УДК: 552.11(470.5)

# МАГМАТИЧЕСКИЙ АНГИДРИТ И АПАТИТ В ЭПИДОТСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРАХ СРЕДНЕГО УРАЛА

© 2013 г. И. С. Авдонина, С. В. Прибавкин

Институт геологии и геохимии УрО РАН 620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7 E-mail: iavdonina@gmail.com

Поступила в редакцию 21.01.2013 г.

Среднедевонские эпидотсодержащие порфиры трахиандезит-трахидацитового состава образуют дайковое поле, расположенное в зоне активной континентальной окраины Среднеуральского сегмента Уральского складчатого пояса. Минеральный состав порфиров характеризуется ассоциацией вкрапленников плагиоклаза, амфибола, биотита, эпидота, титанита, серосодержащего апатита и магматического ангидрита. Апатит обладает осцилляторным типом зональности по сере и прогрессивным по фтору. Содержание SO<sub>3</sub> варьирует от 0.5 до 1.5 мас. % в ядрах и от 0.05 до 0.2 мас. % в каймах фенокристов апатита. Ангидрит образует включения в бедном серой апатите и псевдоморфно замещенные вкрапленники размером до 4 мм. Кристаллизация богатого серой апатита происходила при 850–800°С и 10–8 кбар. Бедный серой апатит в парагенезисе с ангидритом был образован при 725–700°С и 7.5–6 кбар. Исходная магма была очень богата водой, сульфат-насыщенной и окисленной с фугитивностью кислорода – 0.5– 1.5 лог. ед. выше буфера NNO. Источником серы могли являться как обогащенные сульфидами породы нижней коры, так и эманации мантийных флюидов, отделяющихся от мафических магм.

Ключевые слова: сера, апатит, магматический ангидрит.

#### ВВЕДЕНИЕ

Магматический ангидрит обнаружен в лавах промежуточного состава среди современных извержений вулканов Тихоокеанского огненного кольца: Пинатубо, Эль-Чичон, Ласкар, Невадо-дель-Руис, Шевелуч и других [11, 13, 15, 18], а также в древних магматических породах среднего и кислого состава из Северной и Южной Америки, Азии: Эль-Тениенте, Санта Рита, Игл Маунтин, Каджон Пасс, Кулонг [8, 10, 12, 23, 34, 37].

Присутствие в породах магматического ангидрита и серосодержащего апатита является прямым свидетельством повышенного содержания сульфатов в магмах. Их наличие также зависит от состава расплава, солености флюида, температуры, летучести кислорода и общего содержания серы в магме [9, 13, 18, 21, 24]. Например, сера в форме сульфата характерна для окисленных дацитовых магм, где ее содержание достигает 1000 г/т при 950°С и при  $fO_2$ более 2 лог. единиц выше буфера NNO [13]. В таких условиях, кроме сульфатной формы, сера может присутствовать и виде газовой фазы, о чем свидетельствуют данные, полученные перед извержением вулкана Пинатубо [36].

В работе представлены новые данные по эпидотсодержащим порфирам трахиандезит-трахидацитового состава из окрестностей Екатеринбурга, Средний Урал. Эти породы характеризуются наличием вкрапленников содержащего серу апатита и ангидрита и могут рассматриваться как пример существования сульфат-насыщенных условий в магматических системах.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Уральский складчатый пояс сформирован в результате субдукции Уральского палеоокеана и Восточно-Европейского континента с Сибирско-Казахстанскими террейнами в среднем и верхнем палеозое. Эпидотсодержащие порфиры выявлены в зоне активной континентальной окраины Среднеуральского сегмента складчатого пояса, маркируемой широким развитием габбро-тоналит-гранодиоритгранитного (ГТГГ) магматизма и комагматичных им андезитов каменноугольного возраста, интрудирующих островодужные базальт-андезитовые и базальт-риолитовые серии девона (рис. 1а) [2, 14]. Дайки порфиров обнаружены на территории площадью 28 км<sup>2</sup> на юго-восточной окраине Екатеринбурга, в центре которой располагается Нижне-Исетский пруд. Дайковое поле вытянуто в западсеверо-западном направлении и насчитывает около 40 крутопадающих дайковых тел (рис. 1б). Их мощность варьирует от нескольких сантиметров до 3 м, длина достигает 550 м и более. Дайки прорывают вулканиты и вулканогенно-осадочные породы раннего девона, представленные пироксеновы-



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта окрестностей Екатеринбурга (а) по И.Д. Соболеву (1986), Г.Н. Кузовкому (1987); дайковое поле эпидотсодержащих порфиров (б).

