

Химизъм на флогопити от нечисти мрамори и десилицирани пегматити в кристалина на Южна България

Васил Арnaudов, Румяна Арnaudова

Arnaudov, V., R. Arnaudova. 2000. Chemistry of phlogopites in impure marbles and desilicated pegmatites from South Bulgaria metamorphic complexes. – *Geochem., Mineral. and Petrol.*, **37**, 77-85.

Abstract. Investigated phlogopites (54 EPMA) from impure marbles and desilicated pegmatites crosscutting metaultrabasites in metamorphic complexes of South Bulgaria form two fields on the diagram Al - Fe(tot) - Mg: 1 - Fe-poor phlogopites in marbles with Fe 0.00-0.13 apfu, Mg 2.22-2.44 apfu, Al 1.03-1.41 apfu, and 2 - Fe-rich phlogopites in marbles and desilicated pegmatites with Fe 0.28-0.70 apfu, Mg 1.75-2.49 apfu, Al - 1.21-1.80 apfu. The variations of Fe content in the phlogopites from marbles are higher than those from desilicated pegmatites. The content of main components Si, Al, Mg, Fe as well as Ti, Cr and V in the phlogopites from marbles depends mainly on their concentration in the primary sediments, i.e. from the presence of different silicate and oxide minerals in different parts of the carbonate outcrops. The variations of the same elements in phlogopites from desilicated pegmatites, that are products of interaction between pegmatites and ultramaphic rocks, are relatively lower.

Keywords: phlogopite, desilicated pegmatites, marbles

Adress: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; E-mail: arnaudov@geology.bas.bg

Ключови думи: флогопит, десилицирани пегматити, мрамори

Адрес: Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София

Увод

Във връзка със сравнителни изследвания на минерали, кристализирали при взаимодействието на крайни по химизъм (киселинност-основност) минералообразуващи системи, е анализиран химичният състав на флогопити от десилицирани пегматити, които залягат в метaulтрабазити и на метаморфогенни флогопити от нечисти мрамори в кристалина на Южна България.

Находища и минерални асоциации на флогопити в мрамори

Флогопитсъдържащи нечисти мрамори присъстват на много места в горните, пъстри по състав, нива на Родопския

високометаморфен комплекс. Изследвани са образци от няколко разкрития на мрамори с флогопит: Седемте езера и Урдини езера в Северозападна Рила, р. Малка Въча и кариера Бялата скала при язовир Въча в Централни Родопи, и при с. Камилски дол в Източни Родопи.

Седемте езера. Отделни люспи, или лещовидни струпвания от бледобежов флогопит (NN 1-3, табл.1), се наблюдават предимно по шистозността на калцитови мрамори с променливо съдържание на доломит, които прослойват кварцсъдържащи амфиболити и биотитови гнайси при езерата Бъбрека и Близнака. В

асоциацията на флогопита присъстват обикновено титанит, апатит ± тремолит. В участъци, където мраморите се редуват с тънки (2-3 см) прослойки от амфиболити, се среща и кафяв флогопит (NN 4, 5 табл. 1) заедно с актинолит, диопсид, епидот, скаполит, титанит, апатит.

Урдини езера. Източно от връх Дамга е описана лещовидна прослойка от калцифири, по същество нечисти доломит-съдържащи мрамори, в които отделни люспи или натрупани от характерно оцветен в сиво-виолетово флогопит (NN 6, 7, табл. 1), а на места и бледобежов флогопит (NN 8-10, табл. 1), се редуват през 2-3 см с фини до 2 mm ивици от форстерит и шпинел. Наблюдават се следните по-характерни асо-

циации: флогопит - форстерит - шпинел ± титанит ± тремолит ± гикилит; флогопит - диопсид - скаполит; флогопит - скаполит - плагиоклаз - кварц. На различни места в калцифирите са установени още периклаз, брусит, хиперстен, хейстингсит, титанит, апатит, гранат, циркон (Арnaudов, Петрусенко, 1999).

Река Малка Въча. В среднозърнести (1-3 mm) мрамори, бежов флогопит (NN 11, 12, табл. 1), асоциира предимно с тремолит, титанит, кварц, по-рядко с паргасит и диопсид.

