

УДК 549.623.5 (553.063)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-2

ТИПОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕМНЫХ СЛЮД ИЗ КАЛЬЦИТ-НЕФЕЛИН-ПОЛЕВОШПАТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНОГОРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)**С.В. Чередниченко**

*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Ильменский государственный заповедник, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; svcheredn@mail.ru
Статья поступила в редакцию 28.06.2023 г., принята к печати 1.09.2023 г.*

CHEMICAL FEATURES OF DARK MICAS FROM CALCITE-NEPHELINE-FELDSPAR PEGMATITES OF THE ILMENOGORSKY ALKALINE BLOCK (SOUTH URALS)**S. V. Cherednichenko**

*South-Ural Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Ilmeny State Reserve, Miass,
Chelyabinsk region, 456317 Russia; svcheredn@mail.ru
Received 28.06.2023, accepted 1.09.2023*

Аннотация. Исследованы состав и строение слюд аннит-флогопитового и сидерофиллит-истонитового рядов в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах Ильменогорского миаскитового массива (Южный Урал). Состав слюды аннит-флогопитового ряда зависит от условий образования пегматита. В нефелин-полевошпатовом пегматите с породообразующим кальцитом (копь № 125) развит аннит с более высоким содержанием железа ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.73). В пегматите с поздним наложенным кальцитом (копь № 16) содержится менее железистый аннит ($F_{\text{общ}}$ 0.52–0.63) и флогопит ($F_{\text{общ}}$ 0.32–0.50). Для слюды аннит-флогопитового ряда отмечается прямая зависимость общей железистости от глиноземистости. Слюда сидерофиллит-истонитового ряда в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах образовалась позднее в ассоциации с минералами группы пироклора, бадделеитом, кальцитом, флюоритом, магнетитом и Nb-содержащим рутилом. В изученных образцах определена зависимость смещения полос в спектрах комбинационного рассеяния от величины общей железистости слюды. Впервые для ильмено-вишневогорского комплекса установлены железистый сидерофиллит, истонит и их бариевые разновидности.

Ключевые слова: аннит, флогопит, сидерофиллит, истонит, кальцит-нефелин-полевошпатовый пегматит, Ильменогорский миаскитовый массив.

Abstract. The composition and structure of micas of the annite–phlogopite and siderophyllite–eastonite series in calcite–nepheline–feldspar pegmatites of the Ilmenogorsky miaskite block are studied. The composition of mica of the annite–phlogopite series depends on the formation conditions of pegmatites. The nepheline–feldspar pegmatite with a rock-forming calcite (mine no. 125) contains annite with higher Fe content (F_{tot} 0.67–0.73). A pegmatite with late calcite (mine no. 16) contains less ferruginous annite (F_{tot} 0.52–0.63) and phlogopite (F_{tot} 0.32–0.50). The mica of the annite–phlogopite series exhibits a direct correlation between the Fe_{total} and Al contents. The mica of the siderophyllite–eastonite series in calcite–nepheline–feldspar pegmatites formed later in assemblage with minerals of the pyrochlore group, baddeleyite, calcite, fluorite, magnetite and Nb-bearing rutile. The Fe content of micas affects the shift of the Raman bands in the studied Samples. Ferruginous siderophyllite, eastonite and their barium varieties are identified for the first time for the Ilmenogorsky–Vishnevogorsky complex.

Keywords: annite, phlogopite, siderophyllite, eastonite, calcite–nepheline–feldspar pegmatite, Ilmenogorsky miaskite block.

Введение

Ильмено-вишневогорский щелочной комплекс является наиболее изученным геолого-минералогическим объектом и относится к карбонатит-миаскитовой формации (Левин и др., 1978). Однако в отличие от слюд гранитных пегматитов слюды щелочных пегматитов комплекса систематически не исследовались (Белогуб и др., 2016). Аннит является как породообразующим, так и акцессорным минералом нефелиновых сиенитов и их пегматитов (Постоева, 1949; Левин, 1974; Левин и др., 1997). Слюда ассоциирует с кали-натровым полевым шпатом, нефелином и плагиоклазом. В составе аннита отмечается высокое содержание TiO_2 (3–5 мас. %) и изменение общей железистости ($F_{\text{общ}}$) в пределах 0.64–0.78 (Левин, 1974; Макагонов, Миронов, 2005). Слюда аннит-флогопитового ряда распространена в породах Центральной щелочной полосы комплекса: флогопит с железистостью 0.33–0.53 отмечается в меланократовых карбонатно-силикатных породах, аннит ($F_{\text{общ}}$ 0.58–0.65) – в брекчиевидных карбонатитах с порфириновидным флогопитом ($F_{\text{общ}}$ 0.48–0.53) среди нефелин-полевошпатовых мигматитов и полевошпатовых пород (Левин и др., 1997). Ранее было установлено, что общая глиноземистость слюды в парагенезисе с полевым шпатом и нефелином снижается при возрастании щелочности минералообразующих растворов (Перчук, 1970). Кроме этого, в процессе возрастания щелочности пород в комплексе общая железистость и титанистость слюды аннит-флогопитового ряда также возрастают (Левин, 1974; Белковская, Белковский, 2001). Более железистые и глиноземистые слюды щелочных пород и карбонатитов ильмено-вишневогорского комплекса имеют более высокую температуру образования (Недосекова и др., 2009). Особенности состава слюды нередко используют для определения условий ее формирования. Распределение алюминия по позициям в структуре минерала является одним из таких по-

казателей, где количество октаэдрического алюминия (Al^{VI}) зависит от внешних условий. В миаскитах и пегматитах в условиях высокой щелочности с повышением давления воды и снижением температуры в структуре аннита происходит уменьшение глиноземистости ($X_{\text{Al}^{\text{VI}}}$) (Левин, Кутепова, 1974).

Слюда сидерофиллит-истонитового ряда крайне редко встречается в пределах комплекса. Проявления сидерофиллита связаны с корундсодержащими высокоглиноземистыми щелочными породами (сиенитами, миаскизовыми пегматитами) (Постоева, 1949; Рассомахин и др., 2020). Истонит до настоящего времени в ильмено-вишневогорском щелочном комплексе не наблюдался (Кобяшев и др., 2000).

Целью исследования является изучение типохимических особенностей слюд в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах и установление связи их состава с образованием пегматита. Применение рамановской спектроскопии позволило определить влияние изоморфного замещения $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Mg}$ в слюдах на спектры комбинационного рассеяния.