1 – песчаники, известняки C<sub>1</sub>; 2 – туфовые конгломераты, туфовые песчаники D<sub>2-3</sub>; 3 – базальты, андезибазальты, туфы D<sub>1</sub>; 4 – кремнистые осадки S<sub>1-2</sub>; 5 – базальты, андезиты O<sub>3</sub>–S<sub>1</sub>; 6 – базальты, туфы, кремнистые глинистые сланцы, яшмы O<sub>2-3</sub>; 7 – конгломераты, кварцевые песчаники, зеленые сланцы, базальты є<sub>3</sub>–O<sub>3</sub>; 8 – гнейсы; 9 – офиолиты; 10 – дуниты; 11 – пироксениты; 12 – меланогаббро; 13 – габбро; 14 – гранодиориты, кварцевые диориты; 15 – граниты, 16 –дайки эпидотсодержащих порфиров.

ми базальтами, андезибазальтами, туфами, кремнистыми осадками, претерпевшими зеленокаменный метаморфизм и ороговикование вблизи гранитных интрузий. В западной части дайкового поля порфиры прорывают породы Уктусского дунитклинопироксенит-габбрового массива, с возрастом древнее 400 млн. лет [3]. Верхняя возрастная граница порфиров определяется возрастом секущих даек гранитного состава, принадлежащих комплексу окраинно-континентальных ГТГГ массивов с возрастом 320–300 млн. лет [5]. U-Pb (SHRIMP-II) возраст двух образцов эпидотсодержащих порфиров составляет 388 ± 2 млн. лет и 389 ± 6 млн. лет (рис. 2). Образование их происходило в островодужной, переходной к окраинно-континентальной обстановке [2, 14].

ЛИТОСФЕРА № 4 2013



**Рис. 2.** U-Pb возраст цирконов из эпидотсодержащих порфиров.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав пород определен с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра СРМ-18 в аналитическом центре "Геоаналитик" Института геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, FeO, Na<sub>2</sub>O и потери были определены методом "мокрой" химии. Содержания редких элементов (включая редкоземельные элементы) определялись на массспектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS ELAN 9000 с использованием стандартной процедуры. Определение химического состава минералов было произведено с помощью микрозондового анализатора Cameca SX100 (аналитик Д.А. Замятин). Предел обнаружения большинства элементов составляет 0.02 мас. %. Определение U-Pb возраста цирконов проведено с помощью мультиколлекторного вторично-ионного высокоразрешающего масс-спектрометра (SHRIMP-II) в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ. Размер пучка близок к 25–30 мкм, а интенсивность луча соответствовала 10 нА. Каждое пятое измерение было проведено, с использованием цирконового стандарта TEMORA, который соответствует возрасту <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, равному 416 ± 0.24 млн. лет.

## МИНЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОД

Эпидотсодержащие порфиры по минеральному составу можно разделить на амфиболовые и биотитовые разности. Для первых характерно присутствие вкрапленников амфибола и титанита, для вторых – биотита и граната. Изучаемые породы характеризуются полифировой структурой. Размер фенокристаллов широко варьирует. Самые большие кристаллы представлены плагиоклазом и эпидотом (до 30 мм). Амфибол, биотит, кварц и полиминеральные псевдоморфозы по ангидриту имеют меньший размер (до 5 мм). Наиболее мелкие фенокристы представлены гранатом, титанитом и апатитом (до 1.5 мм). Количество вкрапленников варьирует от 30 до 70%. Более подробная информация о наборе и содержании вкрапленников представлена в табл. 1. Базис пород тонкозернистый или афанитовый с размером зерен менее 0.01 мм. Он состоит из альбита, калиевого полевого шпата, серицита и вторичных минералов группы эпидота. Текстура пород массивная, реже флюидальная. Более подробное петрографическое и минералогическое описание дано в работе [29].

