

Ю.А. ШАБАНОВА, В.А. ПАХОМОВА, Б.Л. ЗАЛИЩАК, В.В. КОНОНОВ, А.А. КАРАБЦОВ,
Н.С. КАРМАНОВ

ХРУСТАЛЕНОСНЫЕ ПЕГМАТИТЫ ВЕРХНЕЕ-ШИБАНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СИХОТЭ-АЛИНЬ, ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

Рассмотрена геология камерных пегматитов с морионом и дымчатым кварцем Верхне-Шибановского олововольфрамового месторождения, приведены результаты термо- и криометрических исследований газово-жидких включений (ГЖВ) в кристаллах кварца. Исследованы кристаллографические особенности кварца, проведена типизация включений, установлены характер среды и физико-химические параметры образования кварца: температура 450—465 °С, давление 355—360 · 10⁵ Па, концентрация раствора 36,7% эквивалента NaCl. Методом инфракрасной спектроскопии в области 2000—650 см⁻¹ в ГЖВ установлены NH₃, NO, CH₄, H₃BO₃, HBO₂, H₂S, NO₂.

Проведенные исследования свидетельствуют о постмагматическом генезисе рассматриваемых кристаллов мориона и дымчатого кварца, которые относятся к завершающим стадиям процессов образования миароловых (хрусталеносных) пегматитов.

Современное состояние проблемы пегматитообразования предполагает существование двух типов пегматитов и большого числа достаточно обоснованных моделей пегматитообразования. Пегматиты первого типа образуются при кристаллизации остаточных пегматитовых расплавов, возникающих в процессах дифференциации гранитных plutонов. Такие пегматиты относятся к фтор-бериллиевому (топаз-берилловому) типу [6, 12] и отличаются наличием миароловых пустот-камер или занорышей. Пегматиты второго типа, более глубинные, формируются за счёт расплавов анатектического происхождения, выплавляющихся в связи с процессами регионального метаморфизма в условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций [7].

Формация миароловых пегматитов малых глубин, выделенная А.И. Гинзбургом [4] и Г.Г. Родионовым [4] вследствие развития теории А.Е. Ферсмана [12], объединяет хрусталеносные пегматиты и «пегматиты с драгоценными камнями», специализированные на самоцветы. Миароловые пегматиты подразделяются на камерные и занорышевые [3—5]. Характерные минералы камерных пегматитов фтор-бериллиевое типа — микроклин, альбит, дымчатый кварц, берилл, топаз, флюорит. Тела камерных пегматитов обычно обладают латеральной зональностью, которая выражается в смене от периферии к центру следующих зон: графической, пегматоидной, полевошпатовой, кварцевой, друзовой. В составе минералов пегматитов, которые относятся к формации редкометалльных, преобладают минералы, обедненные летучими компонентами: В, Ве, F, Al, K, Na, Si, Li, Nb, Sn, Ca, Ti, Mn [2]. В процессе кристаллизации не образуются пустоты, в отличие от миароловых пегматитов.

В период полевых и камеральных исследований Верхне-Шибановского месторождения выяснилось, что отнесение изученных пегматитов к опре-

деленному формационному типу осложнено рядом обстоятельств. Прежде всего данные о геологическом строении месторождения (фондовые материалы) оказались далеко не полными, так как геологические исследования были ориентированы на поиски олово-вольфрамовых руд. Во время проведения полевых работ в 2006—2007 гг. в пределах Верхне-Шибановского рудного поля оконтурен ареал распространения щелочных сиенитов: эгириновых и гастингситовых. Это позволяет рассматривать исследуемый район в качестве аналога известных редкометалльных месторождений Nb, Th и TR в Центральном Сихотэ-Алине (Соболиха (Иденгу), Поперечное, Погинское). На Верхне-Шибановском месторождении также не выяснено значение разных магматических комплексов для формирования рудных образований различной металлогенической специализации и «самоцветной» минерализации района.