Геологическое положение объекта исследования и характеристика слюд

Ильменогорский миаскитовый массив входит в состав ильмено-вишневогорского карбонатит-миаскитового комплекса. Подробное геологическое строение массива и комплекса дано в работах (Левин, 1974), (Левин и др., 1997). В комплексе широко распространены пегматиты щелочного (сиенитового, миаскизового) и гранитного состава. По составу основных минералов среди миаскизовых пегматитов выделяют следующие типы: нефелин-полевошпатовые, нефелин-канкринит-полевошпатовые и кальцит-нефелин-полевошпатовые (Попов, Попова, 2006). В прошлом веке миаскизовые пегматиты комплекса разрабатывались на ильменит, Nb-содержащий рутил, циркон, пирохлор и нефелин. Кальцит-нефелин-полевошпатовые пегматиты

Для цитирования: Чердниченко С.В. Типохимические особенности темных слюд из кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов Ильменогорского щелочного массива (Южный Урал). Минералогия, 9(3), 15–25. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-2

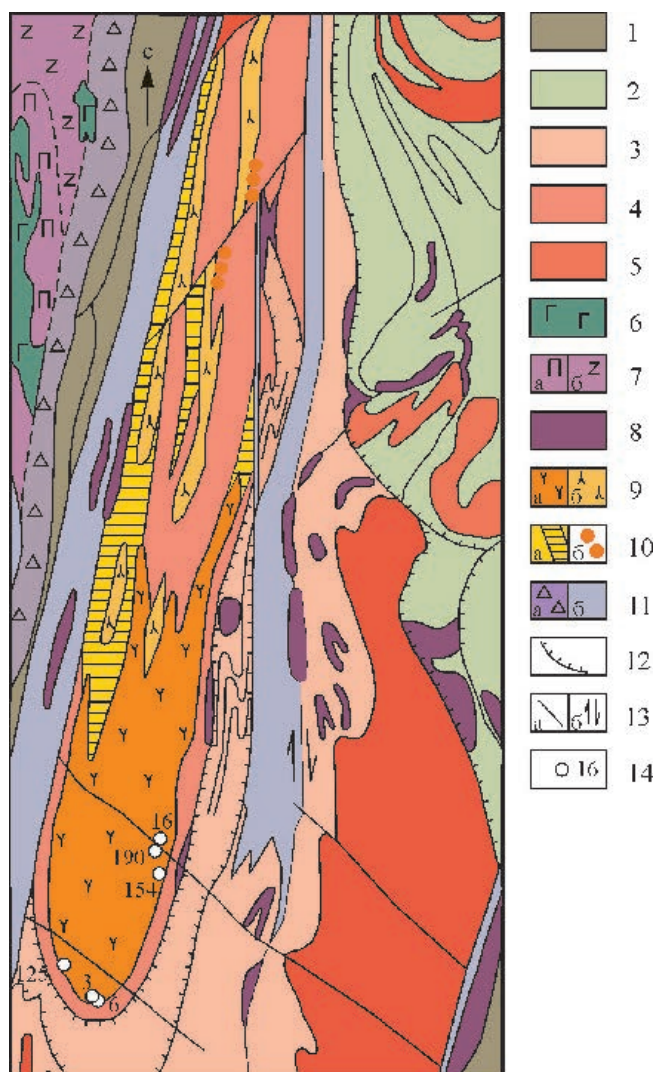
For citation: Cherednichenko S.V. Chemical features of dark micas from calcite-nepheline-feldspar pegmatites of Ilmenogorsky alkaline block (South Urals). Mineralogy, 9(3), 15–25. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-2.

Рис. 1. Геологическая схема ильменогорского комплекса, по (Ленных, Вализер, 2006) с упрощениями.

1 – слабо метаморфизованные осадочно-вулканогенные породы (D_2 – C_1); 2 – вулканогенно-осадочные метаморфизованные породы – сланцы, плагиогнейсы, амфиболиты, графитистые кварциты сайтовской серии (PZ_1 – $S?$); 3 – амфиболиты, парагнейсы, графитовые кварциты ильменской серии (RF – PZ_1); 4 – биотитовые и гранат-биотитовые гнейсы, кварциты, мигматиты по диорито-гнейсам, амфиболитам селянкинской серии (AR – PR_1); 5 – граниты; 6 – габбро; 7 – пироксениты (а), метагарцбургиты и метадуниты (б); 8 – нерасчлененные метагипербазиты; 9 – нефелиновые сиениты (миаскиты и др.) (а), сиениты (б); 10 – фениты (а), карбонатиты (б); 11 – зоны серпентинитового меланжа (а), зоны бластомилонитов разных уровней метаморфизма (б); 12 – надвиги; 13 – разломы и другие тектонические контакты (а), зоны сдвигов (б); 14 – точки расположения кальцит-нефелин-полевошпатовых жил, рядом номер копи.

Fig. 1. Schematic geological map of the Ilmenogorsky complex, simplified after (Lennykh, Valizer, 2006).

1 – Middle Devonian–Lower Carboniferous weakly metamorphosed sedimentary-volcanic rocks; 2 – Lower Paleozoic–Silurian (?) metamorphosed volcanosedimentary rocks – schist, plagiogneiss, amphibolite and graphite quartzite of the Saitovo Group; 3 – Riphean–Lower Paleozoic (?) amphibolite, paragneiss and graphite quartzite of the Ilmeny Group; 4 – Archean to Lower Proterozoic biotite and garnet-biotite gneiss, quartzite and migmatite after diorite gneiss and amphibolite of the Selyankino Group; 5 – granite; 6 – gabbro; 7 – pyroxenite (a), metaharzburgite and metadunite (b); 8 – unspecified metaultramafic rocks; 9 – nepheline syenite (miaskite, etc.) (a), syenite (b); 10 – fenite (a), carbonatite (b); 11 – zones of serpentinite mélange (a), zones of blastomylonites of different degree of metamorphism (b); 12 – thrusts; 13 – faults and other tectonic contacts (a), shear zones (b); 14 – location of calcite-nepheline-feldspar veins with mine numbers.



незначительно распространены внутри Ильменогорского массива и, в основном, приурочены к его южному (копи №№ 3, 6, 125) и восточному (копи №№ 16, 190, 154) эндоконтактам (рис. 1).

Исследованные кальцит-нефелин-полевошпатовые пегматиты находятся в юго-западной ($55^{\circ}01'56.5''$ с.ш., $60^{\circ}08'14.9''$ в.д., копь № 125) и восточной ($55^{\circ}04'13.0''$ с.ш., $60^{\circ}11'45.4''$ в.д., копь № 16) частях Ильменогорского массива. Вмещающие породы представлены биотитовыми миаскитами и гастингсит-аннитовыми сиенитами. Пегматитовые жилы отличаются по своему залеганию и строению. На юго-западе Ильменогорского массива пегматитовая жила копи № 125 залегает согласно с вмещающими породами, простираение

жилы 310 – 320° , падение юго-западное под углом 60° . Мощность жилы 1.3 м. Биотитовый миаскит на контакте с жилой метасоматически изменен с образованием лейкократовой полевошпатовой породы. Для пегматитовой жилы характерно асимметричное зональное строение: со стороны висячего бока расположен мономинеральный нефелиновый пегматит с ильменитом, со стороны лежащего – мелкозернистый микроклин, к центру жилы сменяющийся порфировидным кальцит-полевошпатовым агрегатом с незначительным количеством нефелина (2 – 3%). Пегматит относится к жиле выполнения, в которой количество кальцита увеличивается постепенно от края к центру жилы, и в центральной части образовалась мономинеральная кальцитовая