На петрохимической диаграмме TAS (рис. 3), амфиболовые разности порфиров располагаются в области субщелочных пород трахиандезитового состава, а биотитовые разности-в области трахидацитов. Порфиры содержат 6–10 мас. % (Na<sub>2</sub>O +  $K_2$ O) при 55-65 мас. % SiO<sub>2</sub>. По содержанию K<sub>2</sub>O они соответствуют низко- и умереннокалиевым разностям. Несмотря на высокое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17-21 мас. %), породы имеют индекс глиноземистости A/CNK =  $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O) = 0.71 - 1.17$ , что соответствует умеренноглиноземистым и высокоглиноземистым разностям. Распределение РЭ и РЗЭ в порфирах показывает обеднение такими высокозарядными элементами, как Ta, Nb, Ti и обогащение Sr, Pb, указывающее на их надсубдукционную геодинамическую позицию (рис. 4). В то же время, присутствие положительных аномалий U, K, Zr, Hf может свидетельствовать о значительной роли нижней континентальной коры в источнике данных магматитов, что подтверждается высокими отношениями изотопов Sr ( ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr<sub>i</sub> = 0.709–0.720). Позиция порфиров на диаграммах Rb-(Y + Nb), Nb-Y, Zr/Y-Zr [26, 27] указывает на их островодужную или окраинноконтинетальную природу.

Номер на рис. 1б	Образец	Pl	Amp	Bt	Ер	Grt	Ms	Qtz	Ар	Ttn	Anh
1	255	20-25	-	5*	1	+	_	2	+	_	+*
2	261	20-25	10-15*	_	+	_	_	_	+	+	1*
3	257	25-30	10-15	+*	+	+	_	_	+	+	_
4	411	40	15-20	_	+	_	_	_	+	+	+*
4	412	34.4	10-15	_	+	_	_	_	+	_	+*
4	415	35	15*	1*	1	_	_	+	+	+	1*
5	410	35	20	+*	_	_	_	_	+	+	_
6	425	34	_	8*	2.3	+	_	3	+	_	+*
7	496	24-35	6-8*	2*	1.5	+	_	_	+	_	1.5*
8	284	22.5	_	7*	1.8	+	+	5	+	_	+*
9	424	25.4	10-15	+	1.5	_	_	_	+	+	
10	270	25-35	_	3-5*	3–10	+	_	_	+	_	1*
11	435	30		4	4.5	_	—	+	+	_	_

Таблица 1. Модальный состав вкрапленников (об. %)

Примечание. –/+ – вкрапленник отсутствует или присутствует в акцессорных количествах; \* – вкрапленник замещен вторичными минералами. Символы минералов приведены по Р. Крецу [35].



**Рис. 3.** Диаграмма TAS для вулканических пород [16]. 1 – биотитовые разности, 2 – амфиболовые разности эпидотсодержащих порфиров.

### АПАТИТ

Апатит в изучаемых порфирах формировался на всем протяжении кристаллизации пород. Он образует зональные фенокристы в базисе, включения в ранних вкрапленниках амфибола, эпидота и плагиоклаза (рис. 5а, б, в). Минеральные включения в апатите представлены биотитом, ангидритом, пирротином (рис. 5г, 8а, б). Помимо фенокристов, выявлены резорбированные кристаллы апатита, заключенные во вкрапленниках плагиоклаза и содержащие включения титанита. Химический состав апатита представлен в табл. 2. В соответствии с классификацией его состав отвечает гидроксилапатиту и фторапатиту [25]. Содержание фтора варьирует от 0.6 до 3.7 мас. %, увеличиваясь от центра к краям вкрапленников и от апатитов включений к апатиту базиса при отсутствии хлора (рис. 6).

Важной особенностью апатитов является повышенная концентрация серы, что несвойственно изверженным породам, в которых апатит, как правило, содержит ее ничтожные количества [20]. Максимальные содержания серы установлены в апа-

ЛИТОСФЕРА № 4 2013



**Рис. 4.** Распределение РЭ и РЗЭ в эпидотсодержащих порфирах. Условные обозначения см. рис. 3. Широкой серой линией показан состав нижней континентальной коры по данным [31].



Рис. 5. Микрофотографии апатита.

