0,02 | 0,49 |
| K_2O | 9,51 | 9,38 | 9,55 | 7,37 | 9,25 | 8,41 | 7,26 | 9,67 | 9,26 |
| ZrO_2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05 | 0 |
| F | 0 | 0 | 0,15 | 0,21 | 0,21 | 0 | 0 | 0,21 | 0 |
| Сума | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 | 95,5 |
| <i>Розрахунок на 7 катіонів ($Si+Al+Ti+Fe+Mn+Mg$)</i> | | | | | | | | | |
| Si | 2,82 | 2,75 | 2,85 | 3,17 | 2,91 | 3,0 | 3,04 | 2,9 | 2,97 |
| Ti | 0,06 | 0,07 | 0,15 | 0,12 | 0,16 | 0,1 | 0,12 | 0,09 | 0,11 |
| Al | 1,28 | 1,54 | 1,26 | 1,3 | 1,26 | 1,48 | 1,53 | 1,26 | 1,31 |
| Fe | 1,53 | 1,93 | 1,93 | 2,12 | 2,33 | 1,97 | 1,9 | 2,32 | 2,14 |
| Mn | 0,12 | 0,1 | 0,26 | 0,11 | 0,12 | 0,06 | 0,1 | 0,12 | 0,13 |
| Mg | 1,17 | 0,6 | 0,56 | 0,18 | 0,23 | 0,39 | 0,31 | 0,3 | 0,35 |
| Ca | 0 | 0,14 | 0 | 0,33 | 0 | 0,06 | 0,07 | 0 | 0 |
| Ba | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0 |
| Na | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0,05 | 0 | 0,53 | 0 | 0,08 |
| K | 0,95 | 0,99 | 1,01 | 1,01 | 1,0 | 0,94 | 0,78 | 1,04 | 0,99 |
| F | 0 | 0 | 0,04 | 0,06 | 0,06 | 0 | 0 | 0,06 | 0 |
| $Fe/(Fe+Mg)$ | 0,57 | 0,76 | 0,78 | 0,92 | 0,91 | 0,83 | 0,86 | 0,89 | 0,86 |

Примітка: 1 – включення в дрібному зеленому (егіриновому) піроксені; 2 – включення в гетценіті (зростки біотиту та нефеліну); 3 – у контакт з цеолітом (натролітом); 4, 5 – дрібні лусочки слюд в контакт з цеолітом (натролітом) (мікроміаролоподібний агрегат дрібнозернистих мінералів: стронціаніту, цеоліту, слюд, включених у гетценіті); 6 – дрібна слюда в основній масі; 7 – дрібна слюда серед натроліту, контактує з магнетитом; 8, 9 – дрібні лусочки слюд, включені в бурбанкит або на контакт бурбанкиту з цеолітами. Аналізи виконано за допомогою сканувального електронного мікроскопа *MIRA 3 LMU (Tescan Ltd)*, оснащеного системою мікроаналізу *INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd)*, в ІГМ СВ РАН, аналітик В.В. Шаригін. 1, 2, 4, 6, 7, 9 – скан; 3, 5, 8 – мікрозонд. Перераховано на 95,5 %.

Серед різновидів I генерації проявляється низька глиноземистість ($Al < 1,0$ в формулі) і тільки більш і крайньо залістисті різновиди II генерації значно збагачені алюмінієм.

Імовірно, наявність підвищеного вмісту титану (і, можливо, тривалентного заліза) в таких слюдах є причиною інтенсивного буровато-червоного забарвлення. За такими особливостями хімічного складу слюди I генерації розташовуються в полі тетраферианітів (рис. 5). Як видно з розрахованих формул, у цих слюдах кількість катіонів Al менше 1,0, тоді як Si – більше (рідше близько) 3,0. При цьому частіше сума Si + Al становить менше 4,0. Проте в цих слюдах не проявляється зворотна (тетраферифлогопітова) схема абсорбції, хоча такий ефект можна було б очікувати. Вона зафіксована тільки в магнезійних флогопітах із суттєво слюдистого ксеноліту в малініті (табл. 2, ан.1–4). З цього можна зробити припущення, що дефіцит катіонів (Si + Al) в тетрадрах таких низькоглиноземистих слюд доповнюється переважно не Fe^{3+} , а Ti^{4+} [4]. Подібний висновок було зроблено одним із авторів раніше для слюд із карбонатитів Чернігівського масиву [5]. Зазначимо, що такий низький вміст глинозему і високий кремнезему властивий і слюдам із нефелінових сієнітів.

