

УДК 552.331.1:549.086.143

© Ю. А. СТЕПНОВА,* д. чл. А. А. ЧАЩИН,** В. А. ПАХОМОВА**

**ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ
ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД ШИБАНОВСКОГО МАССИВА
(ЮГ ПРИМОРЬЯ, РОССИЯ)**

* Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
693023, Южно-Сахалинск, ул. Горького, 25;

e-mail: stepnova@fegi.ru

** Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159;

e-mail: achashchin@mail.ru; pakhomovainator@gmail.com

В статье рассмотрены петрографические и минералогические особенности щелочных пород Шибановского массива (юг Приморья), с которыми ассоциировал оловянно-вольфрамовая и редкоземельная минерализация. На основании результатов исследований состава породообразующих и акцессорных минералов оценены физико-химические условия (температура, щелочность, водонасыщенность) становления и флюидный режим формирования гранитов и сиенитов массива.

Ключевые слова: щелочные граниты, щелочные сиениты, биотит, титаномагнетит, условия кристаллизации, флюидный режим.

Y. A. STEPNOVA, A. A. CHASHCHIN,** V. A. PAKHOMOVA.** FLUID REGIME
OF THE ALKALINE ROCKS-FORMING PROCESS IN SHIBANOVSKY MASSIF
(SOUTHERN PRIMORYE, RUSSIA)*

** Far East Geological Institute, Far East Branch of RAS, Yuzhno-Sakhalinsk*

*** Far East Geological Institute, Far East Branch of RAS, Vladivostok*

The article analyzes petrographic and mineralogical features of Shibansky massif of alkaline rocks associated with tin-tungsten and rare-earth mineralization. Investigation of ore-forming and accessory minerals has allow to estimate physical-chemical conditions (temperature, alkalinity, water saturation) and fluid regime of crystallization of the massif rocks: alkaline granites and syenites. In general, alkaline granites were formed in moderate reduction conditions, with moderate water and chlorine, but high fluorine contents in the melt. Pyroxene syenites of the massif were formed under «drier» high-temperature reduction conditions, with moderate F and low Cl contents in the melt. On the contrary, amphibole syenites were crystallized from the melt relatively saturated with water, fluorine and, at some extent, chlorine under more oxidative conditions. Thus, data on crystallization fluid regime of Shibansky massif provide some information on the metallogenic specification of magmatic complexes.

Key words: alkaline granites, syenites, biotite, titanomagnetite, crystallization conditions, fluid regime.

ВВЕДЕНИЕ

Флюидный режим оказывает значительное влияние на зарождение, подъем и эволюцию магматических расплавов (Летников и др., 1977; Моисеенко, Сахно, 1982; Сахно, 2001). Летучие компоненты, особенно фтор и хлор, играют важную роль в мобилизации, переносе и отложении рудных компонентов, рассеянных в магматических расплавах. Показательно, что именно поведение галогенов в процессе эволюции расплава во многом определяет металлогеническую специализацию и потенциальную рудоносность магматических комплексов (Бушляков, Холодов, 1986). В этой связи важное значение имеют данные о режиме фугитивности кислорода, воды, фтора и хлора в ходе становления магматических комплексов, позволяющие оценить их рудную специализацию.

Как показывают исследования, для оценки физико-химических условий кристаллизации пород большое значение имеет изучение типоморфных особенностей таких минералов, как биотит, амфибол и апатит, переменный состав которых обнаруживает отчетливую зависимость от термодинамических параметров ($\lg fO_2$, $\ln fH_2$, T , P) и химизма расплава (щелочности, водонасыщенности, химической активности калия) в момент их кристаллизации (Маракушев, Тарарин, 1965; Иванов, 1970; Гоневчук, 2002; Трошин и др., 1981, 1983). Данное обстоятельство позволяет использовать результаты исследования перечисленных выше минералов для оценки флюидного режима и физико-химических условий кристаллизации расплавов. Менее информативны в этом отношении магнетит и ильменит.

В настоящей работе рассматриваются особенности петрографии и минералогии пород Шибановского интрузивного массива, с которым ассоциируют оловянно-вольфрамовое месторождение и проявление редкоземельной минерализации (Степнова и др., 2013). Особое внимание уделено изучению биотита, амфибола и титаномагнетита, вариации химического состава которых позволяют оценить физико-химические и термодинамические условия кристаллизации пород массива.

КРАТКИЙ ГЕОЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Шибановский гранитоидный массив расположен в Матвеевско-Нахимовском террейне Сихотэ-Алинской аккреционной системы (Ханчук и др., 1995), в верхнем течении руч. Шибановский, р. Худая и кл. Барачный. Массив имеет форму эллипса, вытянутого в северо-западном направлении, площадь выхода массива на поверхность составляет ~ 60 км² (рис. 1). Согласно данным геолого-съёмочных работ, характерной особенностью Шибановского массива является исключительно кислый состав слагающих его разновидностей пород (Леликов и др., 1968). Вместе с тем в последние годы в пределах северо-западной части Шибановского гранитоидного массива на площади в несколько квадратных километров были обнаружены щелочные сиениты, образующие здесь отдельные ареалы даек, несущих уникальную редкоземельную минерализацию.

По результатам датировки калий-аргоновым методом, возраст сиенитов составляет 50 ± 1 млн лет, гранитов — 63 ± 1 млн лет, что соответствует палеогеновому этапу эволюции магматизма в регионе (Степнова и др., 2013).

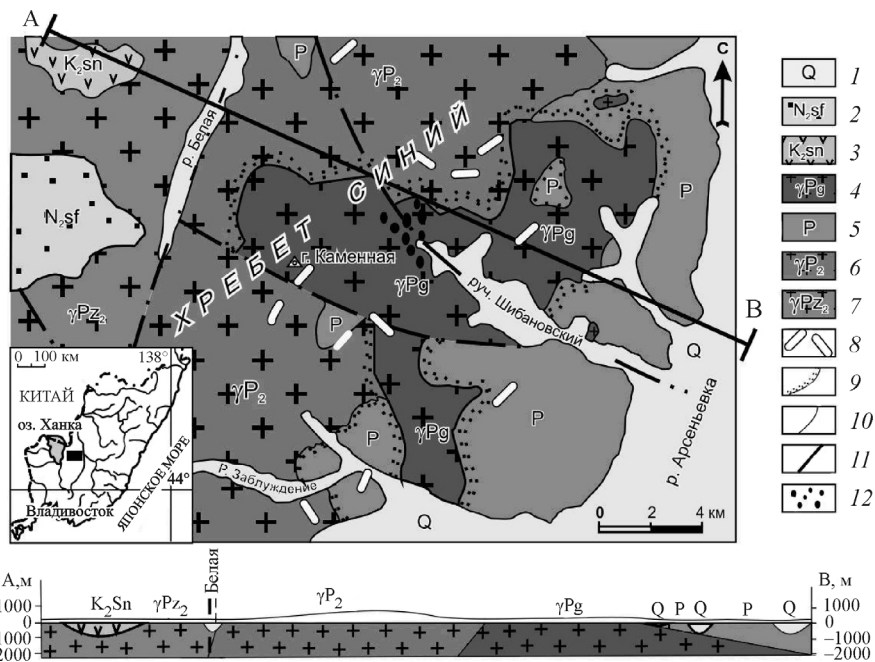


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Шибановского массива (составлена И. К. Пушчиным, 1964 г., с дополнениями авторов).