Карьера Бялата скала. Дребно-люспести (4-5 mm²), безцветни до бледобежови флогопитови индивиди (N 13, табл.1), се срещат предимно само-

Таблица 1. Представителни микросондови анализи на флогопити в мрамори (тегл.%) и кристалохимични формули при O = 11

Table 1. Representative microprobe analyses of phlogopites from marbles (wt.%) and crystallochemical formulas based on O = 11

Sample	15-11	15-5a	15-5	15-12	15-4	2441				
Anal.(n)	1	2	3	4	5	6	7(2)	8	9	10
SiO ₂	42,34	43,27	42,73	40,59	39,94	39,60	38,55	39,81	39,48	39,52
TiO ₂	0,19	0,16	0,22	0,41	0,29	1,45	1,57	0,86	0,72	0,83
Al ₂ O ₃	13,93	12,97	12,58	14,37	15,07	15,81	15,98	15,67	15,94	15,53
Cr ₂ O ₃	-	0,02	0,15	0,05	-	0,09	0,03	-	-	-
V ₂ O ₃	-	0,04	-	0,02	0,03	0,01	0,03	-	-	-
FeO	0,81	1,03	1,00	4,72	6,84	0,85	1,13	0,80	0,82	0,72
MnO	-	0,04	-	0,04	0,07	-	0,08	-	-	0,09
MgO	28,43	27,63	28,26	23,17	21,40	26,88	28,30	27,07	27,80	28,88
CaO	-	-	-	-	-	-	-	0,14	0,16	0,04
BaO	0,32	-	-	0,03	0,17	0,26	-	-	-	0,06
Na ₂ O	1,24	0,99	0,71	0,25	0,58	0,83	0,65	1,03	1,20	0,63
K ₂ O	9,18	10,11	10,25	10,23	10,40	10,64	10,01	9,71	9,62	9,73
Σ	96,44	96,26	95,90	93,88	94,79	96,42	96,30	95,09	95,74	96,03
Si	2,91	2,99	2,97	2,93	2,89	2,76	2,68	2,79	2,75	2,75
^{IV} Al	1,09	1,01	1,03	1,07	1,11	1,24	1,32	1,21	1,25	1,25
^{VI} Al	0,04	0,04	-	0,15	0,18	0,06	-	0,08	0,06	0,02
Ti	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,08	0,08	0,05	0,04	0,04
Cr	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,05	0,06	0,06	0,28	0,41	0,05	0,07	0,05	0,05	0,04
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Mg	2,92	2,84	2,93	2,49	2,31	2,79	2,94	2,83	2,89	2,99
Ca	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-
Ba	0,01	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-
Na	0,17	0,13	0,10	0,03	0,08	0,11	0,09	0,14	0,16	0,08
K	0,81	0,89	0,91	0,94	0,96	0,95	0,89	0,87	0,86	0,86

стоятелно, но също и с ванадиев паргасит, ванадийсъдържащ еденит, графит, мусковит, апатит, цоизит ± шпинел, в доломит-съдържащи мрамори. Кафяв, едролюспест (0,5-0,7 cm²) флогопит (NN 14-18, табл. 1), е наблюдаван около метамор-фогенни лещи, изградени предимно от диопсид, скаполит, плагиоклаз, титанит, графит, ванадий-съдържащ актинолит, кварц ± сулфиди. В акцесорния състав на мраморите участват още форстерит, гранат, циркон, рутил, анатаз, хематит и др. (Арnaudов и др., 1998).

Село Камилски дол. Флогопитът се среща в редуващи се през няколко сантиметра, тънки до 3-4 mm, ивици с твърде сходен минерален състав. Бежов до блеодокафяв флогопит (N 19, табл. 1) участва в следните по-характерни асоциации: флогопит - кварц - хромсъдържащ мусковит

- цоизит - титанит - рутил; флогопит - кварц - хромсъдържащ мусковит - титанит - хлорит ± пирит; флогопит - кварц - хромсъдържащ мусковит - титанит - графит ± пирит. Тъмнокафяв флогопит (N 20, табл. 1) кристализира най-често с амфибол, диопсид, графит, рутил, хематит и пирит (Арnaudов и др., 1999).

Находища и минерални асоциации на флогопити в десилицирани пегматити

Изследвани са флогопити от десилицирани пегматити, пресичащи метаултрабазити в предимно пъстри по състав нива на метаморфните комплекси в Рила (Седемте езера и Урдини езера), Централни Родопи