Для слюд II генерації характерні низькі та занижені значення TiO_2 (0,8–2,5 мас. %), MgO, F, та підвищений, відносно слюд I генерації, вміст Al_2O_3 (12,6–15,9 мас. %) і 1,3–1,5 катіонів Al в формулі (табл. 4). Вони відповідають анітам (рис. 5).

Для слюд I генерації також характерний підвищений вміст MnO, в деяких аналізах зафіксований BaO (до 0,9 мас. %), це відмічалось нами раніше [7].

У табл. 2 наведено два хімічні аналізи монофракцій слюд з нефелінових сієнітів Покрово-Київського масиву (табл. 2, ан. 9, 10), які запозичені з літературних джерел [1, 3]. Ці слюди репрезентовані різновидами з високим вмістом заліза ($FeO + Fe_2O_3 = 28,4–32,2$ мас. %) і помірним вмістом TiO_2 (1,5–2,5 мас. %), та підвищеним MnO (3,4–3,6 мас. %). Усі інші їхні показники є пониженими: MgO – 5,8–7,5, Al_2O_3 – 6,7–7,8 мас. %, F – 0,2–0,4 мас. %, що є ознакою для мінералів пізніх диференціатів лужних розплавів. За особливостями хімічного складу слюди з нефелінових сієнітів дещо подібні до слюд I генерації малінітів та потраплять у поле тетраферианітів (рис. 5). Але, за нашими спостереженнями під мікроскопом нефелінових сієнітів (ювітів), слюди з цих порід мають пряму схему абсорбції (як і слюди з малінітів). За

високою залістистістю слюди нефелінових сієнітів подібні також до слюд малінітів II генерації, проте відрізняються від них низьким вмістом алюмінію та досить високим MnO. Зазначимо, що слюди з нефелінових сієнітів потребують детальнішого дослідження за допомогою сучасних методів діагностики (мікрозондового аналізу).

Ще одна цікава закономірність цих слюд: фтор характерний для більш магнезійних різновидів. Його вміст знижується (аж до повної відсутності) з підвищенням залістистості. Імовірно, це пов'язано зі зниженням температури, оскільки фтор не входить до складу високозалістистих анітів, які кристалізуються в мікроміаролах, навіть разом з флюоритом (тобто коли система була насичена фтором). Крім того, можливо, що у процесі формування малінітів з підвищенням залістистості системи має місце розподіл фтору між слюдами та флюїдом-розплавом, як це визначено експериментально для системи залістистий біотит – гранітний розплав [12].

Висновки. У породах Покрово-Київського масиву слюди мають широкий діапазон варіацій хімічного складу – від магнезійних тетраферифлогопітів до високоглиноземистих анітів. Слюди із сублужних дайкових габроїдів мають досить однорідний склад, характеризуються підвищеним вмістом TiO_2 та відповідають флогопітам.

У малінітах виявлено і проаналізовано принаймні ранні (первинні), а також пізніші різновиди. Ранні магматичні слюди із малінітів виявилися низькоглиноземистими з підвищеним або високим вмістом титану та фтору, з кількістю катіонів Al в кристалохімічній формулі менше 1,0, а кремнію – близько або понад 3,0. Пізні слюди з малінітів (в мікроміаролах з цеолітами, флюоритом, карбонатами Sr, REE, Na та іншими низькотемпературними мінералами) належать до високозалістистих та високоглиноземистих анітів. З пониженням температури понижуються титаністість і вміст фтору в слюдах, підвищується їхня залістистість і глиноземистість.

Висока лужність розплавів, із яких кристалізувалися слюди малінітів, спричинила дефіцит суми Si + Al для заповнення тетрадрічних позицій. Проте в таких слюдах частіше не проявляється зворотна схема абсорбції. Зроблено припущення щодо доповнення дефіциту катіонів у тетрадрічних позиціях переважно не Fe^{3+} , а Ti^{4+} , як це властиво лужним породам і деяким карбонатитам [4].