1 — четвертичные и современные аллювиальные отложения, в том числе россыпи руч. Шибановского; 2 — галечники и суглинки суйфунской свиты; плиоцен; 3 — андезитовые порфириды и дашты; сенон; 4 — гранодиориты, граниты; палеоген; 5 — песчано-глинистые породы, конгломераты, известняки, кислые и основные эффузивы и их туфы; пермь; 6 — пермские средне- и крупнозернистые биотитовые граниты; 7 — среднепалеозойские лейкократовые граниты; 8 — жилы аплитов, пегматитов, кварца, а также дайки кислых и основных пород разного возраста; на карте показаны только крупные тела; 9 — контактовые роговики и зоны метасоматоза; 10 — геологические границы стратиграфических и интрузивных контактов; 11 — линии разломов и тектонических контактов; 12 — ареалы щелочных сиенитов; палеоген.

Fig. 1. Geological sketch map of Shibanovsky massif, after (I. K. Pushchin, 1964) with authors' additions.

По петрографическим характеристикам, геологическим взаимоотношениям и возрасту в пределах Шибановского массива авторами выделены две фазы: первая — биотитовые граниты, разделенные четырьмя фациальными переходами от крупно- до мелкозернистых разновидностей, с которыми связаны пегматиты, грейзены, рудные оловянно-вольфрамовые кварцевые жилы, и вторая — щелочные сиениты с сопутствующей редкоземельной минерализацией.

Граниты Шибановского массива (I фаза) включают четыре фации. Первая представлена гранитами крупно- и среднезернистых, роговообманково-биотитовых и биотитовых разновидностей, с порфировидной структурой и массивной текстурой. Они образуют обособленное тело, вытянутое вдоль южного контакта в субширотном направлении. Породы состоят из калиевого полевого шпата ~ 40—45 %, кварца ~ 25—30 %, биотита ~ 5—7 %, роговой обманки ~ 1—3 %. Акцессорные минералы — магнетит, апатит, титанит, циркон, реже присутствуют алланит, рутил.

Вторая и третья фации — породы светло-серого цвета с гипидиоморфнозернистой структурой. Граниты второй фации отличаются от гранитов третьей крупностью зерен. Эти фации наиболее широко распространены, занимают центральную и северо-восточную части массива. Породы состоят из кали-

евого полевого шпата ~ 35—45 %, плагиоклаза ~ 20—25 % кварца ~ 20—25 %, биотита ~ 5—10 %. Акцессорные минералы представлены апатитом, цирконом, магнетитом, титанитом, ксенотимом. С породами этих фаций связаны пегматитовые и грейзеновые олово-вольфрамовые рудные тела.

Четвертая фация — светло-серые порфирировидные породы. Порфирировидные выделения размером до 5—7 мм образуют кварц, полевые шпаты, биотит. В целом породы состоят из калиевого полевого шпата ~ 45—50 %, плагиоклаза ~ 20—25 % кварца ~ 30 %, биотита ~ 5—10 %. Среди акцессорных минералов присутствуют апатит, титанит, магнетит, циркон, редко — алланит.

Щелочные сиениты (II фаза) представлены глыбовым элювием и коренными обнажениями. Судя по размерам и площади распространения, можно предположить, что тела щелочных сиенитов имеют размеры до первых десятков метров. Среди щелочных кварцевых сиенитов Шибановского массива выделяются две разновидности: пироксеновые (эгириновые) и амфиболовые (гастингситовые). Эгириновые щелочные сиениты состоят из щелочного полевого шпата (калиево-натровый ~ 70—80 %), эгирина (5—10 %) представленного длиннопризматическими и игольчатыми кристаллами размером до 0.5 мм и их агрегатами, зерен кварца (до 5 %) и биотита (до 1 %). Гастингситовые кварцевые сиениты в свою очередь характеризуются мелкозернистой, участками микропегматитовой (сростки кварца и ортоклаза) структурой с порфирировидными выделениями (до 2—3 мм) гастингсита — 10 %, ортоклаза — 70—80 %, плагиоклаза (2—3 %) и биотита до 2 %. Акцессорные минералы — апатит, циркон, монацит, ксенотим, дэлиит, чералит, брабантит, Nb-ильменит, рутил.

МИНЕРАЛОГИЯ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Граниты всех 4 фаций Шибановского массива достаточно близки между собой по петрографическим и минералогическим характеристикам и поэтому описаны совместно.

Биотит в гранитах Шибановского массива является главным породообразующим темноцветным минералом. Он встречается в виде таблитчатых или удлинённых чешуек, имеющих размер от 0.1 до 5 мм. Иногда в зернах биотита присутствуют включения кристаллов апатита и циркона. Вокруг зерен циркона довольно часто наблюдаются плеохроичные дворики. Характерной особенностью биотита является высокое содержание TiO_2 (до 4.5 мас. %), MnO (до 0.95 мас. %) и низкое — Si (0.24—0.36 %).

Полученные значения железистости ($f = 51—81$) и глиноземистости ($al = 16—21.6$) для биотитов (табл. 1) позволяют предположить, что их кристаллизация происходила в условиях относительно высоких температур (650—750 °C), умеренного химического потенциала воды в расплаве высокой активности калия (рис. 2). Последнее подтверждается положением фигуративных точек биотитов из гранитов на диаграмме Маракушева—Татарина, где они, как правило, попадают в поле IV или V, что свидетельствует о повышенной щелочности исходного расплава (Маракушев, Тарарин, 1965) (рис. 3).

Температуры кристаллизации биотитов, рассчитанные с помощью диаграммы, предложенной Ю. П. Трошиным с соавторами (1981), колеблются в интервале 650—720 °C (рис. 4), и в целом близки к значениям температур, определяемых по диаграмме $\mu H_2O—\mu K_2O$ (рис. 2).

