

СООТНОШЕНИЕ КАРБОНАТИТОВЫХ И КАМПТОНИТОВЫХ ДАЕК В НЕКОТОРЫХ УЧАСТКАХ ВОСТОЧНОГО ПРИАЗОВЬЯ

Матвийчук М.В., Донской А.Н.

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины.
donskoy@igmof.gov.ua*

В Восточном Приазовье многими исследователями [1, 3, 4] описаны дайки камптонитов и карбонатитов (Хлебодаровский, Кальчикский карьеры, Петровогнутовское рудопроявление паризита и т.д.). Наиболее четко взаимоотношения этих даек проявлены в Хлебодаровском карьере.

Хлебодаровский карьер расположен к западу от Октябрьского массива. В карьере преобладают породы чарнокитовой серии, которые секутся гранитами (схожими на граниты рапакиви), дайками камптонитов и кальцитовыми жилами. Преобладают плагиоклазовые (эндербитовые) разновидности чарнокитов. В чарнокитах встречаются ксенолиты двупироксеновых кристаллосланцев. Кальцитовые дайки и жилы с эгирином и апатитом в Хлебодаровском карьере впервые были обнаружены В.Н. Загнитко; по нашему мнению, они соответствуют карбонатитам.

Хлебодаровская дайка карбонатитов, секущая чарнокиты и кристаллические сланцы, образует фенитовые ореолы, которые иногда в 2-3 раза мощнее тел самих карбонатитов в чарнокитах, но совсем не оставляет ореолов в кристаллосланцах. По чарнокитам развиваются эгирин-щелочнополевошпатовые, рибекит-эгирин-щелочнополевошпатовые и рибекит-эгириновые породы. Эгирин, щелочной амфибол (рибекит) и альбит неравномерно рассеяны в жильном кальците, где иногда встречаются и выделения апатита. На южном продолжении дайки буровыми работами установлены карбонатные тела мощностью до 1,0 м с паризитом.

О карбонатитовой природе этих карбонатных образований свидетельствует также высокое содержание стронция (до 3%), повышенное – редких земель, присутствие таких характерных минералов карбонатитов, как апатит, пироксид, монацит, изотопно-геохимические данные. Редкоземельные элементы хлебодаровских карбонатитов имеют повышенное содержание и такое распределение: небольшое преобладание легких лантаноидов над тяжелыми, незначительный европиевый минимум, а карбонатные жилы, которые секут чарнокитоиды, наоборот – приобретают четкий европиевый минимум. Характер распределения редкоземельных элементов в хлебодаровском чарноките близок к хондритовому, РЗЭ почти не фракционируют, хотя наблюдается обогащение ими в целом. Кальцитовые жилы характеризуются очень узким диапазоном значений $\delta^{18}\text{O}$ (8,5-11,2 ‰), независимо от мощности карбонатных тел и состава вмещающих пород. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для карбонатитов Хлебодаровского карьера также имеют достаточно узкий диапазон (-6,4÷-8,5 ‰), то есть почти совпадают со значениями $\delta^{13}\text{C}$ карбонатитов Черниговского массива.

Соотношение кальцитовых жил и камптонитовых даек еще не определены. Но если учитывать некоторые контактовые изменения (притирание, ороговикование) кальцитовых жил вдоль контакта дайками камптонитов, последние, скорее всего, должны быть более молодыми. Изотопный возраст этих пород по данным калий-аргонового метода составляет 1,4 – 1,5 млрд. лет [2]. По амфиболу и биотиту из карбонатитов и камптонитов Хлебодаровки калий-аргоновым методом нами был определен изотопный возраст этих пород (табл.). По нашим данным они имеют практически один и тот же возраст.

Из мегакристовых глубинных включений наиболее распространены клинопироксены (авгиты), титанистый амфибол (керсутит), титансодержащий биотит, железистый биотит, лепидомелан, калинатовые полевые шпаты, магнетит, высокоглиноземистая шпинель и апатит.

