

## ГЕОХИМИЯ

УДК [553.2+552.43](571.66)

# ГРОТИТ ГРАНАТ-СЛЮДИСТЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛАНЦЕВ ШИХТИНСКОЙ СВИТЫ СРЕДИННОКАМЧАТСКОГО МАССИВА

© 2011 г. И. А. Тарапин, З. Г. Бадрединов, В. М. Чубаров, О. И. Шарова

Представлено академиком Н.В. Соболевым 20.01.2011 г.

Поступило 07.02.2011 г.

Интерес к минералогии титанита обусловлен появившейся возможностью использования этого минерала для радиоизотопного датирования возраста пород и для термодинамических расчетов процессов минералообразования, а также тем, что в состав некоторых титанитов в высоких концентрациях входят редкоземельные элементы. Впервые природный высокоглиноземистый титанит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 8$  мас. %) был описан из амфибол-цизитовых эклогитов Норвегии [1].

Гротит  $(\text{Ca}, \text{REE})(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe})\text{SiO}_4(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$  – богатая алюминием и фтором разновидность титанита. Al и F входят в его структуру, изовалентно замещая кремний и кислород. Позицию фтора в структуре титанита может частично или полностью занимать ион гидроксила. Титаниты, в состав которых преобладает гидроксил-ион, выделены в группу выоягнатитов, характерных для метасоматических пород и метаморфических образований низких ступеней метаморфизма.

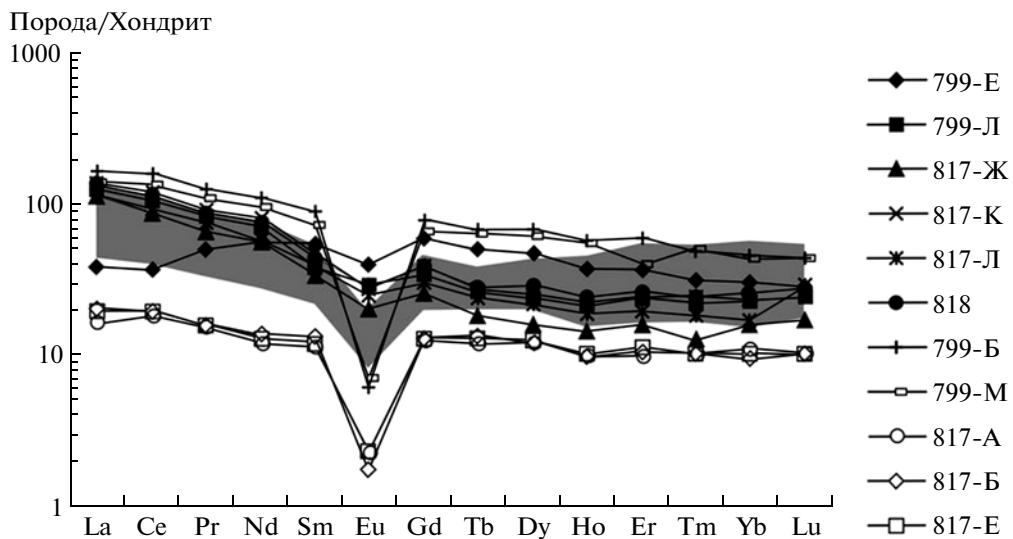
Гротиты кристаллизуются в широком интервале температур и давлений от сверхбарических [2] до зеленосланцевой фации [3]. Экспериментальные исследования показывают, что рост давления способствует входению алюминия в структуру титанита, а рост температуры вызывает обратный эффект [4], поэтому высокоглиноземистые титаниты-гротиты являются характерной минеральной фазой метаморфических пород ультравысоких давлений. Однако состав высокоглиноземистого титанита определяется не только  $PT$ -условиями метаморфизма, но и составом породы и флюидной фазы, а именно соотношением во флюиде  $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$  [5]. Появление гротита в метаморфических породах низких и умеренных давлений обусловлено повышенной активностью фтора минералообра-

зующей среды, что позволяет использовать гротиты в качестве индикатора фтористости метаморфогенного флюида [3].