Таблица 1

**Представительные микронзондовые анализы биотитов
из магматических пород Шибановского массива, масс. %**
**Representative microprobe analyses of biotite from magmatic rocks
of Shibanovsky massif, wt %**

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	граниты			эгириновые сиениты				гастингситовые сиениты			
SiO ₂	35.03	35.72	35.4	36.94	38.02	35.94	38.19	35.82	34.8	34.18	34.21
TiO ₂	3.53	3.6	3.43	4.4	4.94	4.39	5.07	4.21	4.21	4.43	4.16
Al ₂ O ₃	12.37	12.5	12.8	12.61	13.41	12.63	12.81	12.86	12.98	13.16	12.99
Fe ₂ O ₃	3.42	3.44	3.22	2.02	0.77	2.26	1.51	2.12	3.81	3.64	3.75
FeO	24.6	24.8	24.9	20.5	14.2	22.1	15.0	22.4	29.1	28.9	28.6
MnO	0.82	0.95	0.92	1.02	0.29	0.71	0.37	0.89	0.36	0.54	0.42
MgO	6.18	6.53	6.13	9.04	12.22	7.45	10.67	7.41	2.9	2.67	2.73
K ₂ O	9.43	9.13	9.62	10.05	9.28	9.81	9.26	10.14	9.06	8.89	9.08
Cl	0.26	0.26	0.26	0.17	0.0	0.21	0.0	0.25	0.4	0.2	0.24
Сумма	95.64	96.93	96.68	96.75	93.16	95.5	93.32	96.1	97.82	96.61	96.18

Коэффициенты в формуле, рассчитанные на 7 катионов

Si	2.87	2.87	2.87	2.93	3.01	2.92	3.07	2.91	2.86	2.84	2.86
Al ^{IV}	1.13	1.13	1.13	1.07	0.99	1.08	0.93	1.09	1.14	1.16	1.14
Ti	0.22	0.22	0.21	0.26	0.29	0.27	0.31	0.26	0.26	0.28	0.26
Mg	0.76	0.78	0.74	1.07	1.44	0.90	1.28	0.89	0.36	0.33	0.34
Fe ⁺³	0.21	0.21	0.19	0.12	0.05	0.14	0.09	0.12	0.24	0.23	0.24
Fe ⁺²	1.69	1.67	1.69	1.36	0.94	1.50	1.01	1.52	2.01	2.00	1.99
Mn	0.06	0.07	0.06	0.07	0.02	0.05	0.03	0.06	0.03	0.04	0.03
Al ^{VI}	0.06	0.06	0.13	0.11	0.26	0.13	0.28	0.14	0.12	0.13	0.14
K	0.99	0.94	0.99	1.01	0.94	1.01	0.95	1.04	0.95	0.94	0.97
Сумма	7.99	7.95	8.01	8.01	7.94	8.00	7.96	8.03	7.97	7.95	7.97
<i>f</i> _{общ} %	63.5	62.73	64.31	53.35	38.72	59.07	42.41	59.71	77.19	78.24	77.63
<i>al</i> %	17.78	17.64	18.2	17.7	18.70	18.12	18.22	18.4	18.74	19.25	19.06

Примечание. Анализы выполнены на четырехканальном микроанализаторе JXA 8100, производство компании Jeol Co Ltd. в ДВГИ ДВО РАН, аналитик Н. И. Екимов. Поскольку в микронзондовых анализах определено только валовое железо пересчет его на Fe₂O₃ и FeO проводился по методу Х. Бруна с соавторами (Н. De Bruijn et al., 1983); *f*_{общ} — железистость, *al* — глиноземистость.

Значения фугитивности кислорода, полученные для гранитов Шибановского массива по составам биотитов (рис. 4), отвечают умеренно восстановительным условиям, которые являются промежуточными между буферными равновесиями магнетит—вюстит (MW) и кварц—фаялит—магнетит (QMF) ($-\lg f_{O_2} = 17.2—16.5$) либо несколько превышают буферное равновесие QMF (табл. 2). Косвенным подтверждением низкой активности кислорода во время кристаллизации гранитов является присутствие в них ильменита и высокожелезистого биотита.

На диаграмме зависимости параметров кристаллизации биотитов и рудности гранитоидов (Налетов, 1981; Трошин и др., 1983; Гоневчук, 2002) фигуративные точки биотитов гранитов Шибановского массива отчетливо группируются в поле рудно-магматических систем с оловянно-редкометалльной минерализацией (рис. 5).

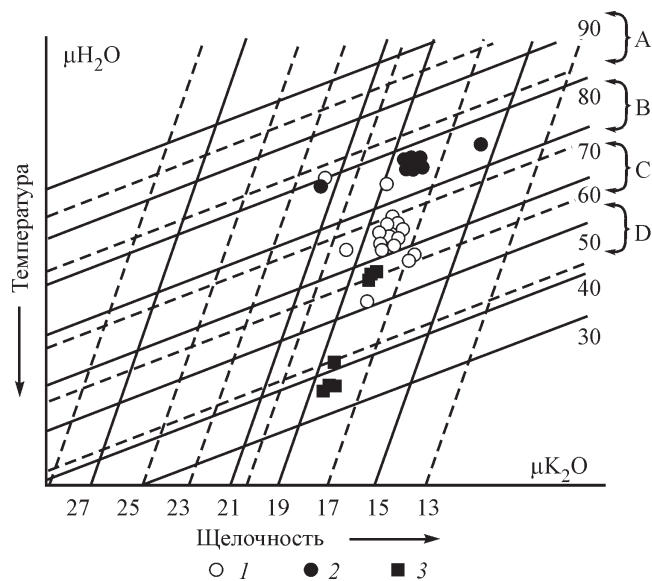


Рис. 2. Зависимость железистости и глиноземистости биотита от температуры кристаллизации и щелочности магматических пород Шибановского массива.

1—3 — биотиты магматических пород Шибановского массива: 1 — гранитов, 2 — гастингитовых сиенитов, 3 — эгиритовых сиенитов. А—D — температурные поля кристаллизации биотитов: А — менее 450 °С; В — 560—650 °С; С — 650—750 °С; D — более 750 °С (по: В. С. Иванов, 1970).

Fig. 2. Dependence of ferruginosity and aluminosity of biotite on the crystallization temperature and alkalinity of magmatic rocks of Shibanovsky massif.