Клинопироксеновые мегакристаллы делятся на две разновидности: темно-коричневые, почти черные субкальциевые малонатриевые низкотитанистые Al-авгиты (Al_2O_3 – 6,17-10,60%), которые не содержат хрома и ярко-зеленые высокохромистые (Cr_2O_3 – 1,06-1,47%)

Таблица. Изотопный возраст карбонатитов и камптонитов Хлебодаровского карьера (калий-аргоновый метод)

№ пробы, порода	Минерал	Содержание		Возраст, млн. лет
		калия, %	радиогенного аргона, нг/г	
X-37	амфибол	1,43	300	1776±33
камптонит	амфибол	2,065	410	1715±22
камптонит	биотит	8,00	1370	1553±92

субкальциевые авгиты с низким содержанием алюминия и титана (Al_2O_3 – 3,67-4,17 %) [3, 4].

Мегакристаллы амфибола относятся к ряду керсутит–обогащенный титаном железистый паргасит. Некоторые мегакристаллы можно отнести к феррокерсутиту. Феррокерсутит довольно редкий минерал. В Украине химико-минералогическую характеристику титанистого амфибола впервые выполнил Л.Д. Юрьев [5].

Мегакристаллы слюды представлены двумя разновидностями: темно-коричневым титанистым биотитом, который характеризуется повышенной магниальностью и высокожелезистым биотитом – лепидомеланом. Титанистый биотит встречается в синкристаллизационных сростках с Al-авгитом и керсутитом, лепидомелан – с калинатриевым полевым шпатом и магнетитом.

Полевошпатовые мегакристаллы представлены калинатровыми разновидностями и характеризуются наличием в их составе значительных примесей BaO (до 1,5 %), SrO (до 0,5 %), при низком содержании редких щелочей (Rb_2O до 0,003 %, Cs_2O – до 0,001 %). Ирризирующие мегакристаллы являются криптопертитам.

Шпинель в мегакристаллах высокоглиноземистая бесхромистая (Al_2O_3 – 53,66-55,94 %, MgO – 15,82-16,90 %). Аналогичное содержание имеет также шпинель, которая располагается в виде пойкилитовых вростков в мегакристаллах Al-авгита. Мегакристаллы магнетита представлены титанистой разновидностью с высоким содержанием алюминия и низким магния (TiO_2 – 2,13-7,71, Al_2O_3 – 3,52-4,60, MgO – 0,36-0,38, V_2O_5 – до 0,02 %) [3].

Все большие одиночные кристаллы авгита, керсутита, титанистого биотита, шпинели, магнетита, калинатриевых полевых шпатов имеют сходство с камптонитами гомогенного происхождения как близколиквидусные фазы высокобарической кристаллизации исходного расплава. Показатели высокотемпературной первичномагматической природы следующие: обогащение амфибола и биотита титаном, калинатриевых полевых шпатов – барием и стронцием, наличие характерных пойкилитовых структур. Еременко Г.К. и Вальтер А.А. [3] выделяют две генерации мегакристаллов, которые, по их мнению, отвечают двум уровням глубинной кристаллизации. Первую составляют безводная ассоциация алюминиевого авгита и глиноземной шпинели, а также маловодная ассоциация керсутита, титанистого биотита и апатита. Они указывают на более глубокий уровень кристаллизации камптонитового расплава при давлении около 1,8-2,0 ГПа и температуре 1200 °С. Вторая генерация мегакристаллов состоит из калинатриевых полевых шпатов, лепидомелана, магнетита и апатита, которые кристаллизовались при более низком общем давлении в присутствии воды, парциальное давление которой ~ 0,18 ГПа [6].

То есть, как и в случае с карбонатитами, в камптонитах также наблюдается две фазы или два уровня глубинной кристаллизации. Это свидетельствует об их генетической связи, про то, что образовывались они почти синхронно.