а – вкрапленники зонального апатита (обр. 257); б – срастание апатита с амфиболом (обр. 410); в – срастание апатита с резкоземельным эпидотом (обр. 257); г – апатит с включениями биотита, расположенными по зонам роста (обр. 284).

Oốn	284	284	284	284	261	261	261	261	261	261	261	261	261	412	415	411
00p.	1	204	204	204	201	201	201	201	201	10	11	10	12	14	15	1(
JNO	1	2	3	4	2	6	/	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.03	0.10	0.10	0.39	0.05	0.07	0.09	0.14	0.32	0.37	0.48	н.о.	0.02
FeO	0.05	0.14	0.00	0.10	0.00	0.18	0.80	0.12	0.11	0.04	0.13	0.09	0.03	0.23	Н.О.	0.00
MnO	0.17	0.19	0.15	0.17	0.03	0.03	0.13	0.23	0.17	0.14	0.17	0.27	0.16	0.18	0.20	0.02
CaO	55.09	55.80	55.19	54.87	56.10	55.64	54.77	54.89	55.00	56.37	55.11	55.77	55.18	55.38	54.82	55.04
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.04	0.01	0.04	0.00	0.00	0.02	0.03	0.03	0.06	0.05	0.09	0.09	0.04	н.о.	0.00
$P_2O_5$	43.13	42.69	41.98	42.88	42.30	42.09	41.94	42.11	41.80	42.81	42.02	42.19	41.57	41.26	41.34	43.50
SO <sub>3</sub>	0.10	0.12	0.10	0.19	0.07	0.04	0.13	0.18	0.18	0.25	0.26	0.62	0.64	0.78	1.05	0.01
F	2.55	2.97	2.76	2.51	3.47	3.77	2.77	2.73	2.67	0.77	2.76	1.51	2.68	1.56	1.86	0.47
Cl	0.05	0.04	0.06	0.10	0.10	0.09	0.00	0.04	0.12	0.05	0.07	0.02	0.08	0.01	0.02	0.00
O = F, Cl	1.08	1.26	1.17	1.08	1.48	1.60	1.16	1.16	1.15	0.33	1.18	0.64	1.14	0.66	0.79	0.20
Сумма	100.09	100.75	99.10	99.81	100.69	100.34	99.79	99.22	99.00	100.25	99.53	100.24	99.66	99.26	98.50	99.82
Si	0.002	0.002	0.002	0.002	0.008	0.008	0.032	0.004	0.006	0.007	0.012	0.027	0.031	0.040	0.000	0.002
Fe	0.003	0.010	0.000	0.007	0.000	0.012	0.055	0.008	0.008	0.003	0.009	0.006	0.002	0.016	0.000	0.000
Mn	0.012	0.013	0.011	0.012	0.002	0.002	0.009	0.016	0.012	0.010	0.012	0.019	0.011	0.013	0.014	0.001
Ca	4.893	4.957	4.902	4.874	4.983	4.942	4.865	4.876	4.886	5.007	4.895	4.954	4.901	4.919	4.870	4.889
Na	0.002	0.006	0.002	0.006	0.000	0.000	0.003	0.005	0.005	0.010	0.008	0.014	0.014	0.006	0.000	0.000
Р	3.027	2.996	2.947	3.010	2.969	2.954	2.944	2.956	2.934	3.005	2.949	2.961	2.918	2.896	2.902	3.053
S	0.006	0.007	0.006	0.012	0.004	0.002	0.008	0.011	0.011	0.016	0.016	0.039	0.040	0.049	0.065	0.001
F	0.669	0.779	0.724	0.658	0.910	0.988	0.726	0.716	0.700	0.202	0.724	0.396	0.703	0.409	0.488	0.123
Cl	0.007	0.006	0.008	0.014	0.014	0.013	0.000	0.006	0.017	0.007	0.010	0.003	0.011	0.001	0.003	0.000

Таблица 2. Химический состав апатита (мас. %)

Примечание. 1-15 - фенокристы, 16 - ксенокрист (содержание SrO - 0.96 мас.%).