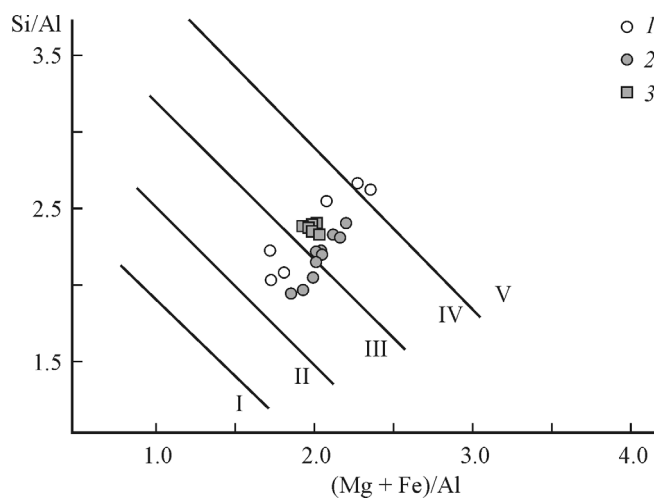


Рис. 3. Диаграмма Si/Al – (Mg + Fe)/Al для биотита магматических пород Шибановского массива.

I—V — поля щелочности по А. А. Макарушеву, И. А. Тарарину (1965): I — низкой, II — пониженной, III — нормальной, IV — повышенной V — высокой. Условные обозначения см. на рис. 2.

Fig. 3. The Si/Al – (Mg + Fe)/Al diagram for biotite in magmatic rocks of Shibanovsky massif. I—V — fields of alkalinity, after A. A. Makarushev & I. A. Tatarin (1965).

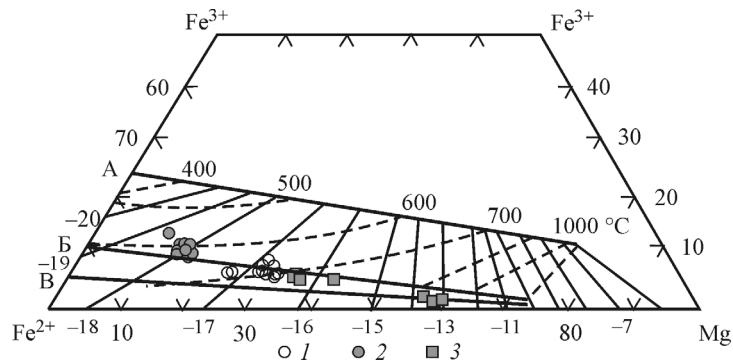


Рис. 4. Диаграмма окислительно-восстановительного состояния и температуры кристаллизации магматических пород Шибановского массива по составам биотитов.

Пунктирные линии — температура, тонкие сплошные — $\lg f_{O_2}$; А — магнетит-гематитовый (НМ), Б — кварц-фаялит-магнетитовый (QFM), В — магнетит-вюститовый (MW) буфер, по Ю. П. Трошину с соавторами (1981). Условные обозначения см. рис. 2.

Fig. 4. Diagram of the reduction-oxidation state and crystallization temperature of magmatic rocks of Shibansky massif (according to biotite compositions).

Плаггиоклаз представлен разноразмерными кристаллами таблитчатой, реже удлиненно-таблитчатой формы (2—3 мм). По составу он соответствует альбиту ($Ab_{98-94.6}Or_{1.57-1.29}An_{0-4.14}$), иногда олигоклазу ($Ab_{81-86}Or_{2-4}An_{17-10}$). Нередко кристаллы плаггиоклаза участками серицитизированы и пелитизированы, по трещинкам в них развиваются хлорит и мелкочешуйчатый биотит. Наряду с плаггиоклазом, в гранитах встречаются удлиненно-таблитча-

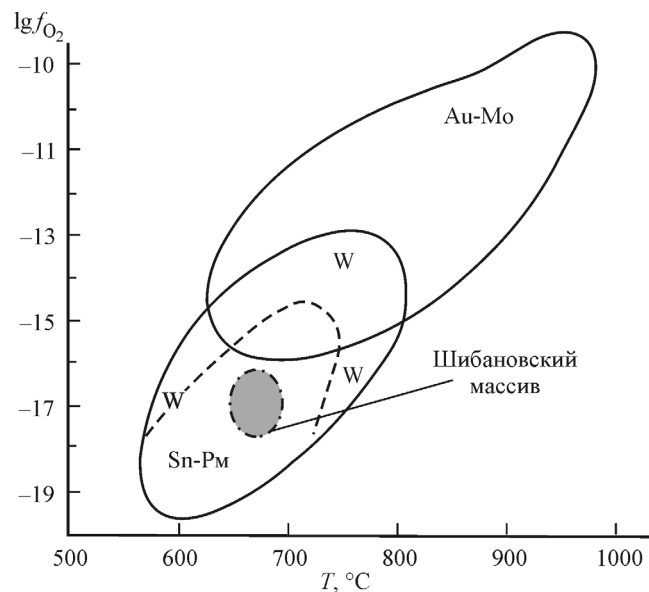


Рис. 5. Диаграмма параметров кристаллизации биотита из рудогенерирующих магматических пород Шибановского массива.

Поля оловяноносных и золотоносных РМС даны по Б. Ф. Налётову (1981) и Ю. П. Трошину с соавторами (1981, 1983).

Fig. 5. Diagram of crystallization parameters of biotite in the ore-generating magmatic rocks of Shibansky massif.

Таблица 2

Параметры кристаллизации магматических пород Шибановского массива
Crystallization parameters of magmatic rocks of Shibanovsky massif

№ п. п.	Порода	Минерал	Плагиоклазовый термометр (Kudo, Weill, 1970)		Биотитовый термометр (Грошин и др., 1981)		Магнетитильменитовый геотермометр (Frost Lindsley, 1992)		Температура гомогенизации расплавленных включений	Биотитовый термометр (Иванов, 1970)
			P _{H₂O} = 1 кбар	P _{H₂O} = 2 кбар	T, °C	lg f _{O₂}	T, °C	lg f _{O₂}		
1	Гранит	Bt								650—750
2	»	Q				(-16.5) — (-17.2)				650—680
3	»	Ilm-Mt								
4	»	Ilm-Mt								
5	»	Pl (An ₄)	820	710						
6	»	Pl (An ₁₇)	970	900						
7	»	Pl (An ₁₃)	920	840						
8	»	Pl (An ₁₀)	890	800						
9	Гастингситовый сиенит	Ilm-Mt								
10	»	Ilm-Mt								
11	Эгириновый сиенит	Ilm-Mt								
12	»	Ilm-Mt								
13	Сиенит	Pl								
14	Гастингситовый сиенит	Pl (An ₂₆)	1050	970						
15	То же	Pl (An ₁₉)	990	900						
16	»	Pl (An ₂₁)	1004	967						
17	Эгириновый сиенит	Pl (An ₁₆)	1025	934						
18	То же	Pl (An ₁₁)	962	840						
19	Гастингситовый сиенит	Bt								560—650
20	Эгириновый сиенит	Bt								>750

Примечание. Термометрические исследования расплавленных включений проводились ДВГИ ДВО РАН с использованием оптического поляризационного микроскопа NIKON E 600 POL в комплексе с термостатом TS 1500 для расплавленных включений.