Литература

1. *Загнитко В.Н., Луговая И.П.* Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1989, 316 с.
2. *Каталог изотопных дат пород Украинского щита.* / Отв. ред. Н.П. Щербак. Киев: Наук. думка, 1978. 223 с.

3. Еременко Г.К., Вальтер А.А. Глубинные включения протерозойских камптонитов Приазовья. // Геол. журн., 1984, т. 44, №4, С. 61-65
4. Вальтер А.А., Єрьоменко Г.К. Особливості складу та генезису мегакристалів авгіту камптонітових дайок Східного Призов'я. // Доп. АН УРСР, Сер. Б, 1973, №10, С. 873-879
5. Юр'єв Л.Д. Керсутит та деякі вторинні зміни лампрофіру с. Хлібодарівки. // Доп. АН УРСР, Сер. Б, 1967, №10, С. 912-916
6. Вальтер А.А., Еременко Г.К. Мегакристаллы щелочного полевого шпата камптонитов Приазовья. // Докл. АН СССР, 1974, т. 217, №5, С. 1165-1168.

ПОСТМАГМАТИЧНІ ПРОЦЕСИ НА АЗОВСЬКОМУ РОДОВИЩІ

Мельников В.С.., Возняк Д.К.*., Галабурда Ю.А.*., Гречанівська О.Є.*., Груба В.В.**.,
Кульчицька Г.О.*., Стрекозов С.М.**.*

** Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАНУ, Київ; **Приазовська ГРП, Волноваха*

В лужних сієнітах Азовського родовища присутні багато численні ознаки інтенсивної метасоматичної і гідротермальної переробки первинних мінералів [1]. На це вказують мінерали, що не входять у парагенетичні асоціації магматичних мінералів. Нижче подано перелік таких мінералів. Більшість з них трапляються рідко (сульфіди, кристобаліт, опал). Інші є породотвірними (аніт-2) або рудотвірними (бастнезит, монацит) мінералами. Але всі вони є продуктами певних мінералотворювальних процесів і, тим самим, допомагають нам глибше зрозуміти генезис родовища.

Постмагматичні мінерали Азовського родовища

Клас	Мінерали
Сульфіди	Пірит, халькопірит, молібденіт.
Оксиди і гідроксиди	Кварц, кристобаліт, магнетит, гематит, гетит, лепідокрокрокіт
Силікати	Аніт-2, альбіт, адуляр, преніт, хлорит (шамозит), гідрослюди (гідропарагоніт, вермікуліт), апофіліт, гейландит.
Фосфати	Апатит, ітрій-бритоліт, монацит (чераліт)
Карбонати і фторкарбонати	Кальцит, сидерит, бастнезит, синхізит, паризит.
Сульфати	Барит.
Фториди	Флюорит.
Аморфні фази	Рабдофаніт, опал (чорний, білий), продукти розкладу амфіболу («псевдовуд'яврит», алофан (?)),

Процеси перетворення первинних мінералів відбувались при різній температурі і в різному середовищі. Відновити умови протікання цих процесів – досить складна задача. Частково це можна зробити враховуючи, що а) деякі кристалохімічні особливості мінералів (структурний тип води, структура радикалів т.і.) визначають верхню температуру їх стабільності і б) в деяких випадках можна оцінити температуру і склад флюїду за включеннями в мінералах. Це дозволяє скласти певне уявлення о мінералотвірних процесах, які відбувались після консолідації інтрузії.

Магматичний етап Азовської інтрузії закінчився кристалізацією гомогенного лужного польового шпату (анортоклазу). Подальші процеси відбувались у твердому стані за участю надкритичної фази (флюїду) або, зі зниженням температури, гідротермального розчину. Температура ліквідусу салічної частки розплаву, враховуючи його натрієвий склад,