Температуру кристалізації флогопітів дайкових габроїдів було розраховано за допомогою

мономінерального геотермометра [11], вона дорівнює 810–850 °С. Зважаючи на досить специфічний склад слюд маліньїтів та нефелінових сієнітів, вони виявились непридатними до аналізу класичними геотермометрами. Можемо зауважити, що їхня температура є нижчою, ніж дайкових габроїдів.

Низька глиноземистість слюд у маліньїтах, в яких кількість катіонів Al менше, ніж K, спричинена аґпаїтовими умовами формування маліньїтів та їхньою підвищеною калієвістю. Подібні або ідентичні за складом слюди описані в аґпаїтових породах (ійолітах, мельтейгітах, пегматитах) Хібінського [8] масиву. Маліньїти Покрово-Киріївського масиву за особливостями хімічного складу та мінеральним складом належать до аґпаїтових порід. За результатами наших досліджень, коефіцієнт аґпаїтності в цих породах становить 1,14–1,17, тобто не менший, ніж у більшості порід Хібінського масиву. Як зазначено в попередній публікації [7], маліньїти Покрово-Киріївського масиву за особливостями речовинного складу подібні до рихоритів Хібінського масиву. Розглянуті низькоглиноземисті слюди кристалізуються разом з такими характерними для аґпаїтових порід

мінералами, як лужні піроксени і амфіболи, нефелін і содаліт, гетценіт, Sr-фторопатит, катапліт [1, 3, 5–7]. Такі слюди “приспосовуються” до перенасичених лугами (аґпаїтових) умов кристалізації.

Маліньїти та нефелінові сієніти Покрово-Киріївського масиву, як це характерно для багатьох лужних порід, збагачені несумісними елементами: Nb, Zr, TR, хоча рудних концентрацій рідкісних металів у цих породах досі не виявлено. Останнім часом за допомогою мікрозондових досліджень виявлено та визначено хімічний склад мінералів цих металів. Частково ці мінерали розглянуто в попередній публікації [7]. Також, з маліньїтами генетично пов'язане Покрово-Киріївське флюоритове родовище [10].

Автори вдячні ст. наук. співробітнику ІГМР НАН України О.А. Вишневському за допомогу в аналітичному дослідженні біотиту зі сублужного габроїду та ксеноліту із маліньїтів.

Робота виконана за підтримки спільного наукового проекту НАН України і СВ РАН “Лужні метасоматити Приазов'я і Прибайкалля та їхня рудоносність”, договір № 07-06-12.

Література

1. Бутурлинов Н.В. Магматизм грабенообразных прогибов юга Восточно-Европейской платформы в фанерозое. Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Киев, 1979. 52 с.
2. Гаценко В.О., Луньов Є.С. Нові дані про дайки лужних пікритів та пікробазальтів Покрово-Киріївського масиву Приазовського мегаблоку Українського щита. *Вісник Криворозького університету*. 2015. № 1 (33). С. 42–48.
3. Елисеєв Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. М.-Л.: Наука, 1965. 204 с.
4. Коваленко Н.И., Кашаев А.А., Знаменский Е.Б., Журавлева Р. М. Относительно вхождения титана в слюды: (эксперим. исслед.). *Геохимия*. 1968. № 11. С. 1348–1356.
5. Кривдік С.Г., Глевасский Е.Б., Левина Р.Л. О составе магнезиально-железистых слюд Черниговского карбонатитового комплекса. *Минерал. журн.* 1982. 4, № 2. С. 78–85.
6. Кривдік С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1990. 408 с.
7. Кривдік С.Г., Гаценко В.О., Луньов Є.С., Вишневський О.А., Канунікова Л.І. Мінералого-петрологічні особливості маліньїтів Покрово-Киріївського масиву (Приазов'я, Україна). *Минерал. журн.* 2016. 38, № 2. С. 52–71.
8. Мінералогія Хибінського масиву (мінерали). Т. 2 / Костылева-Лабунцева Е.Е., Боруцкий М.Н., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. М.: Наука, 1978. 586 с.
9. Секисова В.С., Шарыгин В.В., Зайцев А.Н., Стрекопытов С. Ликвационные явления при кристаллизации форстерит-флогопитовых ийолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи, Танзания: по данным изучения включений расплава в минералах. *Геология и геофизика*. 2015. 56, № 12. С. 2173–2197.
10. Фанерозойский магматизм восточного Приазовья Украинского щита и связанные с ним полезные ископаемые (петрология, геохимия и рудоносность) / Е.М. Шеремет, С.Г. Кривдік, Н.А. Козар и др. Киев: Компринт, 2015. 318 с.
11. Darrell J. Henry, Charles V. Guidotti. Titanium in biotite from metapelitic rocks: Temperature effects, crystal-chemical controls, and petrologic applications. *Amer. Miner.* 2002. 87. P. 375–382.
12. Icenhower Y.P., London D. Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 MPa H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. 127, N 1–2. P. 17–19.
13. Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y., et all. Nomenclature of the Micas. *Canad. Miner.* 1998. 36. P. 41–48.