В настоящей публикации рассмотрены высокоглиноземистые титаниты-гротиты с повышенным содержанием фтора из метаморфических пород Срединнокамчатского массива. В пределах массива гротит был обнаружен в апотерригенных кристаллических сланцах шихтинской свиты правобережья истоков р. Крутогорова. Шихтинская свита сложена гранат-слюдистыми ± ставролит кристаллическими сланцами с маломощными разбудинированными прослоями песчанистого состава и реже прослоями со значительной примесью базитового вулканогенного материала, количество которого увеличивается вверх по разрезу при переходе к отложениям андриановской свиты.

По данным исследователей [6–9], шихтинская свита со стратиграфическим несогласием залегает на гнейсированных гранитах крутогоровского массива, прорывающих отложения колпаковской серии – фундамента Срединнокамчатского массива, имея в основании маломощный (до 1.5 м) не выдержаный по простирианию базальный горизонт мелкозернистых лейкократовых гранат-слюдистых “метапесчанников”. В нижних частях разреза шихтинской свиты иногда встречаются округлые и уплощенные обломки гнейсированных крутогоровских гранитов и плагиогнейсов колпаковской серии размером от нескольких сантиметров до нескольких метров. Отложения шихтинской свиты не выдержаны по простирианию и во многих участках непосредственно на крутогоровских гранитах залегают вулканогенные образования андриановской свиты, имеющие в своем основании горизонт серпентинитового меланжа, бластомилонитов и тектонических брекций ультраосновного и основного состава [6, 9]. По мнению авторов [10, 11], кристаллические сланцы шихтинской свиты отделены от залегающих ниже плагиогнейсов колпаковской серии разломной зоной Андриановского надвига. Вероятно, редкие обломки гранитов и плагиогнейсов в основании шихтинской свиты также являются тектони-

Дальневосточный геологический институт  
Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Владивосток  
Институт вулканологии и сейсмологии  
Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Владивосток



**Рис. 1.** Нормированные к хондриту [13] графики содержаний РЗЭ для метаморфических пород шихтинской свиты Срединнокамчатского массива. Обр. 799-Е, 799-Л, 817-Ж, 817-Л, 818 – гранат-слюдистые ± ставролит кристаллические сланцы; обр. 799-Б, 799-М, 817-А, 817-Б, 817-Е – гранат-слюдистые лейкократовые метапесчаники базального горизонта. Серым цветом показана область РЗЭ гнейсированных гранитов крутогоровского массива.

ческими брекчиями горизонта бластомилюнитов, сформированных при тектонических процессах скучивания и надвигообразования.

Гранат-слюдистые ± ставролит кристаллические сланцы – наиболее распространенные породы шихтинской свиты. Они состоят из порфиробласт высокожелезистого ( $X_{\text{Mg}} = 0.025–0.055$ )<sup>1</sup> и высококальциевого ( $X_{\text{Ca}} = 0.20–0.28$ ) граната с прогрессивной зональностью и крупных кристаллов ставролита ( $X_{\text{Mg}} = 0.15–0.18$ ). Лепидогранобластовая основная масса сложена агрегатом кислого плагиоклаза (олигоклаз-андезина), биотита, мусковита и кварца с небольшим количеством турмалина, графита, титанита, апатита, циркона и рудных минералов. Параметры метаморфизма пород, вычисленные по коэффициенту распределения Fe и Mg между железомагниевыми фазами, отвечают температуре 500–550°C и давлению  $2–4 \cdot 10^8$  Па.