Таблица 1. продължение

Table 1. Continued

Sample	128		148						2134	
Anal.(n)	11	12(2)	13(2)	14	15	16(2)	17	18	19	20
SiO ₂	41,78	40,69	42,58	41,07	41,93	41,52	43,32	42,45	42,70	39,55
TiO ₂	0,61	0,70	0,43	1,01	1,29	1,15	0,78	0,62	1,17	1,24
Al ₂ O ₃	16,50	17,17	14,23	15,38	15,48	15,39	15,00	15,33	17,59	20,55
Cr ₂ O ₃	-	-	0,04	0,09	0,07	0,05	0,02	0,02	0,44	0,07
V ₂ O ₃	0,02	-	-	0,14	-	0,12	0,13	0,20	-	-
FeO	1,12	1,24	0,06	10,35	10,29	11,92	5,34	2,28	0,97	9,38
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-
MgO	25,55	25,72	27,05	19,14	19,80	18,11	23,37	24,79	24,11	16,77
CaO	0,08	-	0,11	0,10	0,48	0,11	0,03	0,05	0,14	0,13
BaO	-	-	-	0,28	0,08	0,30	0,12	0,33	-	-
Na ₂ O	1,08	1,00	0,72	0,75	0,65	-	-	-	0,50	0,57
K ₂ O	9,12	8,81	9,82	9,50	8,92	10,10	9,80	9,69	9,49	10,06
Σ	95,86	95,33	95,04	97,81	98,81	98,77	97,91	95,76	97,14	98,32
Si	2,88	2,82	2,96	2,91	2,91	2,93	2,98	2,95	2,90	2,77
^{IV} Al	1,12	1,18	1,04	1,09	1,09	1,07	1,02	1,05	1,10	1,23
^{VI} Al	0,22	0,22	0,12	0,19	0,18	0,21	0,19	0,20	0,31	0,46
Ti	0,03	0,04	0,02	0,05	0,07	0,06	0,04	0,03	0,06	0,07
Cr	-	-	-	0,01	-	-	-	-	0,02	-
V	-	-	-	0,01	-	0,01	0,01	0,01	-	-
Fe	0,06	0,07	-	0,61	0,60	0,70	0,31	0,13	0,05	0,55
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	2,62	2,66	2,80	2,02	2,05	1,91	2,39	2,57	2,44	1,75
Ca	0,01	-	0,01	0,01	0,04	0,01	-	0,01	-	-
Ba	-	-	-	0,01	-	0,01	-	0,01	-	-
Na	0,14	0,13	0,10	0,10	0,09	-	-	-	0,07	0,08
K	0,80	0,78	0,87	0,86	0,79	0,91	0,86	0,86	0,82	0,90

(с. Дорково), Източни Родопи (с. Яковица), Огражден (Кресненски пролом), а също и във високометаморфния комплекс на Ихтиманското Средногорие (кариера Стипон). Десилицираните пегматити имат зонален строеж. Флогопитът се среща най-често в следните зони: плагиоклазова, флогопит-плагиоклазова, флогопитова и флогопит-амфиболова (Петрусенко и др., 1966; Арнаудов, 1976; Арнаудов, Фъкев, 1978; Петрусенко, Арнаудов, 1996).

Седемте езера. Маслинозелен до зелено-кафяв флогопит (NN 23, 25, табл. 2) се наблюдава в плагиоклаз-флогопитови (флогопит - плагиоклаз - мусковит - кварц - апатит), флогопитови (флогопит - апатит ± плагиоклаз) и флогопит-амфиболови (амфибол - флогопит - апатит) зони на десилицирани пегматитови жили. Кафеникав до зелено-кафяв флогопит (NN 24, 26, табл. 2) се среща в цоизит-плагиоклазови жили, където асоциира със зелен хромсъдържащ мусковит, клиноцоизит, зеолити и др.

Урдини езера. В т. н. Смарагдов пегматит (Петрусенко и др., 1966; Арнаудов, 1976), сиво-зелен до зелено-кафяв флогопит (N 21, табл. 2) образува самостоятелна зона между флогопит-плагиоклазовата и флогопит-амфиболовата зона. Освен със скалообразуващите минерали, флогопитът асоциира още с апатит, титанит, берил, хризоберил, хромсъдържащ мусковит, берилий-съдържащ маргарит, циркон, рутил, бисмутинит и др. Във флогопитовата зона е намерен и самороден алуминий. В аналогични по състав десилицирани пегматити по южния склон на Зелени рид, маслинозелен флогопит (N 22, табл. 2) асоциира с плагиоклаз, магнезиев амфибол, актинолит, апатит, ортит, магнетит и др.

Село Дорково. В кариера, разкриваща силно променени и изветрели (талк, опал, магнезит) метаултрабазити в местността Селце, се наблюдават реликти от десилицирани пегматитови жили, в които зелено-кафяв (N 28, табл. 2) до кафяв (N 29, табл. 2) флогопит и кафяв вермикулит, асоциират с плагиоклаз, кварц ± актинолит.