Краткая геологическая характеристика месторождения

Верхне-Шибановское месторождение, расположенное на юго-восточных склонах хребта Синего, входит в состав восточной части Ханкайского супертеррейна. Рудное поле в плане овальной формы, вытянуто в северо-западном направлении, характеризуется широким развитием тектонических нарушений и разновозрастных интрузивных фаз, в том числе гранитных пегматитов (рис. 1). Это комплексное месторождение, известное как олововольфрамовое, содержит уникальный ограниченный и коллекционный материал: кристаллы и друзы мориона, дымчатого кварца, аметиста, горного хрусталя, касситерита, берилла, вольфрамита.

Площадь Шибановского рудного поля сложена интрузивными породами трёх разновозрастных комплексов: среднепалеозойским, позднепермским и позднемеловым. На западе развиты позднемеловые граниты, контактирующие по Шибановскому разлому с позднепермскими гранитами.

Позднемеловой интрузивный комплекс представлен гранитным массивом, занимающим цент-

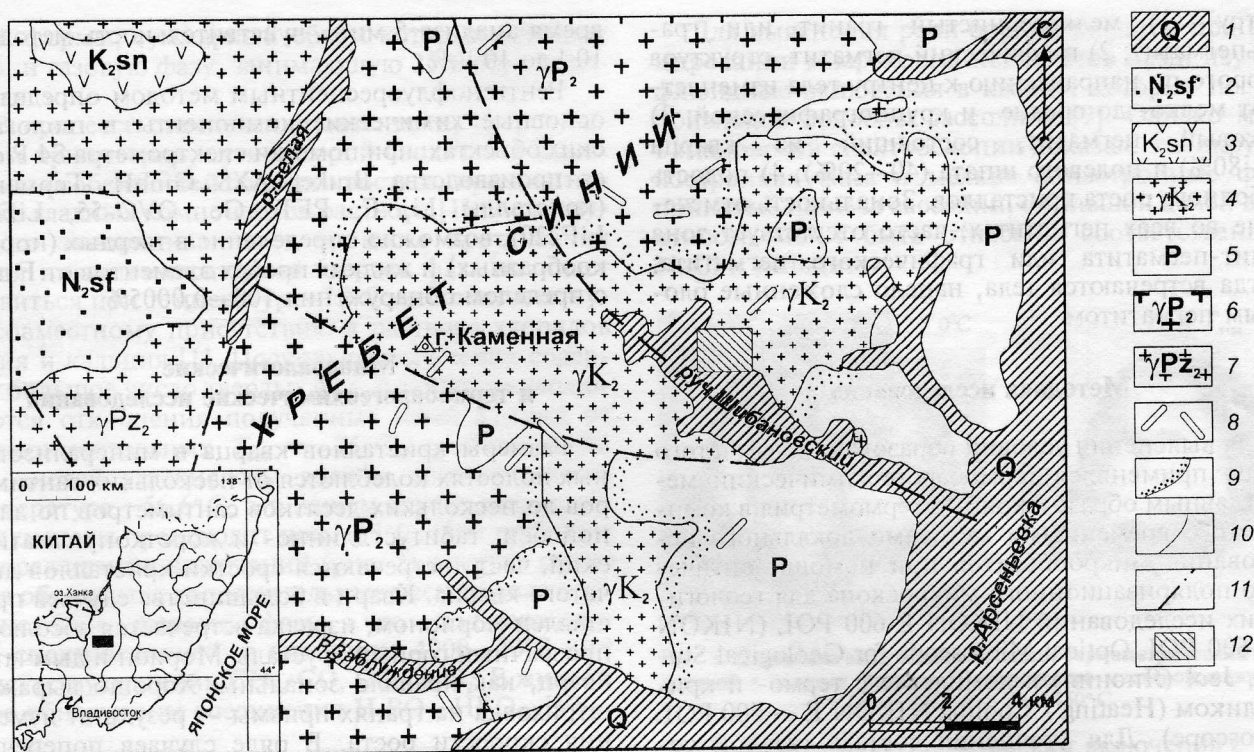


Рис. 1. Геологическая карта Верхнее-Шибановского месторождения: 1 — аллювиальные отложения; 2 — галечники и суглинки суйфунской свиты, неоген; 3 — андезиты и дациты, сенон; 4 — гранодиориты, плагиограниты, граниты, K₂; 5 — свиты песчано-глинистых пород (P), конгломератов, известняков, кислых и основных эффузивов и их туфов, нерасчлененных; 6 — средне- и крупнозернистые биотитовые граниты (P); 7 — лейкократовые граниты (Pz₂); 8 — разновозрастные крупные жилы аплитов, пегматитов, кварца, а также дайки кислых и основных пород; 9 — контактовые роговики и зоны метасоматоза; 10 — геологические границы нормальных стратиграфических и интрузивных контактов; 11 — линии разломов и тектонических контактов; 12 — район работ