Метапесчаники базального горизонта шихтинской свиты – кремнекислые породы с содержанием  $\text{SiO}_2 = 67–77$  мас. % характеризуются ассоциацией граната с биотитом, мусковитом, кислым плагиоклазом, калиевым полевым шпатом и кварцем. Аксессорные минералы – турмалин, титанит, циркон, ортит, апатит и ильменит. Гранат образует мелкие порфиробласты, отличающиеся высокой железистостью и кальциевостью ( $X_{\text{Mg}} = 0.02–0.13$ ;  $X_{\text{Ca}} = 0.10–0.35$ ). Зональность кристаллов граната прогрессивная и только в самых краевых частях некоторых кристаллов отмечается

<sup>1</sup>  $X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg})$ ,  $X_{\text{Ca}} = \text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe})$ .

рост содержания  $\text{MnO}$ , свидетельствуя о наложении регressive изменений.

Редкие обломки плагиогнейсов колпаковской серии в кристаллических сланцах шихтинской свиты обладают рядом специфических особенностей. Гранат плагиогнейсов характеризуется сложной (оптической) зональностью, аналогичной зональности кристаллов граната плагиогнейсов колпаковской серии верховья р. Левая Коль [12].

Химический состав кристаллических сланцев свидетельствует, что исходными породами служили граувакки и монтмориллонитовые глины и только метапесчаники базального горизонта по составу ближе к субграуваккам и аркозам. На диаграмме (рис. 1) приведены содержания РЗЭ пород шихтинской свиты, нормированные к составу хондрита [13]. Из диаграммы видно, что концентрация РЗЭ в кристаллосланцах аналогична их содержанию в крутогоровских гнейсированных гранитах, а метапесчаники базального горизонта значительно отличаются по содержанию РЗЭ, резко отличаясь как от кристаллических сланцев свиты, так и от гнейсированных гранитов. Это является дополнительным свидетельством того, что эти породы образовались не за счет разрушения крутогоровских гранитов. Вероятнее всего метапесчаники базального горизонта – метаморфизованные лейкократовые кремнекислые образования интрузивного или эфузивного генезиса.

Исследования титанита, выполненные на рентгеновском микроанализаторе, показали, что во всех разновидностях пород, кроме обломков крутогоровских гранитов, титанит является вторичным минералом. Он вместе с хлоритом ( $\pm$ эпи-

дот) развивается в виде мелких (размером до 30 мкм) неправильных обособлений и тонких прожилков, приуроченных к трещинам спайности в биотите, мусковите и амфиболе, и частично замещает ильменит (рис. 2).

В обломках кругогоровских гнейсированных гранитов, наряду с вторичным титанитом, присутствуют кристаллы первичного магматического титанита, частично замещенные ильменитом и рутилом в процессе метаморфизма (рис. 3).

Состав изученных титанитов отражен в табл. 1, из которой следует, что первичные титаниты гнейсированных гранитов (ан. 13) и вторичные титаниты, развивающиеся по ильмениту (ан. 1), содержат низкие концентрации фтора и алюминия. В противоположность этому, вторичные титаниты-гроциты, образующиеся при хлоритизации биотита, мусковита и амфиболя, а также замещающие первичный титанит гранитов, характеризуются повышенными и высокими содержаниями алюминия и фтора, изменяющимися в пределах небольшого участка породы. При этом в гроцитах отмечается обратная линейная



Рис. 2. Вторичный титанит-гроцит, развивающийся по биотиту и ильмениту (обр. 818-А – полосчатый амфибол-гранат-слюдистый кристаллосланец).

корреляция между концентрациями оксидов титана и алюминия.