присутність 5-10% SiO₂ і підвищений вміст фтору, була не вищою за 850 °С для тиску флюїду 1.5 кбар. Після затвердіння ЛППШ відокремлений флюїд вступав в реакції з ранішніми фазами. Найважливішою була реакція утворення залізистої слюди (фері-феро-аніту = аніту-2) при взаємодії первинного магнетиту з калієвою фазою анортоклазу: $(Na,K)AlSi_3O_8 + Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4 + H_2O \rightarrow K(Fe^{2+}, Fe^{3+})_{2.5}[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + NaAlSi_3O_8 + Al^{3+} + Fe^{3+}$. В матриці анортоклаз-мікропертиту навколо зерен магнетиту утворюється зона слюди, яка завжди переходить у зону альбіту (рис.1). Відомо, що скупчення аніту завжди супроводжуються альбітом і магнетитом. Залишки магнетиту (октаедричні кристали) як правило знаходяться в середині пластин слюди. Альбіт не тільки оточує слюду, але і проникає між площинами спайності і в тріщини. Асоціація аніт-альбіт-магнетит особливо поширена у лейкократових сієнітах. Утворення метасоматичного аніту доводить, що вже на ранішній субсолідусній стадії відбувалась взаємодія породи з водовміщуючим флюїдом. Альбіт має дві особливості: а) це чиста (без калію), прозора, максимально впорядкована відміна альбіту; б) альбіт є частиною кристалів анортоклаз-мікропертиту; в) в зоні альбіту відсутні пертити. Ці факти свідчать, що утворення аніту відбувалось а) шляхом дифузії калію у напрямку магнетиту і б) дифузія протікала у гомогенному анортоклазі, тобто вище температури сольвусу (біля 700°C). Останній висновок здається не очевидним, але, якщо б калій мігрував з пертитів ми бачили б вrostки альбіту у слюді. Виникає питання – чому не відбувалась кристалізація аніту безпосередньо з розплаву, або реакцією розплаву з більше раннім магнетитом? Вона відбувалась, оскільки існує рання генерація слюди (аніт-1), яка не має облямівки альбіту. Флюорит на Азовському родовищі є «наскрізним» мінералом, який кристалізувався в широкому інтервалі РТ-умов [2]. Одна із ранніх генерацій мінералу спостерігається у глобулярній формі в кристалах породотворювальних мінералів. Гідротермальний флюорит з фіолетовим забарвленням зустрічається в трьох випадках: а) в міаролах; б) в псевдоморфозах по бритоліту; в) в тонких (2-5 мм) жилках з кварцем, бастнезитом і опал-кристобалітом. Міароли утворились при вилуговуванні невідомого залізистого мінералу (можливо геденбергіту). Стінки міароли викладені кристалами кварцу, флюориту, аніту і магнетиту, а середина заповнена воскоподібним мінералом з дрібними октаедрами магнетиту і кубіками флюориту. Разом з ними присутні закруглені ромбоєдри жовтого прозорого сидериту. Зрідка у зовнішній зоні міарол знаходяться прозорі таблички безбарвного бариту, в якому спостерігаються дрібні (до 30-35 мікрон) флюїдні включення (рис.2). Вони захопилися кристалом бариту з водного розчину за температури 287-292°C.



Рис.2. Первинні (?) включення гетерогенного походження: газиво-рідке (внизу, кулькоподібне темне виділення – газова фаза, що перебуває у водному розчині) та газове (темне - у верхній частині фото). Температура гомогенізації включення (287°C) дорівнює або більша за температуру його консервації.

Масштабніше гідротермально-метасоматичні процеси проявляються при взаємодії постмагматичного флюїду з первинним бритолітом. Головними продуктами метасоматичного перетворення бритоліту є бастнезит і монацит, другорядними – REE-апатит, Y-бритоліт, флюорит, кварц і не діагностовані REE-фази. Вони утворюють псевдоморфози по кристалам бритоліту, які, як правило, не є повними (рис.3а,б). В них присутні релікти первинного бритоліту - кристалічного і метаміктного. Кристалічний бритоліт має аномально підвищені параметри решітки. Імовірно це пов'язано з частковим гідролізом SiO₄-тетраєдрів структури. Враховуючи фазовий склад псевдоморфоз та