ральную часть рудного поля. Шибановские граниты самые молодые: прорывают среднепалеозойские и пермские гранитоиды, имея с ними интрузивные контакты.

Внедрение гранитов Шибановского массива происходило в четыре фазы. К первой фазе относятся крупносреднезернистые роговообманковые, роговообманково-биотитовые и биотитовые граниты. Вторая фаза — главная и наиболее широко распространена. Именно к ней приурочено большинство пегматитовых и грейзеновых тел. Ко второй фазе отнесены среднезернистые биотитовые граниты, занимающие центральную и северо-восточную части массива: среднезернистые, мелкозернистые, неравномернозернистые породы светло-серого цвета за счет процессов выверивания становятся ржаво-серыми. Иногда встречаются плагиограниты. К третьей фазе относятся мелкозернистые биотитовые граниты. Четвертая фаза представлена порфировидными биотитовыми гранитами. Кроме перечисленных интрузивных пород, на площади месторождения нами установлены щелочные сиениты, геологическое положение которых пока не определено, так как эти породы обнаружены в делювии [13]. Щелочные сиениты представляют собой неравномернозернистые массивные лейкократовые породы, сложенные щелочным полевым шпатом (75—80%), альбитом (2—3), эгирином и эккерманитом (5—10), кварцем (до 5). По результатам эмиссионного спектрального ана-

лиза в сиенитах установлены (n·10⁻⁴% мас.): Zr 200—470, Be 2,3—10, Nb 18—63, Yb 4—11, Y 27—88, Sc 8—32, B 8—35, Pb 27—130, Cu 6—50, V 17—63, Ga 16—48, Cr 7—10, Sn 6—20, Zn 60—355, Ag 0,18—2,2, Ni 6—20, Mn 0,003—0,1, Mg 0,007—0,1, Fe—0,2, Ti 0,004—0,1, Li 0,003, Ca 0,004—0,7, Sr 0,01, Ba—0,04. Рентгенофлюоресцентным анализом, выполненным на спектрометре Pioneer 4, выявлены (n·10⁻⁴% мас.): S 20, Cl 100, V 19, Cr 13, Ba 223, Ni 6, Zn 48, Ga 23, Rb 29, Pb 25, Th 32, U 6, Sr 68, Y 22, Zr 176, Nb 13.

В пределах Шибановского массива дайки и жилы представлены гранит-порфирами, риолитами, пегматитами, грейзенами, ореолами окварцевания и олововольфрамовыми рудными зонами. В пегматитах развиты кристаллы берилла, мориона и дымчатого кварца. Пегматиты образуют небольшие тела линзовидной и жилкообразной форм северо-восточного, субмеридионального и субширотного простираний, среди которых встречаются как недифференцированные, так и зональные тела с друзовыми полостями в осевой части. Пегматиты развиты в среднезернистых биотитовых гранитах второй фазы, в меньшей степени — в мелкозернистых гранитах третьей фазы и образуют группы сближенных тел [15]. Пегматиты представляют собой линзы мощностью до 1,5 м, реже жилы и прожилки длиной от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров. В строении пегматитовых тел наблюдается зональность (от периферии к

центру): 1) мелкозернистый гранит или гранит-пегматит; 2) графический пегматит, структура которого по направлению к центру тела изменяется от мелко- до средне- и крупнографической; 3) блоковый пегматит, состоящий из кварца (60—80%) и полевого шпата (40—20%); 4) полость свободного роста кристаллов. Зональность отмечена не во всех пегматитах; часто отсутствует зона гранит-пегматита или графического пегматита; иногда встречаются тела, нацело сложенные блоковым пегматитом.