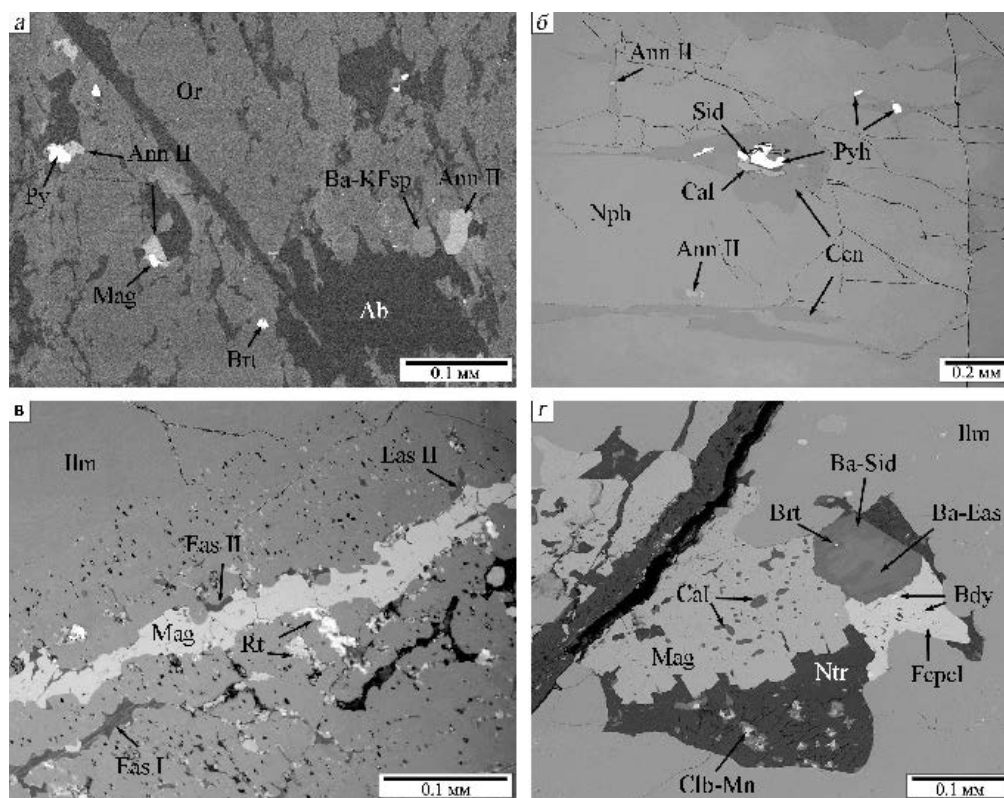


Рис. 2. Поздние минеральные ассоциации в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах: а – замещение кристалла ортоклаза (Or) альбитом (Ab), барийсодержащим калиевым полевым шпатом (Ba-KFsp), аннитом II (Ann II), пиритом (Py), магнетитом (Mag) и баритом (Brt); б – аннит II и сросток сидерофиллита (Sid), кальцита (Cal), флюорита, пирротина (Pyh) в канкринитовой жилке (Ccn) нефелинового пегматита (Nph); в – истонит I и II (Eas) в ассоциации с магнетитом и рутилом (Rt) в ильменитовом агрегате (Ilm); г – Ba-содержащий истонит (Ba-Eas), Ba-содержащий сидерофиллит (Ba-Sid), фторкальциопирохлор (Fcpcl), бадделеит (Bdy), магнетит, натролит (Ntr) и колумбит-(Mn) (Clb-Mn) в полости Mn-содержащего ильменитового желвака.

Фото а, б, г – коп № 125; а, г – фото в обратно-рассеянных электронах; б – отраженный свет без анализатора; в – коп № 16, отраженный свет с анализатором.

Fig. 2. Late mineral assemblages in calcite-nepheline-feldspar pegmatites: а – replacement of orthoclase crystal (Or) by albite (Ab), Ba-bearing potassium feldspar (Ba-KFsp), annite II (Ann II), pyrite (Py), magnetite (Mag) and barite (Brt); б – annite II and intergrowth of siderophyllite (Sid), calcite (Cal), fluorite and pyrrhotite (Pyh) in a cancrinite vein (Ccn) of nepheline pegmatite (Nph); в – eastonite I and II (Eas) in assemblage with magnetite and rutile (Rt) in ilmenite aggregate (Ilm); г – Ba-bearing eastonite (Ba-Eas), Ba-bearing siderophyllite (Ba-Sid), fluorcalcio-pyrochlore (Fcpcl), baddeleyite (Bdy), magnetite, natrolite (Ntr) and columbite-(Mn) (Clb-Mn) in cavity of Mn-bearing ilmenite nodule.

Photos а, б, г – mine no. 125; а, г – BSE image; б – reflected light, || nicols; в – mine no. 16, reflected light, + nicols.

зона. На границе пегматита с вмещающей породой в лежачем боку наблюдаются трещины растворения с друзовыми кристаллами ортоклаз-криптопертита, ильменита, темной слюды и кальцита.

Аннит является второстепенным минералом, расположен равномерно в пространстве пегматитовой жилы копи № 125 и концентрируется на периферии ильменитовых рудных агрегатов и в краевой части кальцитовой зоны. Слюда образует средние и крупные пластинки от серо-коричневого до желто-коричневого цвета, ассоциирует с ортоклазом, нефелином, кальцитом и ильменитом. В

кальцит-нефелин-полевошпатовом пегматите развиты вторичные минералы: альбит, канкринит, содалит, аннит второй генерации, пирит, стрональсит, мусковит, цеолиты и гидроксиды алюминия (бемит, гиббсит) (Чередниченко, 2020). Поздний аннит серо-темно-зеленого цвета встречается в ассоциации с альбитом, канкринитом, содалитом, пиритом и магнетитом (рис. 2а, б). Слюда сидерофиллит-истонитового ряда наблюдается в краевых частях пегматитовой жилы и связана с поздним гидротермальным процессом. Сидерофиллит коричневого и красно-коричневого цвета с размером пластинок до

0.1 мм встречен по трещинам в нефелиновом пегматите висячего бока жилы в парагенезисе с флюорит-кальцитовыми образованиями (рис. 2б) (Чередниченко, 2020). Барийсодержащие сидерофиллит и истонит отмечаются по трещинам и в полостях Mn-содержащих ильменитовых агрегатов (MnO 6–8 мас. %) в парагенезисе с бадделейтом, минералами группы пироклора и магнетитом. Мелкие пластинки Ва-содержащего истонита размером 0.1 мм с периферии частично замещены Ва-содержащим сидерофиллитом и баритом (рис. 2г).