інертність рідкісних земель у метасоматозі, реакцію перетворення бритоліту можна представити у вигляді:

$TR_{3-x}Ca_{2+x}[Si_{3-x}P_xO_{12}]F + \{(3-2x)CO_3^{2-} + 2(1-x)F^{1-}\} = (3-2x)TRCO_3F + xTRPO_4 + \{(2+x)Ca^{2+} + (3-x)Si^{4+}\}$ (у фігурних дужках іонний склад флюїду). З неї витікає, що а) для перетворення бритоліту на бастнезит необхідний вуглекислотно-фтористий флюїд і б) монацит утворюється при розкладі тільки фосфористого бритоліту. Оскільки кварц і кальцит у складі псевдоморфоз зустрічаються рідко, треба припустити, що кремнезем і кальцій переходять у розчин. Утворення апатиту і Y-бритоліту в умовах нестабільності Се-бритоліту не зовсім зрозуміле. Можливо, що вони є продуктами перекристалізації метаміктного (аморфного) бритоліту з підвищеним вмістом фосфору. Збагачення на ітрій відбувається внаслідок різної швидкості міграції легких і важких лантанідів (+ ітрій) [3]. Забарвлення зміненого бритоліту (світло-червоне до темно-червоного) відрізняється від кольору первинного (світло-жовтий). Є підстави вважати, що головними хромофорами є гідроксиди заліза (гематит, гетит, лепідокрокит). Преніт і кальцит не спостерігаються у псевдоморфозах, але у невеликій кількості присутні в їх оточенні.

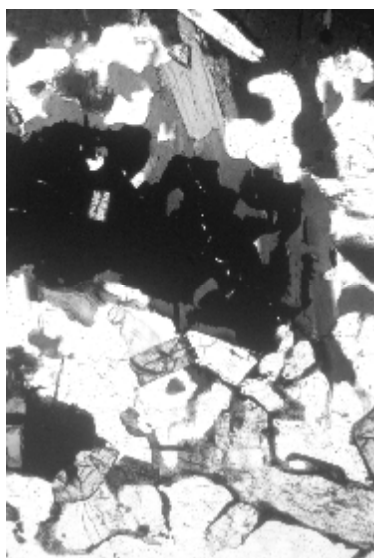


Рис.1. Магнетит в оточенні аніту-2 і альбіту.



Рис.3а. Псевдоморфоза по бритоліту



Рис.3б. Облямівка тонкодисперсного карбонату (бастнезиту) в ізотропному бритоліті

Кварц містить дрібні (до 8-20 мкм) гомогенні включення розчину CO_2 великої густини ($1.11-1.01 \text{ г/см}^3$). У їхньому складі є домішки газів з температурою потрійної точки нижчою ніж у чистій CO_2 ($-56.6 \text{ }^\circ\text{C}$). Ймовірно це метан і азот. Є припущення, що розчини CO_2 виникли при дегазації глибинного основного магматичного розплаву. Наявність рідкої CO_2 у флюїдних включеннях пояснює, в деякій мірі, насиченість постмагматичних розчинів вуглекислотою і кристалізацію на Азовському родовищі великого об'єму карбонатів. Для прожилкового кварцу з меланократових сієнітів мінімальна температура утворення дорівнює $220-250 \text{ }^\circ\text{C}$, а мінералотвірне середовище - висококонцентрований розчин солей з перевагою NaCl. У кварці виявлені також багатофазові включення (температура гомогенізації $+250^\circ\text{C}$; температура зникнення газу 160°C). Поява таких розчинів, ймовірно, пов'язана з їх скипанням внаслідок утворення тріщин.