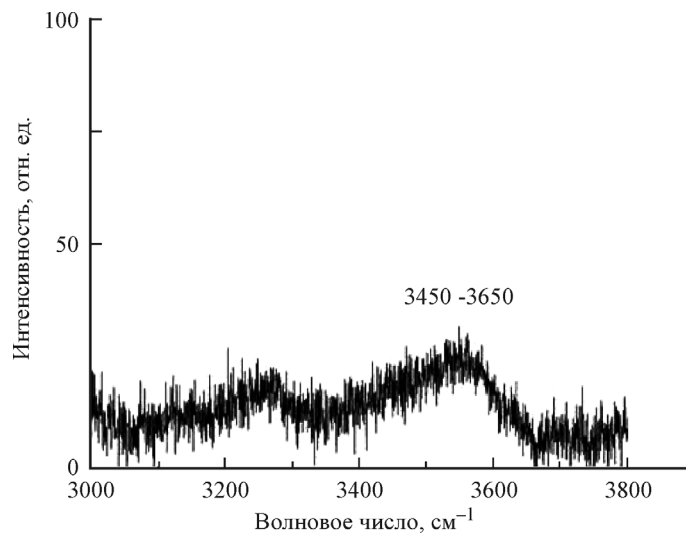


Рис. 6. Рамановский спектр воды (3450—3650 cm^{-1}) в стекле расплавного включения в кварце гранита.

Fig. 6. Raman spectra of H_2O (3450—3650 cm^{-1}) in the glass of a melt inclusion in quartz of granite.

тые кристаллы, отвечающие по составу ортоклазу ($\text{Ab}_{8.8}\text{Or}_{91.2}$). Иногда им присуще шахматное двойникование (шахматный альбит).

Расчеты по методике А. Кудо и Д. Уэйла (Kudo, Weill, 1970) показали, что кристаллизация плагиоклазов в гранитах происходила в интервале 970—820 и 900—710 $^{\circ}\text{C}$ при давлении воды 1 и 2 кбар соответственно (табл. 2).

Изучение расплавных включений в кварце гранитов Шибановского массива показало низкие температуры гомогенизации — 650—680 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 2). Установлено, что в составе гомогенных стекол изученных включений присутствует Cl (до 0.16 %). По результатам рамановской спектроскопии (рис. 6), в составе расплавных включений присутствует также вода, что косвенно указывает на относительную водонасыщенность материнской магмы.

Граниты Шибановского массива характеризуются довольно высоким содержанием (0.5—2 %) ильменита, представленного в основном мелкими шестоватыми и ксеноморфными кристаллами. Особенностью ильменита является высокое содержание MnO (12—16 мас. %), а в некоторых случаях — повышенный уровень концентрации Nb и Ta (0.69—0.97 и 1.02 мас. % соответственно). Помимо ильменита в породах встречаются редкие кристаллы титаномагнетита. В них отмечаются умеренные концентрации MnO (0.64—1.48 мас. %) и незначительная примесь оксида алюминия (0.51—0.73 мас. %) (табл. 3). Изредка в зернах титаномагнетита можно наблюдать структуры распада, которые представлены параллельно ориентированными тонкими ламелями марганцовистого ильменита (до 9.9 мас. % MnO). Отдельные кристаллы титаномагнетита содержат микровключения плагиоклаза или циркона.

Температуры кристаллизации железо-титановых оксидов в гранитах, рассчитанные с помощью компьютерной программы QUILF (кварц—ульвошпинель—ильменит—фаялит) методом Б.Р. Фроста и Д. Линдсли (Frost, Lindsley, 1992), составляют 650—630 $^{\circ}\text{C}$ при $-\lg f\text{O}_2 = 17.52—18.06$ (табл. 2).

Anatim в качестве акцессорного минерала в том или ином количестве встречается во всех 4 фациях гранитов Шибановского массива. Он образует

Таблица 3

Представительные микрозондовые анализы магнетита и ильменита из магматических пород Шибановского массива, мас. %
 Representative microprobe analyses of magnetite and ilmenite from magmatic rocks of Shibonovsky massif, wt %

Компонент	Гранит												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.5	0.42
TiO ₂	3.94	2.74	5.18	5.92	51.77	50.36	51.91	51.29	50.87	54.59	50.53	47.92	48.66
Al ₂ O ₃	0.70	0.63	Н. о.	0.73	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Fe ₂ O ₃	87.05	87.63	86.63	84.87	32.26	30.74	32.43	23.45	32.27	31.96	39.26	42.84	41.88
MnO	1.25	1.17	1.01	1.41	15.84	16.04	11.76	23.55	13.56	10.97	10.24	7.39	7.02
Zn	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.71	0.53	Н. о.	0.7	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Nb	»	»	»	»	»	1.9	2.03	Н. о.	0.86	Н. о.	»	1.04	1.02
Сумма	92.96	92.17	92.83	92.93	99.87	99.04	98.84	98.83	97.56	98.22	100.02	99.69	99

Таблица 3 (продолжение)

Компонент	Гастингсовый сиенит												
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
SiO ₂	0.37	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
TiO ₂	48.18	48.1	48.9	0.69	2.05	2.55	6.27	5.97	4.05	3.5	3.73	51.48	51.58
Al ₂ O ₃	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.54	Н. о.	0.68	Н. о.	0.5	0.45	Н. о.	Н. о.
Fe ₂ O ₃	42.84	39.9	38.8	92.41	91.97	90.47	87.72	87.04	89.34	89.27	89.07	45.13	44.75
MnO	7.14	9.96	10.98	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.42	0.36	Н. о.	Н. о.	2.36	2.58
Zn	Н. о.	Н. о.	Н. о.	»	»	»	»	Н. о.	Н. о.	»	0.5	Н. о.	Н. о.
Zb	1.13	1.26	0.78	»	»	»	»	»	»	»	Н. о.	»	»
Сумма	99.66	99.2	99.45	93.10	94.01	93.55	93.99	94.11	93.75	93.28	93.77	98.97	98.91

Примечание. Fe₂O₃ — общее железо.