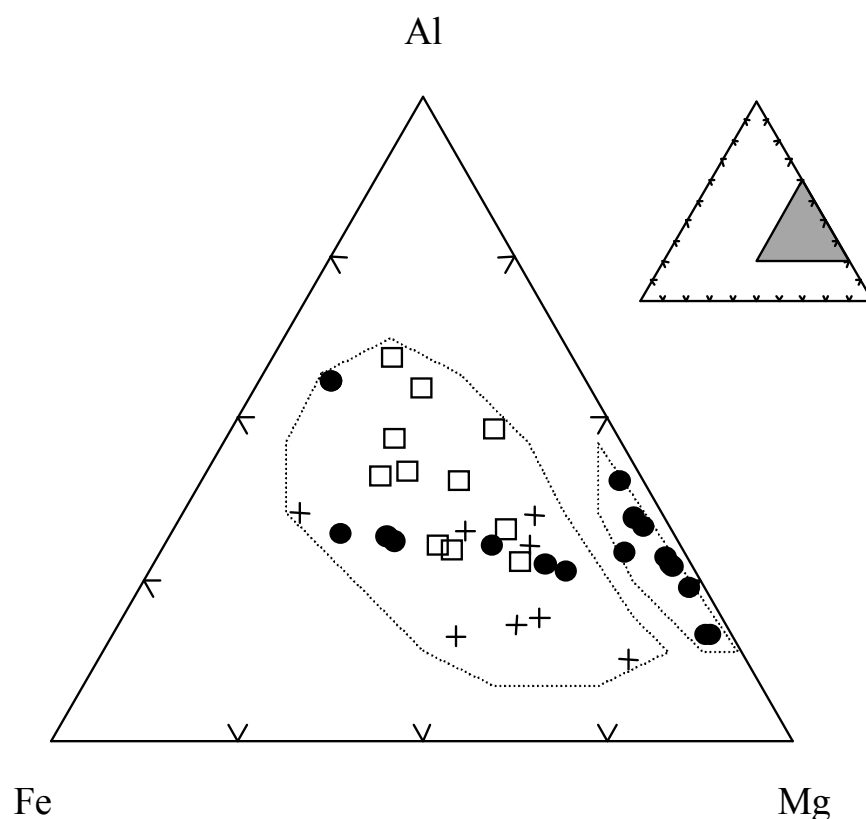
Село Яковица. Във флогопитовата (флогопит-вермикулитова) зона на десилицирани пегматитови жили, пресичащи Яковишкия ултрабазичен масив в Източни Родопи, червено-кафяв калциев флогопит (N 30, Табл. 2) асоциира обикновено с апатит, циркон, титанит, магнетит, кварц, амфибол. В шлихови проби са установени още гранат, монацит, ксенотим, ортит, уранинит, шпинел (Арнаудов, Фъкев, 1978).

Кресненски пролом. На левия бряг на р. Струма, близо до ж. п. спирка П. Яворов, зонален десилициран пегматит пресича оталкозени серпентинити (Николов, 1935) Тъмномаслинозелен флогопит (N 27, табл. 2) образува мономинерална зона около осевата, плагиоклазова, зона на жилата. В акцесорната минерална асоциация са установени титанит, апатит, циркон, магнетит и др.

Кариера Стипон. Непроменен червено-кафяв до кафяв флогопит (N 31, табл. 2) се наблюдава рядко във вътрешните части на вермикулит - плагиоклазови лещи, фрагменти от тектонизирани десилицирани пегматитови жили в метаултрабазитово тяло сред биотитови гнайси. Флогопитът асоциира с плагиоклаз, дравит рядко с корунд и клиноцоизит (Петрусенко, Арнаудов, 1996).

Химизъм на флогопитите

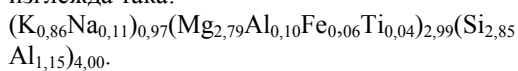
Анализите на флогопитите (54 броя), са направени с микронализатор JEOL Superprobe-733 (аналитик Ц. Илиев). Съпоставянето на аналитичните данни очертава някои основни тенденции в изменението на химизма на флогопитите. Фигуративните точки на 31 представителни анализа (табл. 1, 2) върху триъгълната диаграма Al-Fe-Mg (фиг. 1), се обособяват в две полета. В едното поле попадат само флогопити от мрамори. Те се характеризират с ниски съдържания на Fe (0,00-0,13 ф.е.; f 0,00-0,05, средно 0,02) и високи съдържания на Mg (2,22-2,44 ф.е.; mg 0,95-1,00, средно 0,98).