References

1. Buturlinov, N.V. (1979). Magmatizm grabenoobraznyih progibov yuga Vostochno-Evropeyskoy platformy v fanerozoe. [Magmatism of graben-like depressions in the south of the East European platform in Phanerozoic].— Abstr. Doctor of geol.-mineral. sci., Kyiv. 52 p. [in Russian].

2. Gatsenko, V.O., Lunev, E.S. (2015). Novi dani pro dayki luzhnih pikritiv ta pikrobazaltiv Pokrovo-Kiriyivskogo masivu Priazovskogo megabloku Ukrayinskogo schita. [New data of alkaline picrite dikes and picrobasalts of Pokrovo-Kyriyivo massif, Azov megablock, Ukrainian shield]. *Journ. of National University of Krivoy Rog.* – P. 42–48. [in Ukrainian].
3. Eliseev, N.A., Kunshev, V.G. and Vinogradov, D.P. (1965). Proterozoyskiy intruzivnyiy kompleks Vostochnogo Priazovya [Proterozoic intrusive complex of Eastern Azov]. Nauka, Moscow-Leningrad. 204 p. [in Russian].
4. Kovalenko, N.I., Kashaev, A.A., Znamensky, E.B., Zhuravleva, R.M. (1968). Otnositelno vhozheniya titana v slyudy: (eksperim. issled.) [The titanium incorporation in mica: (experimental researches)]. *Geochemistry Inter.* № 11. P. 1348–1356. [in Russian].
5. Kryvdik, S.G., Glevassky E.B., Levin R.L. (1982). O sostave magnezialno-zhelezistyih slyud Chernigovskogo karbonatitovogo kompleksa. [About the composition of magnesian-ferruginous mica from Chernigovka carbonatite complex]. *Mineral. journ.* 1982. 4, № 2. P. 72–85. [in Russian].
6. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990). Petrologiya schelochnyih porod Ukrainskogo schita [Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian Shield]. Nauk. dumka, Kiev. 408 p. [in Russian].
7. Kryvdik, S.G., Gatsenko V.O., Lunev E.S., Vyshnevskiy O.A., Kanunikova L.I. (2016). Mineraloho-petrolohichni osoblyvosti malin'itiv Pokrovo-Kyriivs'koho masyvu (Pryazov'ia, Ukraina) [Mineralogical and petrological peculiarities of malignites of the Pokrovo-Kyriyivo massif (Azov area, Ukraine)]. *Mineral. journ.* 38, № 2. P. 52–71. [in Ukrainian].
8. Kostyleva-Labuntsova, E.E., Borutsky, B.S., Sokolova, M.N., Shlyukova, Z.V., Dorfman, M.D., Dudkin, O.B. and Kozyreva, L.V. (1978). Mineralogija Hibinskogo massiva (mineraly) [Mineralogy of the Khibiny massif (minerals)], In 2 v. Nauka, Moscow. 586 p. [in Russian].
9. Sekisova, V.S., Sharygin, V.V., Zaitsev, A.N., and Strekopytov, S. (2015). Likvacionnye javlenija pri kristallizacii forsterit-flogopitovyh ijolitov vulkana Oldoin'o Lengai, Tanzanija: po dannym izuchenija vkljuchenij rasplava v mineralah. [Liquid immiscibility during crystallization of forsterite-phlogopite ijolites at Oldoinyo Lengal volcano, Tanzania: study of melt inclusions]. *Geologij i geofizika.* 56, № 12. P. 2173–2197. [in Russian].
10. Sheremet, E.M., Kryvdik, S.G., Kozar, N.A., Strekozov, S.N., Vovkotrub, N.V., Setaya, L.D., Nikolaev, I.Yu., Agarkova, N.G., Dubina, A.V., Gatsenko, V.A., Lunev, E.S. (2015). Fanerozojskij magmatizm vostochnogo Priazov'ja Ukrainskogo shhita i svjazannye s nim poleznye iskopaemye (petrologija, geohimija i rudonosnost') [Phanerozoic magmatism of Eastern Azov area of Ukrainian Shield and related commercial minerals (petrology, geochemistry and ore potential)]. – Kyiv, Comprint/ 318 p. [in Russian].
11. Darrell, J. Henry, Charles, V. Guidotti. (2002). Titanium in biotite from metapelitic rocks: Temperature effects, crystal-chemical controls, and petrologic applications. *Amer. Miner.* 87. P. 375–382. [in English].
12. Icenhower, Y.P., London, D. (1997). Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 MPa H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.* 127, № 1–2. P. 17–19. [in English].
13. Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y., et al. (1998). Nomenclature of the Micas. *Canad. Miner.* 36. P. 41–48. [in English].