В восточной части Ильменогорского массива пегматитовые жилы копи № 16 залегают субмеридионально согласно с вмещающими породами и расположены кулисообразно. Форма их линзовидная, мощность 1–2 м. Исследована одна из жил с падением на восток под углом 60–65°. Жила сложена недифференцированным нефелин-полевошпатовым пегматитом и слоем слюды мощностью 0.05 м в восточном зальбанде. Кальцит неравномернозернистый залегают в центральной части жилы в виде линз мощностью до 0.6 м и имеет резкие границы с пегматитом. Слюда аннит-флогопитового ряда является второстепенным минералом, равномерно распределена в нефелин-полевошпатовой породе и в кальцитовых линзах. Цвет слюды в тонких пластинках варьирует от зелено- и серо-коричневого в анните до светло-желто-коричневого во флогопите. В сростании с ильменитовыми агрегатами слюда аннит-флогопитового состава нередко выветрена, имеет более светлую окраску. Мелкие выделения истонита по трещинам в ильменитовом агрегате (MnO 3–4 мас. %) в ассоциации с магнетитом, Nb-содержащем рутилом (Nb₂O₅ 2.6–17.5 мас. %) и фторнатропироклором отмечены в эндоконтакте пегматитовой жилы (рис. 2в).

Материалы и методы исследования

Для исследования отобраны штучные пробы из разных зон пегматитовых жил №№ 16 и 125. Аналитические исследования проведены в Институте минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс). Химический состав минералов изучен на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) РЭММА-202М, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) LZ-5 Link и Si-Li-детектором (аналитик В.А. Котляров) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 0.3 нА и диаметре зонда 2–3 мкм, и Tescan Vega3 SBU с

ЭДС Oxford Instruments X-act (аналитик И.А. Блинов). Для количественного анализа использованы эталоны MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited» (стандарт № 01–044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362). Выполнено около ста анализов слюд, которые пересчитаны на сумму положительных зарядов, равную 22 в кристаллохимической формуле минерала. Коэффициенты общей железистости ($F_{\text{общ}}$) и глиноземистости (X_{Al}) слюд рассчитаны по формулам: $F_{\text{общ}} = (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg})$, $X_{\text{Al}} = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Si} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ti})$.

Часть минералов, проанализированных на СЭМ, исследованы в тех же точках методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР минералов регистрировались на рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon HR 320, оборудованном стандартным He-Ne лазером ($P_{\text{max}} = 20 \text{ мВт}$, $\lambda = 632.8 \text{ нм}$, красный цвет). Спектры снимались в диапазоне 100–2000 см⁻¹ и были получены в результате сложения 10 промежуточных спектров со временем накопления 20 секунд. Проводились процедуры вычитания фона и сглаживания (аналитик С.М. Лебедева).

Типохимические особенности темных слюд

Аннит определен в кальцит-нефелин-полевошпатовой пегматитовой жиле копи № 125. Установлены его две генерации: ранняя (I) и поздняя (II). Химический состав аннита I относительно постоянен, характеризуется низкой степенью железистости и глиноземистостью ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.73, Al^{VI} до 0.11 к.а.ф.), высоким содержанием TiO₂ 3.8–5.6 мас. % (табл. 1, ан. 1). Более магнезиальный аннит сростается с ильменитом ($F_{\text{общ}}$ 0.58–0.63, TiO₂ 3.77–4.70 мас. %). В анните I увеличивается железистость и глиноземистость от нефелин-полевошпатовой зоны к кальцитовой ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.70 → 0.70–0.73, X_{Al} 0.20 → 0.21). Аннит II, развитый в местах замещения калиевого полевого шпата и нефелина (рис. 2а, б), имеет большую железистость ($F_{\text{общ}}$ 0.97–1.00) и глиноземистость (ортоклаз – X_{Al} 0.22, Al^{VI} 0.08–0.14 к.а.ф., нефелин – X_{Al} 0.28, Al^{VI} 0.37–0.40 к.а.ф.) и меньшее содержание TiO₂ (до 1.5 мас. %) (табл. 1, ан. 2, 3). Кроме этого, аннит II в нефелине содержит MnO (1.13–1.62 мас. %) и замещается мусковитом, при этом в составе слюды увеличивается количество Al^{VI} до 0.65 к.а.ф и уменьшается – $F_{\text{общ}}$ (до 0.77–0.83) и TiO₂ (до 0.01–0.17 мас. %).

Таблица 1

Химический состав слюд аннит-флогопитового ряда из кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов

Table 1

Chemical composition of micas of the annite-phlogopite series from calcite-nepheline-feldspar pegmatites

Минерал	Аннит I	Аннит II		Аннит	Флогопит	
Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	33.17	33.04	32.57	35.16	37.18	37.75
TiO ₂	4.60	0.74	0.58	4.70	3.90	2.10
Al ₂ O ₃	15.18	17.55	21.34	14.69	14.23	14.21
FeO _{общ}	26.73	34.94	30.08	22.74	18.59	17.40
MnO	0.65	0.05	1.61	0.57	0.06	0.08
MgO	6.46	0.26	0.28	8.69	13.00	15.75
Na ₂ O	—	—	—	0.23	—	0.24
K ₂ O	9.02	9.06	9.34	9.22	8.45	7.49
F	—	—	—	0.20	—	—
H ₂ O _{расч.}	3.77	3.64	3.72	3.69	3.98	4.02
Сумма	99.57	99.28	99.52	99.89	99.77	99.85
Формульные коэффициенты (число зарядов = 22)						
Si ⁴⁺	2.64	2.72	2.62	2.73	2.80	2.81
Al ^{IV}	1.36	1.28	1.38	1.27	1.20	1.19
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al ^{VI}	0.06	0.42	0.65	0.07	0.06	0.06
Ti ⁴⁺	0.28	0.05	0.04	0.27	0.22	0.12
Fe ²⁺	1.78	2.40	2.03	1.47	1.17	1.08
Mn ²⁺	0.04	0.00	0.11	0.04	0.00	0.01
Mg ²⁺	0.77	0.03	0.03	1.00	1.46	1.75
Сумма	2.93	2.90	2.86	2.85	2.91	3.02
Na ⁺	—	—	—	0.03	—	0.03
K ⁺	0.91	0.95	0.96	0.91	0.81	0.71
F	—	—	—	0.09	—	—
F _{общ}	0.70	0.99	0.98	0.59	0.45	0.38
X _{Al}	0.203	0.246	0.296	0.196	0.186	0.178
n	59	1	1	11	4	6

Примечание. 1–3 – аннит из копи № 125: 2 – в парагенезисе с альбитом (проба 125–2b, 24291f); 3 – в парагенезисе с канкринитом (проба 125–5a, 24264k); 4 – аннит из копи № 16; 5, 6 – флогопит из кальцитовой зоны, копь № 16: 5 – в т. ч. CaO 0.38 мас. %, Ca²⁺ 0.03 к.а.ф. (проба 16–60); 6 – в т. ч. CaO 0.81 мас. %, Ca²⁺ 0.06 к.а.ф. (проба 16–57). Здесь и далее, n – количество анализов; прочерк – не обнаружено.