Таблица 4

**Представительные микрозондовые анализы амфиболов из сиенитов
Шибановского массива, мас. %**

Representative microprobe analyses of amphiboles from syenites of Shibanovsky massif, wt %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	40.18	40.07	39.54	39.71	41.71	40.9	41.03
TiO ₂	1.74	1.72	1.31	1.62	1.51	1.79	1.8
Al ₂ O ₃	8.79	8.55	9.31	9.0	7.69	8.42	8.28
FeO	24.88	25.11	23.81	26.16	23.15	23.58	24.03
Fe ₂ O ₃	6.93	6.16	7.85	4.62	6.69	7.68	4.89
MnO	0.69	0.68	0.66	0.76	0.71	0.64	0.8
MgO	2.52	2.49	2.21	2.45	3.98	3.11	3.56
CaO	10.58	10.45	10.07	10.8	10.61	10.25	10.58
Na ₂ O	1.85	1.86	1.92	2.02	1.9	2.0	1.81
K ₂ O	1.31	1.36	1.29	1.49	0.97	1.11	1.27
Сумма	99.47	98.45	97.97	98.64	98.92	99.48	98.05

Коэффициенты в формуле (O = 23)

Si	6.354	6.402	6.333	6.358	6.546	6.418	6.512
Al ^{IV}	1.638	1.598	1.667	1.642	1.422	1.557	1.488
Ti ^{IV}	0.008	0.00	0.00	0.00	0.032	0.025	0.00
Fe ⁺²	3.29	3.355	3.189	3.503	3.038	3.094	3.190
Fe ⁺³	0.825	0.741	0.946	0.557	0.79	0.907	0.584
Mn	0.092	0.092	0.09	0.103	0.094	0.085	0.108
Mg	0.594	0.593	0.528	0.585	0.931	0.728	0.842
Al ^{VI}	0.00	0.012	0.09	0.058	0.00	0.00	0.01
Ti ^{VI}	0.199	0.207	0.158	0.195	0.146	0.186	0.215
Ca	1.792	1.789	1.728	1.853	1.784	1.723	1.799
Na	0.567	0.576	0.596	0.627	0.578	0.608	0.557
K	0.264	0.277	0.264	0.304	0.194	0.222	0.257
Сумма	15.623	15.642	15.589	15.785	15.546	15.553	15.613

мелкие таблитчатые или шестоватые кристаллы и характеризуется значительными содержаниями фтора (3.96—5.12 %).

Щелочные сиениты Шибановского массива, в зависимости от содержания цветных минералов, представлены двумя петрографическими разновидностями: пироксеновыми (эгириновыми) и амфиболовыми (гастингситовыми) сиенитами с содержанием кварца до 7 %.

Амфибол встречается в обеих разновидностях щелочных сиенитов в большем или меньшем количестве. Его максимальное содержание наблюдается в гастингситовых сиенитах. Амфибол образует кристаллы призматической формы размером от 0.5 до 3 мм. Согласно классификации Б. Э. Лика (Leak, 1978), большинство исследованных амфиболов принадлежит к группе кальциевых роговых обманок — $(\text{Na}+\text{K})_{\text{A}} = 1.9\text{—}2$ к. ф., $\text{Na}_{\text{B}} = 0.17\text{—}0.27$ к. ф. Как видно из полученных значений $\text{Mg}/(\text{Mn}+\text{Mg}) = 0.85\text{—}0.971$ к. ф. и $\text{Si} = 6.333\text{—}6.546$ к. ф., амфиболы представлены в основном гастингситом, реже — ферроэднитом (табл. 4). Изученные амфиболы обладают умеренным содержанием хлора (0.14—0.41 %).

Принимая во внимание наличие в щелочных сиенитах биотита и амфибола, оценка общего давления в зоне генерации кислых расплавов производилась по геобарометру Н. А. Панеях, (1975). Полученные значения указывают на то, что кристаллизация биотита и амфибола в сиенитах происходила при $P_{\text{общ}} = 4.2\text{—}5$ кбар. Следует добавить, что рассчитанные значения $P_{\text{общ}}$ для сиенитов по амфиболовому геобарометру М. Шмидта (Schmidt, 1992) дают близкие величины — 3.8—5.4 кбар (примерная глубина 13—18 км). Однако, учитывая несовершенство используемых геобарометров, к полученным значениям $P_{\text{общ}}$ необходимо относиться с осторожностью.

Биотит в составе изученных сиенитов представлен неравномерно. В амфиболовых сиенитах он является достаточно распространенным темноцветным минералом, тогда как в пироксеновых разностях встречается весьма редко. Обычно он образует мелкие неправильные по форме пластинки или чешуйки. Отдельные зерна биотита частично хлоритизированы. Как показали микронзондовые исследования, составы биотитов из пироксеновых и амфиболовых сиенитов значительно отличаются друг от друга. В частности, биотиты амфиболовых сиенитов обеднены MgO и в какой-то мере K₂O, но имеют высокую железистость ($f = 77\text{—}78$) в отличие от слюд эгириновых сиенитов (табл. 1). Различаются составы биотитов и по содержанию хлора. Максимальные концентрации хлора (0.28—0.42 %) установлены в биотитах амфиболовых сиенитов, а минимальные (0.14—0.26 %) — в биотитах пироксеновых сиенитов. Примечательно, что биотиты пироксеновых сиенитов имеют широкий диапазон вариаций железистости (f от 38 до 60), что свидетельствует об изменении физико-химических параметров в процессе кристаллизации этих пород.

Положение составов биотитов на диаграмме $\mu\text{H}_2\text{O}\text{—}\mu\text{K}_2\text{O}$ (рис. 2) показывает, что кристаллизация биотитов из пироксеновых сиенитов происходила в высокотемпературных (более 750 °С) и маловодных условиях, тогда как формирование слюд из гастингситовых сиенитов осуществлялось при более низких температурах (560—650 °С) в условиях высокой активности H₂O. На реальность таких условий косвенно указывает весьма низкое содержание гидроксилсодержащих минералов в пироксеновых сиенитах и достаточно широкое распространение их в амфиболовых сиенитах.

Наблюдаемые вариации значений глиноземистости и железистости биотитов указывают, что формирование всех разновидностей сиенитов происходило при высоком потенциале калия. Это предположение подтверждается положением фигуративных точек биотитов на диаграмме Si/Al—(Mg+Fe)/Al, где они в большинстве случаев располагаются в поле IV, что свидетельствует о субщелочной специфике расплава (рис. 3).

Следует добавить, что близкие температуры кристаллизации слюд были получены также с помощью другого биотитового геотермометра (Трошин и др., 1981), согласно которому температурный интервал кристаллизации слюд пироксеновых сиенитов составляет 850—700 °С, а для гастингситовых сиенитов — 650—580 °С (рис. 4).

Оценка окислительно-восстановительных условий формирования щелочных сиенитов Шибановского массива по составу биотитов показала, что значения $f\text{O}_2$ для пироксеновых сиенитов лежат в довольно широком интервале от $-\lg f\text{O}_2 = 13.10$ до $-\lg f\text{O}_2 = 16.4$, что отвечает окислительно-восстановительной обстановке, контролируемой буферными линиями QFM и MW (рис. 4). Отражением низкой активности кислорода в расплаве при кристаллизации

пироксеновых сиенитов является присутствие в них рутила и высокожелезистого пироксена ($f = 64—79$).