Присутствие на небольшом участке породы (размером 100 × 100 мкм) титанитов, существенно

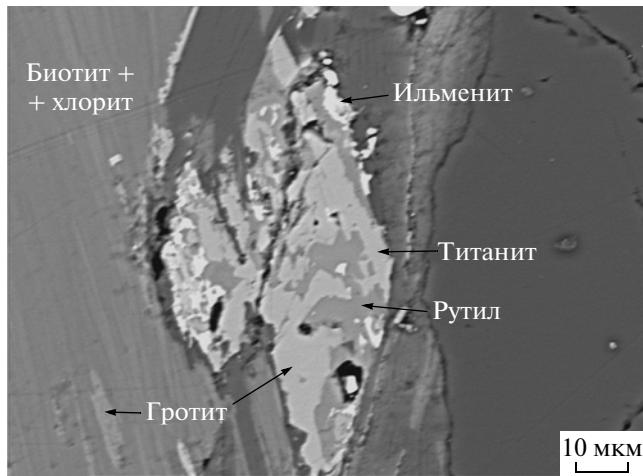
**Таблица 1.** Состав титанита и гроцита из гранат-слюдистых кристаллических сланцев шихтинской свиты и гнейсированных гранитов кругогоровского массива

Компонент	Обр. 818-А						Обр. 817-И			Обр. 817-К			Обр. 820-Д	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	26.58	28.59	28.48	27.93	28.40	27.79	27.58	27.68	28.32	24.86	26.72	26.73	26.92	25.52
TiO <sub>2</sub>	41.69	30.62	30.00	34.27	34.52	34.37	35.31	35.62	18.49	27.32	24.85	26.98	35.56	31.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.79	6.45	7.86	4.58	4.68	4.60	3.79	3.37	14.99	7.25	9.86	7.29	1.88	4.80
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.54	0.54				0.52								
FeO	2.11	0.79	0.81	0.54	0.51	0.67	0.83		1.48	1.22	1.23	0.83	0.41	1.92
SiO <sub>2</sub>	28.01	30.80	31.74	29.96	30.53	30.46	30.69	30.11	31.17	32.29	31.15	33.05	30.31	30.72
K <sub>2</sub> O			0.40	0.21		0.34	0.21			1.01				
F	1.16	2.14	3.65	1.60	2.12	1.88	1.63	1.37	6.07	3.68	4.69	4.79	1.47	2.93
-O=F <sub>2</sub>	0.49	0.90	1.54	0.67	0.89	0.79	0.56	0.46	2.06	1.55	1.97	2.02	0.62	1.23
Сумма	100.39	99.03	101.40	98.42	99.87	99.84	99.48	97.69	98.46	96.08	96.53	97.65	95.93	96.31

#### Кристаллохимические коэффициенты

Ca	0.911	0.976	0.950	0.972	0.975	0.950	0.947	0.974	0.948	0.825	0.916	0.867	0.952	0.887
Ti	0.900	0.723	0.691	0.810	0.810	0.796	0.835	0.870	0.409	0.636	0.595	0.614	0.882	0.770
Al	0.030	0.242	0.288	0.175	0.177	0.173	0.143	0.130	0.552	0.265	0.372	0.260	0.073	0.184
Fe <sup>3+</sup>	0.0560	0.021	0.021	0.015	0.014	0.018	0.022		0.039	0.032	0.033	0.021	0.010	0.047
V	0.014	0.014			0.013									
Si	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
F	0.122	0.225	0.384	0.168	0.223	0.198	0.172	0.144	0.639	0.387	0.494	0.504	0.155	0.308
OH	0.128	0.072	0.025	0.078	0.018	0.080	0.100	0.038	0.055	0.529	0.079	0.464	0.162	0.147
O	4.750	4.700	4.590	4.754	4.759	4.722	4.729	4.818	4.306	4.084	4.428	4.032	4.683	4.544

Примечание. Анализы выполнены на микроанализаторе JXA8100 (ДВГИ ДВО РАН). Расчет кристаллохимических формул коэффициентов проведен по методике [14]. Из-за мельчайших размеров зерен титанита соотношения концентраций алюминия и фтора в ряде анализов не отвечают стехиометрии. Обр. 817-И, 817-К – гранат-слюдистый ± ставролит кристаллический сланец; обр. 818-А – полосчатый кристаллический сланец (чередование гранат-биотитовых и гранат-амфиболовых полосок); обр. 820-Д – обломок гранат-биотитового гнейсированного гранита из кристаллосланца шихтинской свиты. Ан. 1 – вторичный титанит, замещающий ильменит; ан. 2–12 – вторичные титаниты, образующиеся при хлоритизации биотита; ан. 13 – первичный магматический титанит; ан. 14 – вторичный титанит, образующийся при замещении магматического титанита.