Note. 1–3 – annite from mine № 125: 2 – annite in assemblage with albite (sample 125–2b, 24291f); 3 – annite in assemblage with cancrinite (sample 125–5a, 24264k); 4 – annite from mine № 16; 5, 6 – phlogopite from calcite zone, mine № 16: 5, 6 – analyses include 0.38 wt. % CaO, Ca²⁺ 0.03 f.u. (sample 16–60) and 0.81 wt. % CaO, Ca²⁺ 0.06 f.u. (sample 16–57) (6). Hereinafter, n – the number of analyses; dash – not detected.

Слюда аннит-флогопитового состава определена в пегматитовой жиле копи № 16 и во вмещающем сиените. В составе аннита отмечаются низкие содержания FeO (21.37–24.77 мас. %) и высокие – MgO (8.05–9.13 мас. %), железистость составляет 0.57–0.63, содержание TiO₂ – 3.68–4.80 мас. % при максимальном значении 6.00 мас. % (табл. 1, ан. 4). Значение Al^{VI} в анните изменяется до 0.11 к.а.ф., тогда как в выветрелых разностях оно варьирует от 0.12 до 0.23 к.а.ф. Аннит (F_{общ} 0.60–0.69) из вмещающего сиенита содержит низкие концентрации TiO₂ (1.96–2.84 мас. %). Более магниезильный ан-

нит (F_{общ} 0.52–0.57, TiO₂ 2.56–3.07 мас. %) ассоциирует с ильменитом, располагаясь на периферии рудного агрегата. В составе слюды увеличивается содержание MgO к краям пластинок и пегматитовой жилы. В результате в сростании с ильменитом на краю пегматита образуется флогопит с железистостью 0.32–0.45, который встречается и по трещинам в ильмените. Флогопит-ильменитовые образования отличаются высоким содержанием Al в октаэдрической позиции слюды: Al^{VI} 0.15–0.42 к.а.ф.

Флогопит (TiO₂ 3.21–4.25 мас. %, X_{Al} 0.18–0.19) установлен в кальцитовой зоне пегматитовой жилы

Таблица 2

Химический состав слюд сидерофиллит-истонитового ряда из кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов

Table 2

Chemical composition of micas of the siderophyllite-eastonite series from calcite-nepheline-feldspar pegmatites

Минерал	Сидерофиллит		Истонит		
Компонент	1	2	3	4	5
SiO ₂	29.37	28.39	32.16	32.73	30.21
TiO ₂	3.69	0.94	2.78	0.65	3.75
Al ₂ O ₃	15.89	26.89	20.99	24.49	20.24
FeO _{общ}	34.54	21.95	14.69	16.75	17.09
MnO	1.60	0.90	0.20	0.20	0.67
MgO	1.34	6.52	15.32	11.00	9.79
BaO	—	1.31	—	—	6.25
K ₂ O	8.95	9.27	9.48	9.65	7.08
F	—	—	—	0.18	—
H ₂ O _{расч.}	3.55	3.84	4.00	3.91	3.76
Сумма	98.93	99.99	99.62	99.53	98.84
Формульные коэффициенты (число зарядов = 22)					
Si ⁴⁺	2.48	2.21	2.41	2.46	2.40
Al ^{IV}	1.52	1.79	1.59	1.54	1.60
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al ^{VI}	0.06	0.69	0.26	0.62	0.30
Ti ⁴⁺	0.23	0.05	0.16	0.04	0.22
Fe ²⁺	2.44	1.43	0.92	1.05	1.14
Mn ²⁺	0.11	0.06	0.01	0.01	0.05
Mg ²⁺	0.17	0.76	1.71	1.23	1.16
Сумма	3.01	2.99	3.06	2.95	2.87
Ba ²⁺	—	0.04	—	—	0.19
K ⁺	0.96	0.92	0.91	0.92	0.72
Сумма	0.96	0.96	0.91	0.92	0.91
F	—	—	—	0.04	—
F _{общ}	0.94	0.65	0.35	0.46	0.49
X _{Al}	0.246	0.355	0.262	0.312	0.276
n	3	4	1	2	1

Примечание. 1 – железистый сидерофиллит (проба 125–5а); 2 – Ba-содержащий сидерофиллит (125–5, 125–21); 3 – истонит I (16–63, 28115j); 4 – истонит II (16–63); 5 – Ba-содержащий истонит (125–21, 28117b). Прочерк – не определено.

Note. 1 – ferruginous siderophyllite (sample 125–5а); 2 – Ba-bearing siderophyllite (samples 125–5, 125–21); 3 – eastonite I (sample 16–63, 28115j); 4 – eastonite II (sample 16–63); 5 – Ba-bearing eastonite (sample 125–21, 28117b). Dash – not determined.

№ 16. В его составе количество железа уменьшается к центру зоны ($F_{\text{общ}}$ 0.50–0.52 → 0.45–0.48, табл. 1, ан. 5). На выклинивании кальцитовых линз флогопит имеет минимальное содержания $F_{\text{общ}}$ (0.34–0.41) и TiO₂ (1.75–2.55 мас. %) (табл. 1, ан. 6).

Сидерофиллит в нефелиновой зоне пегматита копи № 125 отличается низкими содержаниями SiO₂ (29.00–30.21 мас. %) и Al₂O₃ (13.81–17.91 мас. %, Al^{VI} 0.04–0.24 к.а.ф.), высокими – FeO (32.94–35.70 мас. %, Fe³⁺ 0.59–0.72 к.а.ф., $F_{\text{общ}}$ 0.93–0.94) и TiO₂ (2.77–4.52 мас. %) (табл. 2, ан. 1). Данные характеристики состава позволяют отнести изученный

минерал к железистому сидерофиллиту (Fe³⁺ > 0.5 к.а.ф.).

Истонит – поздний минерал в ильмените пегматитовой жилы копи № 16. Определены его две генерации (рис. 2в). Истонит I (табл. 2, ан. 3) образовался при замещении флогопита магнетитом, когда из состава флогопита был частично вынесен Si и произошел привнос Fe с Ti. Истонит II (табл. 2, ан. 4) развился в ильмените после магнетита в ассоциации с Nb-содержащим рутилом. Обе разновидности истонита содержат высокую концентрацию FeO (15–17 мас. %, $F_{\text{общ}}$ 0.35–0.48).