Фиг. 1. Al - Fe(tot) - Mg диаграма (в молекулярни отношения) за флогопити от мрамори и десилицирани пегматити: точки - флогопити от мрамори; квадратчета - флогопити от десилицирани пегматити от България; кръстчета - флогопити от десилицирани пегматити от Урал, Египет, Ю. Африка (Власов, Кутукова, 1960) и Чехословакия (Černý, 1972; Černý, Černa, 1999)

Fig. 1. Al - Fe(tot) - Mg diagram (in molecular proportions) for phlogopites from marbles and desilicated pegmatites: circles - phlogopites from marbles; squares - phlogopites from desilicated pegmatites from Bulgaria; crosses - phlogopites from desilicated pegmatites from Ural, Egypt, S. Africa (Vlasov, Kutukova, 1960) and Czechoslovakia (Černý, 1972; Černý, Černa, 1999)

Съдържанието на Al (1,03-1,41 ф.е.) е сравнително ниско. Усредненият състав на флогопитите от това поле (13 анализа) изглежда така:



Второто поле се оформя от фигуративните точки на флогопитите в десилицираните пегматити, както и на някои флогопити от мрамори. Последните, сравнени с флогопитите от първото поле, се

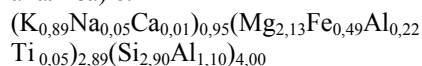
отличават с много по-високи съдържания на Fe (0,28-0,70 ф.е.; $\bar{x}$ 0,10-0,27, средно 0,19) и с по-ниски съдържания на Mg (1,75-2,49 ф.е.; $\bar{x}$ 0,73-0,90, средно 0,82) Съдържанието на Al (1,21-1,69 ф.е.) в тези флогопити от мрамори е относително по-високо от съдържанието му във флогопитите от първото поле, но е по-ниско отколкото във флогопитите в десилицираните пегматити. Средният състав на високожелезните флогопити в мрамори (7

Таблица 2. Представителни микросондови анализи на флогопити от десилицирани пегматити (тегл.%) и кристалохимични формули при $O = 11$

Table 2. Representative microprobe analyses of phlogopites from desilicated pegmatites (wt.%) and crystallochemical formulas based on $O = 11$

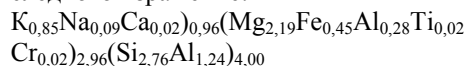
Sample	165	122	118	2150	7-2	1-14	Kr-09	52-15	2487	3	2451
Anal.(n)	21	22	23	24(2)	25	26	27(2)	28(2)	29(3)	30	31(6)
SiO ₂	40,07	37,98	42,05	38,10	40,18	37,28	34,72	36,42	36,96	40,38	37,55
TiO ₂	0,32	0,35	0,08	0,37	-	0,28	0,38	0,02	1,14	0,08	0,64
Al ₂ O ₃	15,47	16,95	14,81	21,57	17,52	17,12	15,98	20,70	20,29	15,86	20,77
Cr ₂ O ₃	-	-	0,96	0,24	0,32	1,59	0,12	0,06	0,04	-	0,06
V ₂ O ₃	-	-	0,06	0,04	0,03	-	-	-	-	-	-
FeO	8,55	9,35	6,15	6,73	8,45	6,72	9,20	4,90	8,98	6,11	6,41
MnO	0,34	0,49	0,29	0,18	0,01	0,16	0,03	0,10	0,10	0,18	-
MgO	21,32	18,28	22,50	18,11	19,05	20,05	21,51	22,54	20,28	21,90	19,16
CaO	0,28	0,61	-	0,03	-	0,11	-	-	-	1,66	-
BaO	-	-	-	0,17	0,61	0,20	-	0,18	0,02	-	0,73
Na ₂ O	0,45	0,26	1,11	0,56	0,44	0,86	0,32	0,99	0,98	0,25	0,66
K ₂ O	10,83	10,82	8,99	10,32	9,64	9,40	8,40	7,95	7,64	9,56	8,92
Σ	97,63	95,09	97,00	96,42	96,25	93,77	90,66	93,86	96,43	95,98	94,90
Si	2,85	2,79	2,94	2,70	2,87	2,74	2,65	2,61	2,62	2,87	2,69
^{IV} Al	1,15	1,21	1,06	1,30	1,13	1,26	1,35	1,39	1,38	1,13	1,31
^{VI} Al	0,14	0,26	0,16	0,50	0,34	0,22	0,09	0,36	0,31	0,20	0,45
Ti	0,02	0,02	-	0,02	-	0,02	0,02	-	0,06	-	0,03
Cr	-	-	0,05	0,01	0,02	0,10	0,01	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,51	0,57	0,36	0,40	0,50	0,41	0,59	0,29	0,53	0,36	0,38
Mn	0,02	0,03	0,02	0,01	-	0,01	-	0,01	0,01	0,01	-
Mg	2,26	2,00	2,34	1,91	2,03	2,20	2,45	2,41	2,14	2,32	2,05
Ca	0,02	0,05	-	-	-	0,01	-	-	-	0,13	-
Ba	-	-	-	-	0,02	0,01	-	0,01	-	-	0,02
Na	0,06	0,04	0,15	0,08	0,06	0,12	0,05	0,14	0,13	0,03	0,09
K	0,98	1,01	0,80	0,93	0,88	0,88	0,82	0,73	0,69	0,87	0,82