**Рис. 3.** Первичный титанит из гнейсированных гранитов кругогоровского массива (обр. 820-Д).

отличающихся содержаниями фтора и алюминия (табл. 1), и вторичный характер титанитовой минерализации по отношению к основным метаморфенным минералам исключают привнос фтора в породы глубинным метаморфогенным флюидом. Очевидно, источником фтора служили фторсодержащие минералы (биотит, мусковит и амфибол), испытавшие хлоритизацию на этапе постметаморфического регрессивного изменения пород. И хотя содержание фтора в этих минералах ниже предела чувствительности микрозондового анализа, его оказалось достаточно, чтобы сформировать мельчайшие кристаллы высоко-кофтористых и высокоглиноземистых гротитов.

Таким образом, исследования показали, что титаниты-гротиты кристаллических сланцев шихтинской свиты Срединнокамчатского массива, содержащие повышенные концентрации фтора и алюминия, сформировались в условиях низких температур и давлений зеленосланцевой фации и характеризуются отчетливой обратной корреляцией содержаний алюминия и титана. Предполагается, что образование гротита в метаморфических породах за счет хлоритизации фторсодержащих

минералов – широко распространенное явление, но пока мало исследованное. Признаками формирования гротитов в условиях локального повышения активности фтора являются: а) парагенезис титанитов с хлоритом, калиевым полевым шпатом и эпидотом, замещающими темноцветные минералы; б) развитие гротита в породе в виде мелких (10–30 мкм) неправильных обособлений и жилок, приуроченных к зонам спаянности и дислокаций замещаемых минералов; в) значительные вариации содержаний алюминия и фтора в титанитах в пределах небольшого участка породы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Smith D.C. // Geolognytt. 1977. V. 10. P. 32–33.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S. // Nature. 1990. V. 343. № 6260. P. 742–745.
- Vash A.C., Avchenko O.B., Karabtsov A.A., Stenaynov B.A. // ДАН. 2009. Т. 428. № 3. С. 353–357.
- Troitzsch U., Ellis D.J. // Contribs and Mineral. Petrol. 2002. V. 142. № 5. P. 543–563.
- Markl G., Piazolo S. // Amer. Miner. 1999. V. 84. № 1/2. P. 37–47.
- Ханчук А.И. Эволюция древней сиалической коры в островодужных системах Восточной Азии. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1985. 138 с.
- Рихтер А.В. // Геотектоника. 1995. № 1. С. 71–78.
- Соловьев А.В. Изучение тектонических процессов в областях конвергенции литосферных плит. Методы трекового датирования и структурного анализа // Тр. ГИН РАН. В. 577. М.: Наука, 2008. 317 с.
- Houligan J.K., Brandon M.T., Soloviev A.V., et al. // Amer. J. Sci. 2009. V. 309. № 5. P. 333–396.
- Кирмасов А.Б., Соловьев А.В., Хоуриган Дж.К. // Геотектоника. 2004. № 4. С. 64–90.
- Шапиро М.Н., Соловьев А.В., Хоуриган Дж.К. // Геотектоника. 2008. № 6. С. 70–91.
- Тарарин И.А. // Геология и геофизика. 1981. № 6. С. 45–56.
- Sun S.S., McDonough W.F. // Geol. Soc. Amer. Spec. Publ. 1989. № 42. P. 313–345.
- Oberti R., Smith D.C., Rossi G., Caucia F. // Europ. J. Mineral. 1991. V. 3. P. 777–792.