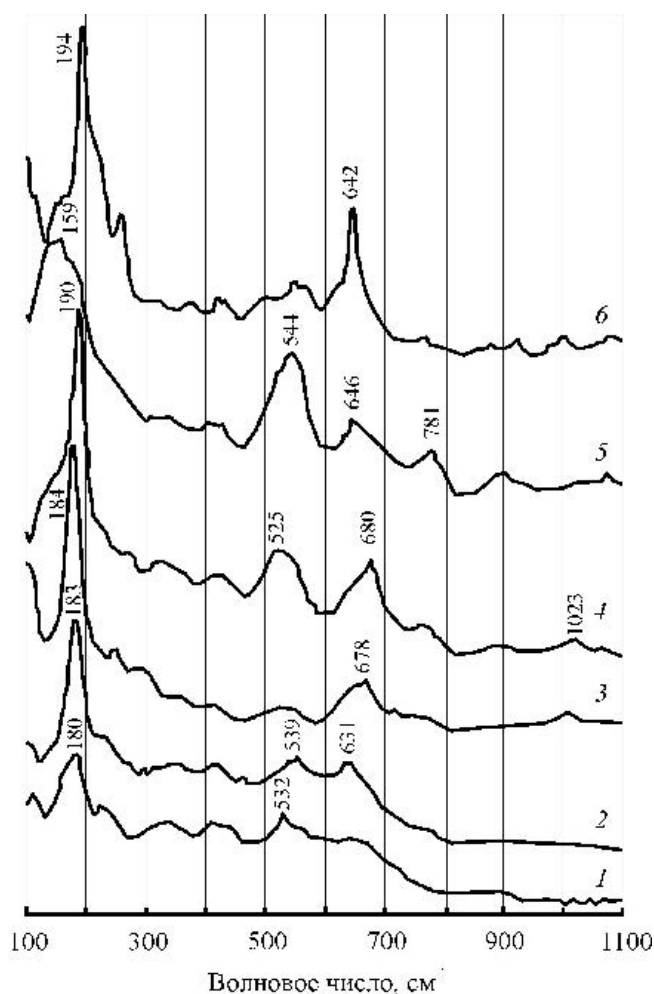


Рис. 3. КР спектры слюды из кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов.

1 – железистый сидерофиллит; 2 – аннит II ($F_{\text{общ}}$ 0.98); 3 – аннит I ($F_{\text{общ}}$ 0.72); 4 – флогопит ($F_{\text{общ}}$ 0.34); 5 – Ва-содержащий истонит; 6 – Ва-содержащий сидерофиллит.

Fig. 3. Raman spectra of micas from calcite-nepheline-feldspar pegmatites.

1 – ferruginous siderophyllite; 2 – annite II (F_{tot} 0.98); 3 – annite I (F_{tot} 0.72); 4 – phlogopite (F_{tot} 0.34); 5 – Ba-bearing eastonite; 6 – Ba-bearing siderophyllite.

Бариевые разновидности слюды сидерофиллит-истонитового ряда встречены в ильменитовых агрегатах нефелиновой зоны пегматита копи № 125. Барийсодержащий сидерофиллит (BaO 1–2 мас. %, табл. 2, ан. 2) – наиболее глиноземистый (Al_2O_3 24.91–28.09 мас. %, Al^{VI} 0.65–0.71 к.а.ф.) и магниезиальный (FeO 19.60–23.72 мас. %, $F_{\text{общ}}$ 0.58–0.71) по сравнению с железистым сидерофиллитом. Барийсодержащий истонит (BaO 6.25–7.77 мас. %, табл. 2, ан. 5, рис. 2г) по периферии частично замещен Ва-содержащим сидерофиллитом.

Особенности состава слюды сидерофиллит-истонитового ряда связаны с проявлением в ней гетеро-валентного изоморфизма в октаэдрической координации: $\text{Ti}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

КР спектры изученных темных слюд характеризуются широкими полосами разной интенсивности в области 500–700 см^{-1} , обусловленными деформационными колебаниями Si–O–Si, включая мостиковый кислород (рис. 3). Сильная полоса в диапазоне 100–200 см^{-1} характеризуется трансляционными колебаниями решетки. В КР спектрах отмечается смещение полос влево с увеличением количества железа в составе флогопита, аннита и сидерофиллита. У слюд из жилы № 16 волновые числа характерных полос уменьшаются от флогопита ($F_{\text{общ}}$ 0.34–0.35, рис. 3, спектр 4) к анниту ($F_{\text{общ}}$ 0.60): 192–190 → 186 см^{-1} , 680–676 → 674 см^{-1} и 1023–1021 → 1019 см^{-1} . У аннита I из жилы № 125 с увеличением железистости от 0.72 до 0.73 полосы в спектре также сдвинуты влево 184 → 183 см^{-1} , 678 → 670 см^{-1} (рис. 3, спектр 3). Высокожелезистый аннит II ($F_{\text{общ}}$ 0.97–0.98) имеет сильную полосу 177–184 см^{-1} и широкие слабые полосы в областях 531–539 см^{-1} , 631–636 см^{-1} (рис. 3, спектр 2). В КР спектрах аннита II с высоким содержанием железа (FeO 34.94–41.08 мас. %, $F_{\text{общ}}$ 0.99) проявлена широкая полоса 531 см^{-1} и решеточные колебания в области 120 см^{-1} .

Сильная полоса в КР спектре железистого сидерофиллита ($F_{\text{общ}}$ 0.93) 180 см^{-1} смещена в сторону более низких волновых чисел по сравнению с Ва-содержащим минералом ($F_{\text{общ}}$ 0.71), 194–195 см^{-1} (рис. 3, спектры 1, 6). Кроме этого, у железистого сидерофиллита проявилась слабая полоса в области 532 см^{-1} , у Ва-содержащего минерала – средняя полоса в области 642–644 см^{-1} . В КР спектре Ва-содержащего истонита ($F_{\text{общ}}$ 0.49) выражены средней интенсивности две широкие полосы 159 см^{-1} и 544 см^{-1} и слабой интенсивности – полосы 646 см^{-1} и 781 см^{-1} (рис. 3, спектр 5).

Таким образом, применение рамановской спектроскопии подтвердило зависимость смещения полос в КР спектрах темных слюд от величины общей железистости, установленную ранее (Wang et al., 2015).

Обсуждение результатов

Исследование кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов Ильменогорского миаскитового массива выявило различный состав темных слюд: аннит с более высоким содержанием железа развит в жиле № 125 ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.73), менее железистый аннит ($F_{\text{общ}}$ 0.52–0.63) и флогопит ($F_{\text{общ}}$ 0.32–0.50) – в жиле № 16. Предполагается, что состав слюды зависит от условий образования кальцит-нефелин-полевошпатового пегматита. В пегматитовой жиле № 125 породообразующий кальцит завершает процесс формирования пегматита, образуя кальцитовую зону в центральной части, здесь аннит имеет максимальную железистость и глиноземистость ($F_{\text{общ}}$ 0.70–0.73, X_{Al} 0.21). В копи № 16 линзы кальцита имеют резкие переходы с пегматитовой породой, что свидетельствует о наложенном характере кальцитообразования. В составе аннита из нефелин-полевошпатовой породы отмечаются вариации

содержания железа ($F_{\text{общ}}$ 0.52–0.63) и образование флогопита в кальцитовых линзах. Учитывая, что железистость слюды зависит от температуры образования и щелочности раствора (Левин, 1974; Недосекова и др., 2009), можно предположить, что в пегматитовой жиле копи № 16 щелочность среды минералообразования и температура изменялись во времени и были ниже, чем в копи № 125.