анализа) е:



Флогопитите в десилицираните пегматити имат съизмерими съдържания на Fe (0,29-0,50 ф.е.; f 0,13-0,22, средно 0,17) и на Mg (1,77-2,49 ф.е.; mg 0,78-0,90, средно 0,82), с високожелезните флогопити в мрамори, но относително по-високи съдържания на Al (1,22 -1,80 ф.е.); съдържанието на Al₂O₃ (повишено участие на истонитова молекула) в някои флогопити от Равни чал (Седемте езера), Селце и Стипон, надхвърля 20% (табл. 2), което не е обичайно за описаните в литературата флогопити. Обобщената формула на флогопитите в

десилицираните пегматити (11 анализа) има следното изражение:



Трите групи флогопити, съответно с ниско и високо съдържание на Fe в мрамори, и тези в десилицираните пегматити, не се различават съществено по съдържанията на K, Na, Ca и Ba. Очертава се само слаба тенденция към повишаване съдържанието на Ca в някои богати на Fe флогопити. С най-висока концентрация на CaO 1,60% се отличава флогопитът от десилициран пегматит при с. Яковица (N 30, табл. 2), който може да се нарече калциев флогопит. Близки до тази стойност съдър-

жания на CaO са установени само в някои магматични биотити (Deer et al., 1992).

Няма големи различия между трите групи флогопити и в съдържанията на елементите-следи Ti, Cr и V.

Титан е установен в 52 от анализирани 54 флогопита. Съдържанието на TiO₂ варира от 0,05 до 1,57%. Сравнително по-високо е във флогопитите от мраморите (0,16-1,57%, средно 0,86%), докато във флогопитите от десилицираните пегматити е по-ниско (0,05-1,52%, средно 0,49%). В последните се наблюдава слабо изразена положителна корелация между съдържанията на Ti и Fe.

Хромът присъства в 37 проби и има ниски съдържания. В 20 флогопита съдържанието на Cr₂O₃ е по-ниско от 0,1%. В останалите варира между 0,11 и 0,96%. Сравнително най-високи са съдържанията на Cr в някои флогопити от десилицирани пегматити. Максимална стойност на Cr₂O₃ 1,59% е измерена в хромов флогопит (N 26, табл. 2), намерен в десилицирана пегматитова жила при ез. Трилистника от Седемте езера.

Ванадий е открит в 16 флогопитови проби. Съдържанието на V₂O₅ е между 0,01% и 0,20%. Най-често ванадият присъства във високожелезистите флогопити от мраморите.

Обсъждане

Сравнението на аналитичните данни очертава някои тенденции в изменението на химичния състав на флогопитите в мраморите и в десилицираните пегматити. Нискожелезните флогопити, чиито фигура-тивни точки на триъгълната диаграма Al-Fe-Mg оформят тясно, удължено поле в близост до линията Al-Mg, кристализират в среда бедна на Fe и богата на Mg. Това са предимно безцветни до слабо оцветени, бежови до бледокафяви, или сивовиолетови слюди, в чиито асоциации рядко присъстват Fe-съдържащи силикати. Най-често се наблюдават някои от следните минерали - доломит, титанит, рутил, апатит,

форстерит, Са-амфиболи, мусковит, цоизит, графит, шпинел.

Високожелезните флогопити в мрамори, отличаващи се с преобладаващо зелено-кафяви до тъмнокафяви цветове, се наблюдават в прослойки (NN 4, 5, 20, табл. 1), или в отделни силикатни лещи (NN 13-15, табл. 1), в които асоциират обикновено с някои от следните минерали: диопсид, хлорит, амфибол, епидот, кварц, плагиоклаз, скаполит, титанит, рутил, хематит, пирит, пиротин. Очевидно те са кристализирали в среда по-богата на Fe, по-силно замърсена със силикатни и окисни Fe-съдържащи минерали, отколкото субстрата, от който са образувани нискожелезните флогопити. Зависимостта на химичните състави на флогопитите от първичния състав на утайките, от които са формирани, се подчертава от наличието (с. Камилски дол) на редуващи се тънки ивици съдържащи нискожелезен флогопит, зелен хром-съдържащ мусковит, кварц, апатит, титанит, рутил, с ивици, в които високожелезен флогопит асоциира със зелен амфибол, титанит, рутил, епидот, хлорит, хематит, пирит.