Кривдик С.Г., Шаригин В.В., Гаценко В.А., Лунёв Е.С.

Слюды Покрово-Киреевского массива (Приазовье, Украина).

Изложены новые результаты микронзондового анализа слюд из малиньитов и дайковых субщелочных габброидов Покрово-Киреевского массива (Украина). В габброидах слюды представлены умерено глиноземистыми (14–16 мас. % Al₂O₃) и титанистыми (4,3–6,3 мас. % TiO₂) флогопитами. Ксенолиты в малиньитах сложены высокомагнезиальными (0,2 Fe#), низкоглиноземистыми (7,9–11,2 мас. % Al₂O₃) и низкотитанистыми (0,7–2,5 мас. % TiO₂) разновидностями – тетраферрифлогопитами. В малиньитах выделяется две генерации слюд. К первой принадлежат ранние магнезиально-железистые разновидности, которые наблюдаются в основной массе пород в виде отдельных порфировых вкрапленников ромбовидной, прямоугольной или неправильной формы с многочисленными пойкилитовыми включениями нефелина, клинопироксена, титанита, магнетита и Sr-фторапатита. Ранние слюды малиньитов характеризуются низким содержанием Al₂O₃ (6,4–8,8 мас. %), повышенным и высоким TiO₂ (до 4,9 мас. %) та F (до 3,3 мас. %), в них количество катионов K больше, чем Al (K > Al), а сумма (Si + Al) < 4. По химическому составу эти слюды соответствуют тетраферрианниту-тетраферрифлогопиту. Однако в них редко проявляется обратная схема абсорбции (оптические тетрофлогопиты есть только в существенно слюдистом ксенолите в малиньите). Вторую генерацию составляют более поздние разновидности, представленные мелкими чешуйками, которые кристаллизуются в микроскопических миаролоподобных включениях (чаще в гетцените) вместе с такими поздними минералами, как цеолиты, флюорит, стронцианит, более поздним (II генерации) нефелином. Для слюд II генерации характерно низкое и заниженное значение TiO₂ (0,8–2,5 мас. %), MgO (1,4–10 мас. %), F (0–1 мас. %), и повышенное содержание Al₂O₃ (12,6–15,9 мас. %), что составляет 1,3–1,5 катионов Al в формуле. Они соответствуют аннитам. Сделан вывод, что пополнение дефицита катионов в тетраэдрах (Si + Al < 4) преимущественно Ti⁴⁺, а не Fe³⁺, свойственно для слюд щелочных пород и некоторых карбонатитов. Низкая глиноземистость ранних слюд в малиньитах (K > Al) обусловлена агпайтовыми условиями образования малиньитов и их повышенной калиевостью. Низкоглиноземистые слюды кристаллизуются совместно с характерными для агпайтовых пород минералами: щелочными пироксенами и амфиболами, нефелином и содалитом, гетценитом, катаплеитом, Sr-фторапатитом. Фтор характерен для более магнезиальных разновидностей