На графике зависимости глиноземистости от общей железистости в исследуемых слюдах (рис. 4) фигуративные точки отчетливо разделяются на три области: I – первичная слюда аннит-флогопитового ряда, II – поздняя слюда аннит-сидерофиллитового ряда и III – поздняя слюда сидерофиллит-истонитового ряда. В ряду аннит-флогопит с уменьшением железистости общая глиноземистость (X_{Al} 0.20 → 0.18–0.19) и Al^{IV} уменьшается, а в ряду сидерофиллит-истонит, наоборот, с уменьшением железистости глиноземистость повышается. Слюды, образовавшиеся при поздних процессах, характеризуются

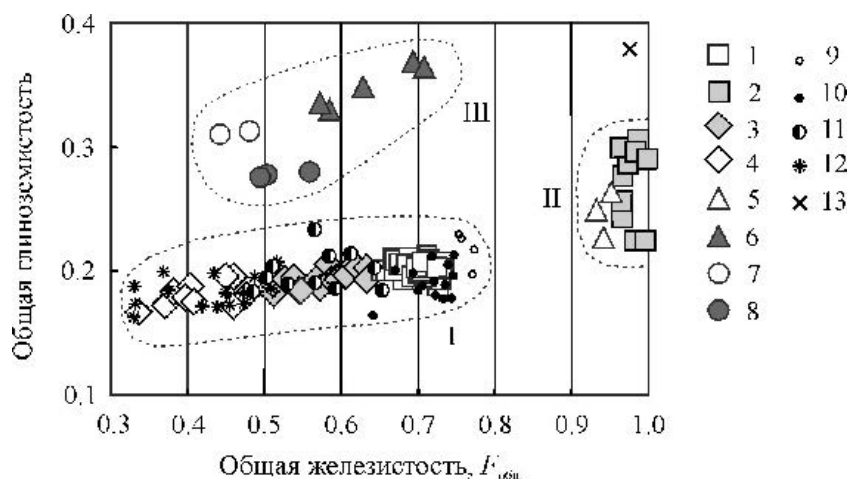


Рис. 4. Зависимость общей глиноземистости от общей железистости в темных слюдах.

1, 2 – слюды из копи № 125: 1 – аннит I, 2 – аннит II; 3, 4 – слюды из копи № 16: 3 – аннит, 4 – флогопит; 5 – сидерофиллит; 6 – Ba-содержащий сидерофиллит; 7 – истонит; 8 – Ba-содержащий истонит; 9 – аннит из карбоната Вишневогорского миаскитового массива, рудная зона № 147; 10 – аннит из сиенитов, миаскитов и миаскитовых пегматитов ильмено-вишневогорского карбонатит-миаскитового комплекса (Левин, 1974; Левин, Кутепова, 1974); 11 – слюда аннит-флогопитового ряда из карбонатитов I стадии Центральной щелочной полосы комплекса; 12 – флогопит из меланократовых карбонатно-силикатных пород Центральной щелочной полосы комплекса; 13 – сидерофиллит из корундового миаскитового пегматита (Рассомахин и др., 2020); I, II, III области, объяснение см. в тексте; 9, 11, 12 – материалы В.Я. Левина и др. (1997).

Fig. 4. Correlation between total Al# and Fe# content in dark micas.

1, 2 – micas from mine no. 125: 1 – annite I, 2 – annite II; 3, 4 – micas from mine no. 16: 3 – annite, 4 – phlogopite; 5 – siderophyllite; 6 – Ba-bearing siderophyllite; 7 – eastonite; 8 – Ba-bearing eastonite; 9 – annite from carbonate of the Vishnegogorsky miaskite block, ore zone no. 147; 10 – annite from syenite, miaskite and miaskitic pegmatite of the Ilmeny-Vishnegogorsky carbonatite-miaskite complex (Levin, 1974; Levin, Kutepova, 1974); 11 – annite-phlogopite mica from carbonatite I of the Central alkaline band of the complex; 12 – phlogopite from melanocratic carbonate-silicate rocks of the Central alkaline band of the complex; 13 – siderophyllite from corundum miaskitic pegmatite (Rassomakhin et al., 2020); I, II, III areas, see text for explanation; 9, 11, 12 – materials of (Levin et al., 1997).

наибольшей железистостью – железистый сидерофиллит ($F_{\text{общ}}$ 0.93–0.94), аннит II ($F_{\text{общ}}$ 0.97–1.00), и глиноземистостью – истонит (Al^{IV} 1.54–1.60, Al^{VI} 0.61–0.63 к.а.ф.), барийсодержащий сидерофиллит (Al^{IV} 1.65–1.92, Al^{VI} 0.66–0.71 к.а.ф.).

Сравнительный анализ изученных слюд и темных слюд, известных в ильмено-вишневогорском комплексе, показал, что по железистости и глиноземистости аннит I из копи № 125 сопоставим с таковым из нефелиновых сиенитов и их пегматитов (рис. 4). Слюда аннит-флогопитового ряда в пегматите копи № 16 по составу близка к слюде из пород Центральной щелочной полосы – биотитовых карбонатитов I брекчиевидных и меланократовых карбонато-силикатных пород (Левин и др., 1997, рис. 4).

Заключение

В результате исследований установлено, что состав слюды аннит-флогопитового ряда в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах Ильменогорского массива зависит от условий образования пегматита. В нефелин-полевошпатовом пегматите с породообразующим кальцитом (коп № 125) развит аннит с более высоким содержанием железа ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.73), тогда как в пегматите с поздним наложенным кальцитом (коп № 16) – аннит с низкой железистостью 0.52–0.63 и флогопит ($F_{\text{общ}}$ 0.32–0.50). Железистость и глиноземистость слюды в кальцитовой зоне пегматита увеличиваются в копи № 125 и уменьшаются в копи № 16, где вместо аннита образовался флогопит. Выявленные типохимические особенности аннит-флогопита и разный механизм образования кальцитовой зоны в нефелин-полевошпатовой пегматитовой жиле могут быть использованы в дальнейшем для изучения щелочных пегматитов в Ильменогорском миаскиновом массиве.

Слюда сидерофиллит-истонитового ряда как поздний минерал установлена в трещинах и полостях ильменитового агрегата и нефелинового пегматита в ассоциации с минералами группы пироклора, бадделейтом, кальцитом, флюоритом, магнетитом и Nb-содержащим рутилом. В составе слюды выявлена обратная зависимость между показателями общей железистости и глиноземистости. Впервые для ильмено-вишневогорского комплекса определены железистый сидерофиллит, истонит и их бариевые разновидности.