Методика исследования

Для выяснения условий образования дымчатого кварца применялся термобарогеохимический метод: главным образом крио- и термометрия в комплексе с современными методами локального исследования микрообъектов при помощи оптического поляризационного микроскопа для геологических исследований NIKON E 600 POL (NIKON E — 600 POL Optical Microscope for Geological Studies), Jeol (Япония) в комплекте с термо- и криостоликом (Heating / Cooling NIKON E — 600 POL Microscope). Для уточнения состава газовой составляющей использовался метод ИК-спектроскопии, который выполнялся в ДВГИ ДВО РАН на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nicolet 6700», с микроскопом «Continuum» фирмы Thermo Electron Corp., USA, Madison (с ИК-объективом «Ref-lachromat™ 15* ∞ v N.A. 0.58).

Для выяснения роли борной кислоты в растворах, формирующих кристаллы дымчатого кварца, применялся метод Рамановской спектроскопии (ИГиГ СО РАН, г. Новосибирск). Спектры комбинационного рассеяния света содержимого флюидных включений изучались при комнатной температуре в диапазоне от 200 до 1200 см⁻¹ с помощью КР-спектрометра X-Y Dylor OMARS69. В качестве возбуждающего излучения использовался луч Ar-лазера с длиной волны 514 нм и выходной мощностью $\approx 0,3$ Вт. Спектр регистрировался с помощью CCD детектора Princeton University, охлаждаемого по принципу Пелтье. Диаметр области возбуждения ≈ 2 мкм.

Состав минеральных включений в кварце установлен на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430 VP, оборудованном аналитической приставкой — энергодисперсионным спектрометром INCA Energy (ГИН СО РАН).

Рентгендифракционные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматизированным излучением. Для работы с небольшими количествами вещества, отдельными зернами минералов и монокристаллами использовались источник рентгеновского излучения ИРИС и камеры Дебая, Гандольфи. Для идентификации фаз использовался программный комплекс PD Win, содержащий сведения о более чем 75000 соединений.

Эмиссионный спектральный анализ проводился на приборах PGS II и ДФС-8 испарением пробы в дуге переменного тока. Навеска пробы 30 мг,

время анализа 5 мин., чувствительность метода от 10⁻⁴ до 10⁻¹² %.

Рентгенофлуоресцентным методом определены основные химические компоненты в геологических объектах: при помощи спектрометра S4 Pioneer производства Bruker AXS GmbH, Германия, (кристаллы Li, F, PET, Ge, OVO-55, LiF200, LiF220), возможно определение в твердых (порошкообразных) и жидких пробах элементов от F до U с пределом обнаружения 100—0,0005%.

Минералогические и термобарогеохимические исследования

Размеры кристаллов кварца в минерализованных полостях колеблются от нескольких сантиметров до нескольких десятков сантиметров по длинной оси, габитус длинно- и короткопризматический, часто встречаются сростки кристаллов дымчатого кварца. Кварц в большинстве случаев представлен морионом, изредка встречается абсолютно прозрачный горный хрусталь. Морион и дымчатый кварц, как правило зональны. Хорошо выражена штриховка на гранях призмы — результат изменения скорости роста. В ряде случаев поперечная штриховка приводит к образованию обелисковидных кристаллов (музогабитуса), диаметр которых в зоне призмы уменьшается к головке, что связано с увеличением частоты поперечной штриховки по мере роста кристалла и обусловлено ритмичным слоистым отложением вещества. Такая ступенчатая непрерывная штриховка характеризует условия, благоприятные для образования кондиционных кристаллов дымчатого кварца рассматриваемого месторождения [14].

Дымчатый кварц Верхне-Шибановского месторождения имеет насыщенный желтовато-коричневый цвет, природный дымчатый оттенок. По системе Gemological Institute of America, оттенок — Y (желтый), тон — exdk (чрезвычайно темный), насыщенность — slgr (slbr) (светло-сероватая, светло-коричневая). Прозрачность ограничивается наличием различного рода дефектов и насыщенностью окраски.