слюд. Его содержание понижается до полного отсутствия с повышением железистости. Вероятно, это связано с понижением температуры, поскольку фтор не входит в состав высокожелезистых аннитов, которые кристаллизуются в микромиаролах, даже вместе с флюоритом (при насыщенной фтором системе). Кроме того, возможно, в процессе формирования малиньитов с повышением железистости системы имеет место распределение фтора между слюдами и флюидом – расплавом, как это определено экспериментально для системы железистый биотит – гранитный расплав.

Ключевые слова: Покрово-Киреевский массив, субщелочные габброиды, малиньиты, флогопит, тетраферрифлогопит, аннит.

Kryvdik S.G., Sharygin V.V., Gatsenko V.O., Luney E.S.

Micas of the Pokrovo-Kyryiwo massif (Azov Sea region, Ukraine).

The article represents new microprobe data for micas from malignites, their xenoliths and dike subalkaline gabbroids of the Pokrovo-Kyryiwo massif. Micas from gabbroids are phlogopites with moderate Al_2O_3 (14-16 wt. %) and TiO_2 (4,3-6,3 wt. %). Malignite xenoliths contain tetraferriphlogopite, which is high in magnesian number (0,8 Mg #), low in alumina (7,9-11,2 wt.% Al_2O_3) and TiO_2 (0,7-2,5 wt.%). Two generations of micas are documented in malignites. The first early generation includes varieties, which form single large rhomboid, rectangular or irregular grains with numerous inclusions of nepheline, clinopyroxene, titanite, magnetite and Sr-rich fluorapatite. These micas in malignites are low in Al_2O_3 (6.4-8.8 wt.%), high in TiO_2 (up to 4.9 wt. %) and F (to 3.3 wt. %). The amount of the K cations is more than Al ($K > Al$), and the sum ($Si + Al$) is < 4 . In chemical composition these micas are intermediate between tetraferriannite and tetraferriphlogopite. However, the reserve absorption scheme is rarely observed in these micas (optically tetraferriphlogopites are present only in mica-rich xenoliths from malignite). The second late generation is represented by small crystals from miarole-like minute inclusions (commonly in gutzenite), which also contain zeolites, fluorite, strontianite and later (II generation) nepheline. Micas of second generation are characterized by low TiO_2 (0.8-2.5 wt.%), MgO (1.4-10 wt.%), F (0-0.2 wt.%), and high content of Al_2O_3 (12.6-15.9 wt.%) which is 1.3-1.5 Al cations in the formula. They are represented by annite to siderophyllite. Annite is formed in a medium and low temperature conditions. It is assumed that complement deficiency of cations in tetrahedra ($Si + Al < 4$) preferably Ti^{4+} , but not Fe^{3+} , is characteristic for micas of alkaline rocks and some carbonatites. Low Al_2O_3 content in early micas of malignites ($K > Al$) is due to apgaitic conditions of malignite formation and high K content. Alumina-understaturated micas are crystallized together with such characteristic apgaitic minerals as alkaline pyroxene and amphibole, nepheline and sodalite, gutzenite, catapleite, Sr-rich fluorapatite. Fluorine is typical for high-magnesian micas. It decreases up to a total absence with increasing of Fe_2O_3 . This is probably due to the decreasing temperature because fluorine is not incorporated in Fe_2O_3 -rich annite, which crystallize in microinclusions even if fluorite is present (i.e., when the system was saturated with fluorine). It is also possible that during the formation of malignite the Fe increase in system is a division between the fluorine-rich mica and fluid - melt as determined by experiment for the system of iron-rich biotite - granite melt.

Keywords: Pokrovo-Kyryiwo massif, subalkaline gabbroid, malignite, phlogopite, tetraferriphlogopite, tetraferriannite, annite.

Надійшла 07.07.2016.