Дейтерічне перетворення первинних мінералів відбувалось на протязі тривалого часу і охоплювало значні об'єми породи. Численні тонкі (0.1-1.0 мм) тріщини в ЛПШ і амфіболі заповнені двома різновидами аморфного матеріалу: а) переважно білого або світло-жовтого, іноді темно-зеленого, м'якого, смектитоподібного часто волоконною структурою агрегатів і б) темно-червоного склоподібного, прозорого, надзвичайно крихкого. Рентгенограма першого різновиду типова для аморфного силікату типу алофану. Часто по рентгенограмі фіксуються домішки сидериту, гідрослюди іноді (у темних відмінах) шамозиту. Темно-

червона фаза раніше була визначена як вуд'яврит [1]. Але електроннозондовий аналіз (ЕЗА) виявив, що у її складі домінує кремнезем (SiO_2 51 %), залізо (Fe_2O_3 32 %) і алюміній (Al_2O_3 9.5 %), а титан відсутній. Після прожарювання при 920°C (3 доби) фіксується тільки одна фаза – гематит. Псевдовуд'яврит надзвичайно поширений в амфіболових сієнітах і імовірно є причиною їх локального забарвлення.

Найпізніший гідротермальний процес на Азовському родовищі – утворення сидериту. Сидеритизація була настільки інтенсивною, що у всіх різновидах сієнітів тріщини і мікротріщини заповнені карбонатом заліза. Температурний інтервал утворення сидериту не з'ясований. У деяких прожилках він відкладається на щітках кристалів кварцу і пізнього альбіту, в інших - на світлий аморфний матеріал (рис.4). Найбільша кількість сидериту відкладена в лейкократових сієнітах. Амфібол в них перетворений на суміш аморфного матеріалу (переважає), шамозиту, магнетиту і сидериту.

За масштабністю прояву постмагматичні процеси на Азовському родовищі можна розділити на три типи: а) метасоматичне утворення аніту; б) псевдоморфізація бритоліту; в) сидеритизація. Не зважаючи на те, що не маємо точних даних відносно умов їх протікання цих процесів (температури, тиску, складу флюїду), є певна відмінність між метасоматичним утворенням слюди в закритій системі і гідротермальною кристалізацією сидериту з участю метеорної води. Загальною особливістю цих процесів була низька фугітивність кисню, що узгоджується з відновними умовами кристалізації Азовської інтрузії.

Література

1. Мельников В. С., Возняк Д. К., Гречановская Е. Е. и др. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минералогический журнал. — 2000. — 22, № 1. — С. 42–61.
2. Кульчицька Г.О., Мельников В.С. Генетичні типи флюориту Азовського родовища. // Мінерал. збірник Львів. ун-ту.-2002.-№ 52. Вип..1. С.61-67
3. Arden K.M., Halden N. N. Crystallization and alteration history of britholite in rare-earth–element–enriched pegmatitic segregations associated with the Eden Lake complex, Manitoba, Canada. // Canadian Mineralogist.- 1999.- v.37.- P.1239-1253.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ И ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ)

Мельников В.С., Козарь Н.А. **, Стрекозов С.Н.***

**Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины; ** КП «Укрюжгеология»
(Украина, Днепрпетровск)*

Несмотря на длительный период изучения Азовского месторождения в настоящее время отсутствуют отчетливые представления о его генезисе. Это можно объяснить несколькими причинами, но, прежде всего, тем, что исследовалась только малая часть разреза интрузии (около 350м). В отсутствие естественных обнажений важная петрологическая информация оказалась не доступной. Кроме того, явно недостаточно число определений РТ-параметров кристаллизации минералов, отсутствуют корректные геохимические исследования, опирающиеся на количественное определение редких и рассеянных элементов, нет результатов анализа изотопов. Существуют две точки зрения на генезис месторождения: а) высокие концентрации редких элементов (РЭ) – результат физических процессов дифференциации вещества в магматической камере [3,5,6,8]; б) определяющую роль в образовании промышленных концентраций РЭ играли метасоматические процессы [1,4,9,12].

Для понимания генетической природы месторождения благоприятно то обстоятельство, что подобные расслоенные сиєнітовыє інтрузії известны на с.-з. Украины