В отличие от них амфиболовые сиениты кристаллизуются в более окислительных условиях, близких к кварц-фаялит-магнетитовому буферу ($-\lg fO_2 = 17.8—18.7$). На относительно высокую фугитивность кислорода косвенно указывает и магнетит-ильменитовый парагенезис в этих породах.

Плагиоклаз в щелочных сиенитах образует как мелкие, так и достаточно крупные кристаллы удлиненно-таблитчатой формы, отвечающие по составу олигоклазу ($Ab_{79.4—73}Or_{209—0.77}An_{26.27—19.43}$), реже — альбиту ($Ab_{98—99}Or_{1.2—1.3}$). Причем наиболее кислые плагиоклазы (11—16 % An) типичны для пироксеновых сиенитов, а наиболее основные (19—26 % An) — для амфиболовых сиенитов. Согласно данным микрозондового профилирования, отдельные кристаллы плагиоклаза из амфиболовых сиенитов обнаруживают зональность нормального типа с уменьшением содержания анортитового минала от центра (26—24 % An) к краю (21—19 % An) зерна. Помимо этого внешние каймы некоторых зональных кристаллов сложены альбитом ($Ab_{98.0}Or_{0.96}$). Наряду с плагиоклазом в щелочных сиенитах присутствуют зерна санидина ($Ab_{6.5—4.3}Or_{93.5—95.7}$), которые получили наиболее широкое распространение в пироксеновых сиенитах. Некоторым кристаллам калишпата свойственны высокие концентрации ВаО, достигающие 2 мас. %.

Кристаллизация плагиоклазов в пироксеновых и амфиболовых сиенитах Шибановского массива, согласно геотермометру А. Кудо и Д. Уэйла (Kudo, Weill, 1970), происходила при относительно близких температурах — 930—850 °С для эгириновых сиенитов и 970—870 °С для гастингситовых сиенитов (при $P_{H_2O} = 2$ кбар). Отметим, что температура гомогенизации расплавных включений в кислом плагиоклазе из щелочных сиенитов несколько ниже и составляет 800—750 °С (табл. 2).

Пироксен в изученных породах встречается в основном в эгириновых сиенитах, где является доминирующим минералом среди темноцветов. Он образует коротко- и длиннопризматические кристаллы, соответствующие по химическому составу эгирину и эгирин-авгиту. Появление этих минералов косвенно указывает на высокую натровую щелочность минералообразующей среды (расплава).

Магнетит в незначительном количестве присутствует во всех разновидностях щелочных сиенитов, причем наиболее низкая доля минерала отмечена в пироксеновых разновидностях. По составу магнетит можно разделить на две группы. Первая представлена кристаллами, имеющими повышенные содержания TiO_2 (2.05—6.27 мас. %) и низкие — MnO (0.42—0.36 мас. %), а также незначительную примесь оксида алюминия (0.45—0.68 мас. %). Обнаружены они преимущественно в амфиболовых сиенитах, где представлены мелкими шестоватыми и ксеноморфными кристаллами. Довольно часто они образуют сростки с кристаллами ильменита. Вторую группу образует титаномагнетит из пироксеновых сиенитов. Для него характерны повышенные концентрации TiO_2 (1.75—7.18 мас. %) и MnO (0.42—1.48 мас. %).

Ильменит в изученных породах по сравнению с титаномагнетитом является менее распространенным минералом. Его максимальное количество наблюдается в амфиболовых сиенитах, тогда как в пироксеновых разновидностях он встречается крайне редко. Обычно минерал образует мелкие ксеноморфные, реже — идиоморфные зерна, имеющие гомогенное строение. По содержанию MnO можно выделить 2 разновидности ильменита К первой разновидности

относится ильменит из амфиболовых сиенитов. В нем установлены наиболее низкие концентрации марганца (2.36—3.15 мас. %). К второй разновидности — ильменит из пироксеновых сиенитов, характеризующийся высокими содержаниями MnO (12.7—15.0 мас. %) и ZnO (0.5—0.7 мас. %).

Результаты магнетит-ильменитовой термометрии, полученные с помощью программы QUILF (Andersen et al., 1993), показали, что температуры равновесного существования железо-титановых оксидов (ильменита, магнетита) в амфиболовых сиенитах находятся в интервале 570—530 °С (при $-\lg fO_2 = 22.40—23.90$), а в пироксеновых сиенитах — 630—570 °С (при $-\lg fO_2 = 19.81—21.42$).

Apatit встречается в качестве акцессорного минерала в обеих петрографических разновидностях щелочных сиенитов. Он образует мелкие (0.1—0.2 мм) кристаллы таблитчатого облика или выделения неправильной формы. По составу представлен фтор-апатитовой разновидностью с содержанием фтора от 3.8 до 4.5 % (амфиболовые сиениты) и от 2.8 до 3.1 % (пироксеновые сиениты). Установлено, что отдельные зерна апатита из пироксеновых сиенитов имеют повышенные концентрации La, Ce, Pr, Nd и Sr.

ВЫВОДЫ

Кристаллизация гранитов Шибановского массива (I фаза) осуществлялась в умеренно-восстановительных условиях, близких к параметрам буферного равновесия QMF, при невысоком содержании воды, хлора и высоком — фтора в расплаве. Формирование пироксеновых сиенитов (II фаза) происходило в восстановительных условиях, которые являются промежуточными между буферными равновесиями MW и QMF, что несколько ниже fO_2 для условий образования гранитов. При этом кристаллизация пироксеновых сиенитов протекала в более «сухих» и высокотемпературных условиях, при умеренном содержании F и низком — Cl в расплаве. Образование амфиболовых сиенитов, напротив, происходило в более окислительных условиях с величиной fO_2 большей, чем для буфера QMF из расплавов, относительно обогащенных водой, фтором и в какой-то мере — хлором.

Исходным для гранитов массива являлся расплав, образовавшийся в процессе дифференциации магмы в глубинной магматической камере, затем отделившийся от нее и перемещенный в верхние горизонты коры. Этот расплав изначально содержал в повышенных количествах литофильные элементы. Повышенные содержания F в биотите гранитов, низкие температуры кристаллизации, проявления грейзенизации и пегматитообразования указывают на обогащенность расплава флюидными компонентами. Контрастные по возрасту, составу, поведению летучих компонентов и условиям кристаллизации сиениты формировались из расплава, отличного от гранитного по составу, глубинности становления, температуре и водонасыщенности, что определило различную рудную специализацию гранитов и сиенитов.