Съдържанието на елементите-следи във флогопитите от мраморите зависи също от концентрацията им в първичния карбонатен субстрат, от който те постъпват в метаморфогенните минерализации. Относително високите съдържания на Ti в ниско-и високожелезните флогопити при с. Камилски дол, съответно 1,20% и 1,26% TiO₂, корелират с повишени съдържания на титанит и рутил в минералните им асоциации. Повишените стойности на TiO₂, средно 1,02% в сиво-виолетовия флогопит от калцифирите при Урдини езера, могат да се обяснят също с повишено съдържание на Ti в първичните карбонати. Характерни за минералната асоциация на флогопита в калцифирите са титанитът, рутилът и гикилитът. Средното съдържание на TiO₂ в нискожелезните флогопити от Седемте езера, р. Малка Въча и кариера Бялата скала е доста по-ниско, съответно 0,18, 0,54 и 0,52%.

Повишено съдържание на Cr (Cr_2O_3 до 0,44%) имат само някои нискожелезни флогопити в мрамори при с. Камилски дол, които се наблюдават в отделни, тънки до няколко cm прослойки, в чиито състав преобладават зелени хромсъдържащи мусковити и фенгити. И ванадият присъства постоянно само във флогопити (кариера Бялата скала), асоцииращи с други ванадий-съдържащи минерали (Арнаутов и др., 1998). Налага се изводът, че съдържанието на основни макроелементи и на елементите-следи в съставите на изследваните флогопити от мрамори, зависят предимно от първичния състав на карбонатния субстрат, от наличието на минерални примеси в отделни нива и места на първичните утайки.

Флогопитите в десилицираните пегматити са тъмнооцветени, с високи съдържания на Fe, близки до тези във флогопитите от смарагдоносни десилицирани пегматити сред ултрабазити от други находища в света - Чехословакия (Šemý, 1972; Šemý, Černa, 1999), Урал, Египет, Южна Африка (Власов, Кутукова, 1960). Съдържанията на FeO са предимно в интервала 5,3-9,4%. Редки са случаите с пониски или по-високи съдържания на FeO.

Молекулярните отношения в диаграмата Al-Fe-Mg (фиг.1) очертават почти два пъти по-ниски вариации на стойностите на Fe, отколкото тези на Mg и Al. Това е основното различие между химичните състави на флогопитите в десилицираните пегматити и високожелезните флогопити в мрамори. Последните се отличават с много ниски вариации на Al и по-големи на Fe и Mg.

Флогопитът е един от главните скалообразуващи минерали в най-вътрешните реакционни зони на десилицираните пегматити. Основните градивни компоненти в минералите от тези зони, Fe и Mg, постъпват от вместиращите ултрабазити, а Al, K и Na - от пегматитовите флуиди. Вариациите в съдържанията на тези елементи зависят от различни фактори, свързани с условията на формиране на десилицираните пегматити, но очевидно

съдържанията на Fe се изменят в относително тесен интервал. Показателно е, че съдържанието на Fe и във вместиращите метаултрабазити - 19 проби от дунити, перидотити, харцбургити и серпентинити от СЗ Рила (Желязкова-Панайотова и др., 1972; Каменов и др., 1979). варира също в тесни граници (6,94-9,87%, средно съдържание 8,23% FeO). Те не се различават например от съдържанията му в дунити, пироксенити и серпентинити (6,82-9,72%, средно съдържание 8,30% FeO), вместиращи десилицирани пегматити в находище Изумрудни копи в Урал (Власов, Кутукова, 1960).

Участието на елементите-следи в състава на флогопитите от десилицираните пегматити зависи както от концентрациите им в ултрабазитите (Cr, V, Ni, Co и др.) и в пегматитовите флуиди (Li, Rb, Cs, Be, Nb, Ta и др.), така и от условията за включването им в минералите образувани при процеса на десиликация. В повечето от изследваните флогопити е установено присъствието на Cr, като най-високо е в хромовия флогопит от пегматит при Седемте езера, в чиято минерална асоциация участва и хромсъдържащ мусковит (фуксит). Други елементи-следи, които са изследвани порано (Арнаутов, Караджова, 1970; Арнаутов, Бояджиева, 1970; Арнаутов, Павлова, 1970) само във флогопити от десилицирани пегматити в Рила - Li (0,007-0,025%), Rb (0,097-0,210%), Cs (0,010-0,028%), Be (0,0007-0,0011%), Nb (0,0056-0,0273%), Ta (0,0013-0,0213%), Pb (0,0010-0,0019%), отразяват в известна степен редкометалния потенциал на пегматитовите флуиди.