Визуально-оптическое изучение пластин из дымчатого кварца позволило провести типизацию включений и выявить временную последовательность их образования. По фазовому составу и времени образования выделяются четыре группы включений: 1) первичные газовой-жидкие (ГЖВ) с твердыми фазами; 2) первично-вторичные газовой-жидкие с твердыми фазами; 3) поздние вторичные существенно газовые; 4) вторичные газовой-жидкие двухфазные.

Среди минералов пегматитов наиболее подходит для изучения включений кварц, в котором они приурочены к зонам роста, что однозначно свидетельствует об их первичности. Размер газовой-жидких включений с твердыми фазами несколько десятков—сотен микрон, хотя встречаются и более мелкие. Исследованы первичные включения, содержащие жидкость и две твердые фазы кубиче-

ской формы, суммарный объем которых составил 35%, и газовую фазу, занимающую 25% объема вакуоли.

В процессе определения эвтектики, по результатам криометрии, суть которой сводится к выявлению особенностей солевого состава, при диагностике главных компонентов раствора [1] после глубокого замораживания, в процессе протаивания самая низкотемпературная твердая фаза начинает плавиться при температуре -75°C , что соответствует совместному присутствию в растворе хлоридов лития и кальция [1]. Поскольку включения содержат большое число твердых фаз, и зачастую наблюдаются отклонения полученных нами данных от экспериментальных $T_{\text{эвт}} = -75^{\circ}\text{C}$, тройная точка для чистой углекислоты должна соответствовать температуре $-56,6^{\circ}\text{C}$, а в нашем случае плавление углекислоты происходит при -58°C . При глубоком замораживании включений (рис. 2) в кайме пузырька образуются дополнительные несмешиваемые с углекислотой газовые фазы, что подтверждено ИК-спектроскопией: в диапазоне $4000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ присутствуют линии CH_4 , CO , CO_2 , NO_2 . В жидкой фазе обнаружены соединения H_3BO_3 , HBO_2 , H^+S .

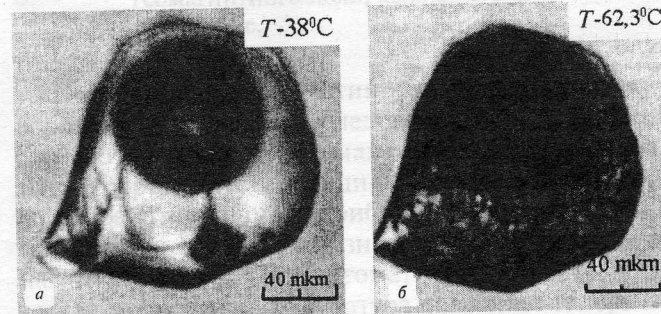


Рис. 2. Изменение включений в процессе криометрических исследований в кварцах Верхне-Шибановского месторождения: а — при -38°C , б — при $-62,3^{\circ}\text{C}$

При нагревании первичных ГЖВ растворение твердой фазы происходит при температуре $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$, что в данном случае является температурой гомогенизации (близкой к температуре минералообразования) (рис. 3). Согласно диаграмме зависимости температуры гомогенизации и концентрации растворов, давление насыщенного пара раствора NaCl составляет $355\text{--}360 \cdot 10^5\text{ Па}$ [8].

Среди твердых фаз во включениях преобладают кубические фазы (имеющие температуру плавления, равную 246°C), что соответствует температуре плавления галита.

Для выяснения роли борной кислоты при формировании миоароловых пегматитов нами изучены флюидные включения в кварце, которые по ряду признаков подобны сассолину [9]. Однако метод Рамановской спектроскопии показал, что округлая изотропная фаза и мелкие анизотропные фазы, принятые нами за сассолин, с большой долей вероятности могут быть отнесены соответственно к NaCl и кальциту.