Список литературы

- Бушляков И. Н., Холодов В. В. Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов М.: Наука. **1986**. 192 с.
- Гоневчук В. Г. Оловоносные системы Дальнего Востока: магматизм и рудогенез. Владивосток: Дальнаука, **2002**. 298 с.

Иванов В. С. О влиянии температуры и химической активности калия на состав биотита в гранитоидах (на примере Западно- и Восточно-Иультинского интрузивов Центральной Чукотки) // Изв. АН СССР. Сер. Геол. **1970**. № 7. С. 20—30.

Летников Ф. А., Карпов И. К., Киселев А. И. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука. **1977**. 216 с.

Леликов Е. П. и др. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейнов рек Белой и Заблуждения: Отчет Бельцовской партии о работах, проведенных в пределах трапеций L-53-111-Б и Г в 1965—1968 гг. ТФ «Примор-геология», 1968 г.

Маракушев А. А., Тарарин И. А. О минералогических критериях щёлочности гранитоидов // Изв. АН СССР. Сер. Геол. **1965**. № 3. С. 20—37.

Моисеенко В. Г., Сахно В. Г. Глубинные флюиды, вулканизм и рудообразование Тихоокеанского пояса. М.: Наука, **1982**. 191 с.

Налётов Б. Ф. Гранитоиды с оловянным, вольфрамовым и медно-молибденовым оруденением. Сибирское отделение АН СССР. Новосибирск: Наука, **1981**. 230 с.

Панях Н. А. Породообразующие минералы гранитоидов как показатель их генезиса // Бюллетень М. О-ва исп. природы, отд. геологии. **1975**. Т. L. № 4.

Сахно В. Г. Позднемезозойско-кайнозойский континентальный вулканизм Востока Азии. Владивосток: Дальнаука, **2001**. 337 с.

Степнова Ю. А., Залищак Б. Л., Пахомова В. А. Редкоземельная минерализация щелочных магм Сихотэ-Алиня (на примере изучения Шибановского массива) // Вестник ДВО РАН. **2013**. № 3. С. 44—51.

Трошин Ю. П., Гребеницкова В. И., Антонов А. Ю. Летучие компоненты в биотитах и металлогеническая специализация интрузий // Минералогические критерии рудоносности. Л.: Наука, **1981**. С. 73—83.

Трошин Ю. П., Гребеницкова В. И., Бойко С. М. Геохимия и петрология редкометалльных плюмазитовых гранитов. Новосибирск: Наука, **1983**. 184 с.

Ханчук А. И., Раткин В. В., Рязанцева М. Ю., Голозубов В. В., Гонохова Н. Г. Геология и полезные ископаемые Приморского края: очерк. Владивосток: Дальнаука, **1995**. 68 с.

References

Andersen D. J., Lindsley D. H., Davidson P. M. QUILE: A pascal program to assess equilibria among Fe-Mg-Mn-Ti oxides, pyroxenes, olivine, and quartz. *Comp. Geosci.* **1993**. Vol. 19. P. 1333—1350.

Bruyn H., Westhuren W. A., Schoch A. E. The estimation of FeO, F and H₂O⁺ by regression in microprobe analyses of natural biotite. *J. Trace Microprobe Techn.* **1983**. Vol. 1. N 4.

Bushlyakov I. N., Cholodov V. V. Halogens in petrogenesis and ore mineralization of granitoids. Moscow: Nauka, **1986**. 192 p. (*in Russian*)

Frost B. R., Lindsley D. H. Equilibria among Fe-Ti oxides, pyroxenes, olivine and quartz: Part 2, Application. *Amer. Miner.* **1992**. Vol. 77. P. 1004—1020.

Gonevchuk V. G. Tin-bearing systems of the Far East: Magmatism and ore genesis. Vladivostok: Dalnauka, **2002**. 298 p. (*in Russian*)

Ivanov V. S. On the effect of temperature and chemical activity of potassium on the composition of biotite in granitoids (a case study of Western and Eastern Iultin intrusions of Central Chukotka). *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Geol.* **1970**. N 7. P. 20—30. (*in Russian*)

Khanchuk A. I., Ratkin V. V., Ryzanzeva M. Yu., Golozubov V. V., Gonokhova N. G. Geology and mineral resources of Primorsky Region. Vladivostok, Dalnauka. **1995**. 68 p. (*in Russian*)

Kudo A. M., Weill D. F. An igneous plagioclase thermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1970**. Vol. 25, N 1. P. 52—65.

Leak B. E. Nomenclature of amphiboles. *Canad. Miner.* **1978**. Vol. 16. N 4. P. 501—520.

Lelikov E. P. Geology and mineral resources of the Belaya i Zabluzhdeniya river basins. *Primor-Geologia*. **1968**. (*in Russian*)

Letnikov F. A., Karpov I. K., Kiselev A. I. Fluid regime of the Earth's crust and upper mantle. Moscow: Nauka, **1977**. 216 p. (*in Russian*)

Marakushev A. A., Tararin I. A. On the mineralogical criteria of alkalinity of granitoids. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Geol.* **1965**. N 3. P. 20—37. (*in Russian*)

Moiseenko V. G., Sachno V. G. Deep fluids, volcanism and ore genesis of the Pacific Belt. Moscow: Nauka, **1982**. 191 p. (*in Russian*)

Naletov B. F. Granitoids with tin, tungsten and copper-molybdenum mineralization. Siberian Dep. of USSR Academy of Sciences, Novosibirsk, Nauka, **1981**. 230 p. (*in Russian*)

Paneyakh N. A. Rock-forming minerals of granitoids as indicator of genesis. Bull. of Moscow Naturalists Society, Geol. Dep. **1975**. Vol. 50. N. 4. (*in Russian*).

Sakhno V. G. Late Mesozoic and Cenozoic continental volcanism of East Asia. Vladivostok, Dalnauka. **2001**. 337 p. (*in Russian*).

Schmidt M. W. Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. Contrib. Mineral. Petrol. **1992**. Vol. 110. P. 304—310.

Stepnova Yu. A., Zalishchak B. L., Pakhomova V. A. Rare-earth mineralization of alkali magma of the Russian Far East: on the example of the Shibanovsky massif. Bull of FEB RAS. **2013**. N 3. P. 44—51. (*in Russian*).

Troshin Yu. P., Grebenshchikova V. I., Antonov A. Yu. Volatile components in biotites and ore specialization of intrusions. In.: Mineralogical criteria of ore mineralization. Leningrad, Nauka. **1981**. P. 73—83. (*in Russian*).

Troshin Yu. P., Grebenshchikova V. I., Boiko S. M. Geochemistry and petrology of rare metal plumbite granites. Novosibirsk: Nauka, **1983**. 184 p. (*in Russian*)

Поступила в редакцию
11 августа 2014 г.