Литература

- Белковская Я.А., Белковский А.И.** (2001) Типохимизм и эволюция состава биотит-аннитов щелочных пород Уфалейского и Ильмено-Вишневогорского метаморфических блоков (Средний и Южный Урал). *Уральский минералогический сборник № 11*, 226–233.
- Белогуб Е.В., Рассомахин М.А., Попов В.А.** (2016) Слюды из пегматитов Ильменского заповедника. *Минералогия*, 1, 9–23.
- Кобяшев Ю.С., Никандров С.Н., Вализер П.М.** (2000) Минералы Ильменских гор. Миасс, ИГЗ УрО РАН, 118 с.
- Левин В.Я.** (1974) Щелочная провинция Ильменских-Вишневых гор (формация нефелиновых сиенитов Урала). М., Наука, 223 с.
- Левин В.Я., Кутепова Л.А.** (1974) Глиноземистость биотитов щелочных пород как показатель условий их формирования. *Ежегодник–1973*. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 131–135.
- Левин В.Я., Роненсон Б.М., Левина И.А.** (1978) Карбонатиты щелочной провинции Ильменских-Вишневых гор на Урале. *Доклады АН СССР*, 240(4), 930–933.
- Левин В.Я., Роненсон Б.М., Самков В.С., Левина И.А., Сергеев Н.С., Киселев А.П.** (1997) Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург, Уралгеолком, 272 с.
- Ленных В.И., Вализер П.М.** (2006) К геологической схеме ильменогорского комплекса. *Геология и минералогия ильменогорского комплекса: ситуация и проблемы*. Миасс, ИГЗ УрО РАН, 20–27.
- Макагонов Е.П., Миронов А.Б.** (2005) Биотиты из биотитовых миаскинов глубоких горизонтов Ильменогорского миаскинового массива. *Уральский минералогический сборник № 13*, 34–42.
- Недосекова И.Л., Владыкин Н.В., Прибавкин С.В., Баянова Т.Б.** (2009) Ильмено-вишневогорский миаскит-карбонатитовый комплекс: происхождение, рудоносность, источники вещества (Урал, Россия). *Геология рудных месторождений*, 51(2), 157–181.
- Перчук Л.Л.** (1970) Равновесия породообразующих минералов. М., Наука, 392 с.
- Попов В.А., Попова В.И.** (2006) Минералогия пегматитов Ильменских гор. *Минералогический Альманах*, 9, 151 с.
- Постоева Н.Г.** (1949) Группа слюд / Минералы Ильменского заповедника. Под ред. А.Н. Заварицкого. М.–Л., АН СССР, 216–235.
- Рассомахин М.А., Сорокина Е.С., Сомсикова А.В.** (2020) Минералого-геохимические особенности корундового миаскит-пегматита копи № 210 (Ильменские горы, Южный Урал): предварительные результаты. *Минералогия*, 6(2), 38–54.
- Чердниченко С.В.** (2020) Минеральные ассоциации поздних процессов в кальцит-нефелин-полевошпатовом пегматите (Ильменогорский миаскиновый массив). *Вестник геонаук*, 304(4), 21–25.

Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. (2015)

Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*, **46**(10), 829–845.

References

Belkovskaya Ya.A., Belkovsky A.I. (2001) [Chemistry and compositional evolution of biotite-annite in alkaline rocks of the Ufaley and Ilmeno-Vishnegorsky metamorphic blocks (Central and South Urals)]. *Ural'skiy mineralogicheskiy sbornik № 11 [Ural Mineralogical Collection no. 11]*, 226–233. (in Russian)

Belogub E.V., Rassomakhin M.A., Popov V.A. (2016) [Micas from pegmatites of the Ilmeny Reserve]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **1**, 9–23. (in Russian)

Cherednichenko S.V. (2020) [Mineral assemblages of late processes in calcite-nepheline-feldspar pegmatite (Ilmenogorsky miaskite block)]. *Vestnik geonauk [Bulletin of Geosciences]*, **304**(4), 21–25. (in Russian)

Kobyashev Yu.S., Nikandrov S.N., Valizer P.M. (2000) [Minerals of the Ilmeny Mountains]. Miass, IGZ UrO RAN, 118 p. (in Russian)

Lennykh V.I., Valizer P. M. (2006) [About geological scheme of the Ilmenogorsky complex]. *Geologiya i mineralogiya il'menogorskogo kompleksa: situatsiya i problemy [Geology and Mineralogy of the Ilmenogorsky Complex: Situation and Problems]*. Miass, IGZ UrO RAN, 20–27. (in Russian)

Levin V.Ya. (1974) [Alkaline province of the Ilmeny–Vishnevy Mountains: a complex of the Urals nepheline syenites]. Moscow, Nauka, 223 p. (in Russian)

Levin V.Ya., Kutepova L.A. (1974) [Al content of biotites of alkaline rocks as an indicator of their formation conditions]. *Ezhegodnik-1973. Trudy IGG UrO AN SSSR [Yearbook-1973. Proceedings of the Institute of Geology and Geochemistry UB AN SSSR]*, Yekaterinburg, IGG UrO AN SSSR, 131–135. (in Russian)

Levin V.Ya., Ronenson B.M., Levina I.A. (1978) [Carbonatites of an alkaline province of the Ilmeny-Vishnevy Mountains in the Urals]. *Doklady AN SSSR [Doklady of Sciences of the USSR]*, **240**(4), 930–933. (in Russian)

Levin V.Ya., Ronenson B.M., Samkov V.S., Levina I.A., Sergeev N.S., Kiselev A.P. (1997) [Alkaline-carbonatite complexes of the Urals]. Yekaterinburg, Uralgeolkom, 272 p. (in Russian)

Makagonov E.P., Mironov A.B. (2005) [Biotites from biotite miaskites of deep horizons of the Ilmenogorsky miaskite block]. *Ural'skiy mineralogicheskiy sbornik № 13 [Ural Mineralogical Collection no. 13]*, 34–42. (in Russian)

Nedosekova I.L., Vladyskin N.V., Pribavkin S.V., Bayanova T.B. (2009) Ilmensky-Vishnevogorsky miaskite-carbonatite complex, the Urals, Russia: origin, ore resource potential, and sources. *Geology of Ore Deposits*. **51**(2), 157–181.

Perchuk L.L. (1970) [Equilibria of rock-forming minerals]. Moscow, Nauka, 392 p. (in Russian)

Popov V.A., Popova V.I. (2006) [Mineralogy of pegmatites of the Ilmeny Mountains]. *Mineralogicheskiy Al'manakh [Mineralogical Almanac]*, **9**, 151 p.

Postoeva N.G. (1949) [Mica group] In: *Mineraly Il'menskogo zapovednika [Minerals of the Ilmensky Reserve]*. Ed. by A.N. Zavaritsky. Moscow–Leningrad, AN SSSR, 216–235. (in Russian)

Rassomahin M.A., Sorokina E.S., Somsikova A.V. (2020) [Mineralogical and geochemical features of corundum miaskite-pegmatite of mine n.o. 210 (Ilmeny Mountains, Southern Urals): preliminary results]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **6**(2), 38–54. (in Russian)

Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. (2015) Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*, **46**(10), 829–845.