Изглежда, съдържанията на Si, Al, Fe и Mg варира в по-широки граници във флогопитите от мраморите отколкото в тези от десилицираните пегматити, независимо че при формирането на хибридни пегматити в ултрабазити, тези елементи постъпват от две силно различаващи се по химизъм минералообразуващи системи.

Благодарности. Авторите са благодарни на ст. н. с. д-р А. Кунов за съдействието при извършване на изследванията, спонсориран по проект НЗ-433.

Литература

- Арnaudов, В. 1976. Десилицирани пегматити от Рила планина. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, **68**, 1, Геология, 129-147.
- Арnaudов, В., Р. Бояджиева. 1970. Разпределение на ниобия и тантала в пегматитите от района на Седемте езера, Рила планина. - *Сп. Бълг. геол. д-во*, **31**, 1, 75-82.
- Арnaudов, В., Б. Караджова. 1970. Разпределение на редките алкалии в пегматитите от Северозападна Рила и някои пегматити от Влахина планина. - *Изв. Геол. инст., сер. Геохим., минерал. и петрогр.*, **19**, 81-91.
- Арnaudов, В., М. Павлова. 1970. Върху съдържанието на олово в пегматитите от Северозападна Рила. - *Изв. Геол. инст., сер. Геохим., минерал. и петрогр.*, **19**, 93-101.
- Арnaudов, В., Св. Петрусенко, Е. Станчева, Л. Таджер. 1998. Ванадиев паргасит и други ванадийсъдържащи амфиболи от метаморфния комплекс в Централни Родопи. - *Геохим., минерал. и петрол.*, **35**, 69-78.
- Арnaudов, В., Св. Петрусенко. 1999. Минерален състав на магнезиално-силикатни калцифири от Северозападна Рила планина. - *Юбилейна научна сесия "Проблеми на минерогенезиса"*.
- Арnaudов, В., Е. Станчева, Л. Таджер. 1999. Хромсъдържащи и хром-ванадиеви мусковити в мрамори от Родопския метаморфен комплекс. - *Геохим., минерал. и петрол.*, **36**, 111-124.
- Арnaudов, В., Н. Фъкев. 1978. Десилицирани хибридни пегматити от Яковишкия ултрабазичен масив. - *Сп. Бълг. геол. д-во*, **39**, 3, 291-297.
- Власов, К. А., К. И. Кутукова. 1960. *Изумрудные копи*. М., Изд. АН СССР, 250 с.
- Желязкова-Панайотова, М., Здр. Илиев, Св. Петрусенко. 1972. Нови данни върху геологията на района на Седемте Рилски езера. - *Сп. Бълг. геол. д-во*, **33**, 2, 134-152.
- Каменов, Б., М. Желязкова-Панайотова, Здр. Илиев, И. Бонев, Св. Петрусенко, Д. Д. Сираков. 1979. Метаморфни и магмени скали от Мальовишкия дял на Рила и свързаните с тях орудявания. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, **71**, 1, Геология, 179-221.
- Николов, Н. 1935. Серпентинови находища в Ю.-З. България. - *Год. СУ, Физ.-мат. фак.*, III, 113-139.
- Петрусенко, Св., В. Арnaudов, И. Костов. 1966. Смарагдов пегматит от Урдините езера, Рила планина. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, **60**, 1, Геология, 247-268.
- Петрусенко, Св., В. Арnaudов. 1996. Десилицирани пегматити с дравит и корунд от Ихтиманска Средна гора. - *Геохим., минерал. и петрол.*, **31**, 65-77.
- Černý, P. 1972. Phlogopite, hydrophlogopite and vermiculite from Hermanov, Czechoslovakia. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 5, 203-209.
- Černý, P., I. Černa. 1999. Brannerite in desilicated pegmatites from Nihov in western Moravia. - *Bull. Mineral. - Petrolog. Odd. Nar. Muz. (Praha)*, **7**, 147-149.
- Deer, W. A., R. A. Howie, J. Zussman. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Essex, Longman, 696 p.

Примета на 19. 12. 2000 г.

Accepted December 19, 2000