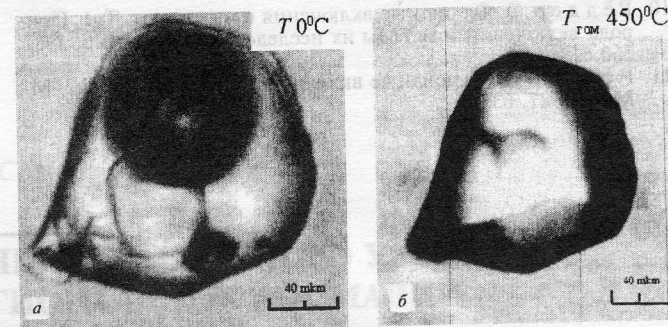


Рис. 3. Изменение включений в процессе термометрических исследований в кварцах Верхне-Шибановского месторождения: а — при 0°C , б — при 450°C

Особый интерес представляют включения с твердыми фазами, отнесенные нами к комбинированному [10, 11]. В этих включениях иногда отмечаются минеральные фазы, которые не реагируют на нагрев до температуры гомогенизации ($400\text{--}465^{\circ}\text{C}$). В результате анализа одной из таких тугоплавких фаз на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430 VP, оборудованном энергодисперсионным спектрометром INCA Energy (ГИН СО РАН), установлен ее состав (в %): SiO_2 76,35, Al_2O_3 23,88, CaO 1,91, Na_2O 12,26, что соответствует составу альбита и подтверждено рентгенофазовым анализом.

Выводы

1. В пределах рудного поля Верхне-Шибановского месторождения установлен ареал тел щелочных сиенитов, что является одним из признаков потенциальной рудоносности магматических комплексов на Ta, Nb и TR.
2. Выявлены РТ-параметры образования кварца хрусталеносных пегматитов Верхне-Шибановского месторождения: температура соответствует интервалу $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$, давление $350 \cdot 10^5\text{ Па}$, состав раствора: хлориды Li, Ca, Na, концентрация раствора 36,7% эквивалента NaCl , для установленной температуры гомогенизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко А.С. Анализ солевого состава растворов газозо-жидких включений в минералах методом криометрии // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений / Под ред Н.П. Лаврова. М., 1982, С. 37—47.
2. Гадиятов В.Г. Камнесамцветные формации Северо-Востока Азии. Воронеж, 2005. 271 с.
3. Гинзбург А.И. Геохимические особенности пегматитового процесса. // Минералогия и генезис пегматитов. М., 1960. С. 5—16.
4. Гинзбург А.И., Родионов Г.Г., Давиденко И.В. Вопросы геологии и генезиса пегматитов // Геология месторождений редких элементов. В. 22. М: Госгеолтехиздат, 1964. 135 с.
5. Гинзбург А.И., Родионов Г.Г. О глубинах формирования гранитных пегматитов // Геология рудных месторождений. 1960. № 1. С. 45—54.
6. Иванов А.Н., Шакин Б.М. Эволюция пегматитообразования в регионах с многоэтапным гранитоидным магматизмом. Новосибирск: Изд-во «Наука» Сибирское отделение, 1983. 164 с.

7. Косухин О.Н., Бакуменко И.Т., Чупин В.П. Магматический этап формирования гранитных пегматитов. Новосибирск: Наука, 1984. 125 с.
8. Котельникова З.А. Синтетические и природные флюидные включения как основа моделирования режима летучих при петрогенезе. Дисс. ... докт геол-мин. наук. М., 2001. 273 с.
9. Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В. Е., Смирнов С.З. Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H_3BO_3) во флюидных включениях // Петрология. 2000. Т. 8. № 3. С. 241—266.
10. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. Т. 1. Природа включений и методы их исследования. М.: Мир, 1987. 560 с.
11. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. Т. 2. М.: Мир, 1987. 632 с.
12. Ферсман А.Е. Пегматиты. Т. 1. М., 1940. 712 с.
13. Шабанова Ю.А. Типоморфизм кварца олово-вольфрамового месторождения (Приморье) // Строение литосферы и геодинамика. Иркутск, 2007. С 172—173.
14. Юргенсон Г.А. Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра. 1984. 390 с.
15. Shabanova Yu. A., B.L. Zalishchak, M. A. Ushkova. // Smoky quartz from the Primorsky Region in the Russian Far East. Journal of the Gemmological Association of Hong Kong. 2006. XXVII. P. 44—45.

Дальневосточный геологический
институт ДВО РАН
Рецензент — Б.И. Пирогов