тите из амфиболовых разностей пород, образующем включения во вкрапленниках плагиоклаза 1.0– 1.5 мас. % SO<sub>3</sub>. Апатит, заключенный в более ранних вкрапленниках (амфибол и эпидот), содержит меньше серы 0.1–0.8 мас. % SO<sub>3</sub>, но больше, чем апатит, кристаллизующийся позднее плагиоклаза и совместно с ангидритом 0.05–0.20 мас. % SO<sub>3</sub>. Такое распределение серы по различным генерациям апатита включений совпадает с характером зональности вкрапленников (рис. 6а). Вкрапленники апатита в биотитовых и некоторых амфиболовых разностях порфиров характеризуются низкими концентрациями серы. При этом в распределении серы наблюдается ритмичность на фоне снижения концентраций от центра к краям кристаллов (рис. 6б).

Присутствие серы в составе апатита связано с гетеровалентным изоморфизмом по схеме:  $S^{6+} + Si^{4+} = 2P^{5+} [30]$  или  $S^{6+} + Na^+ = P^{5+} + Ca^2 [17]$ . В нашем случае соотношение S и Si близко 1:1 ( $R^2 = 0.9$ ), а зависимость между S и Na или Si и Na выражена слабо (рис. 7).

Изучение состава резорбированного апатита показало, что он представлен гидроксил-апатитом с примесью Sr до 0.9 мас. %, а изоморфные примеси S, Si, Na отсутствуют. Отличие от состава апатитов фенокристов и наличие коррозионных структур позволяют предполагать его ксеногенное происхождение.

#### АНГИДРИТ

В изучаемых породах ангидрит сохраняется редко. Он образует идиоморфные кристаллы псевдоку-

ЛИТОСФЕРА № 4 2013



**Рис. 6.** Зональное распределение SO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, F во вкрапленниках апатита.

а-обр. 415; б-обр. 496.





Рис. 7. Зависимость  $Si^{4+}$  и  $Na^+$  от  $S^{6+}$  в апатитах.



Рис. 8. Микрофотографии магматического ангидрита и апоангидритовых псевдоморфоз.

а и б – фенокристы апатита с включением ангидрита (обр. 284 и 496, соответственно); в – псевдоморфоза по вкрапленнику ангидрита, состоящая из гроссуляра и хлорита, с включениями апатита (обр. 415); г – псевдоморфоза по вкрапленнику ангидрита, состоящая из агрегата альбита с включениями апатита (обр. 412). бической или таблитчатой формы размером от 0.02 до 0.2 мм (рис. 8а, б), заключенные во вкрапленниках апатита. Магматическое происхождение ангидрита обосновывается его ассоциацией с вкрапленниками апатита и экспериментальными данными по кристаллизации серосодержащих силикатных расплавов, которые показывают, что ангидрит стабилен в высоко-окисленных и богатых водой расплавах в широком диапазоне давлений и температур до 1000°C [13, 18].

Неустойчивость ангидрита к постмагматическим и метаморфическим преобразованиям, приводит к его растворению или замещению другими минералами. Наблюдаемые в базисе псевдоморфнозамещенные фенокристы таблитчатого облика размерами от 0.5 до 4 мм (рис. 8в, г) тесно ассоциируют с апатитом, который находится в виде включений в них либо в срастании. Состав псевдоморфоз полиминеральный и представлен либо агрегатом хлорита и гроссуляра (рис. 8в), либо шестоватым агрегатом альбита (рис. 8г). Помимо псевдоморфоз нередко встречаются пустоты таблитчатой формы с вростками кристаллов апатита в стенках. Кристалломорфологические особенности пустот и псевдоморфоз, парагенезис с апатитом, легкость, с которой минерал выщелачивается или замещается, подтверждают их формирование по вкрапленникам ангидрита. Количество таких псевдоморфоз составляет не более 1.5 об. %. Подобные псевдоморфозы по ангидриту в парагенезисе с апатитом описаны в известково-щелочных субвулканических телах Санта Рита, Нью Мехико [8].

#### УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОРОД

Для определения условий кристаллизации пород мы использовали амфиболовый геобарометр и геотермометр [22, 32]. Расчеты показали, что давление и температура кристаллизации ядер вкрапленников амфибола магнезиогастингсит-ферропаргаситового состава (14–16 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1.3–1.7 мас. % TiO<sub>2</sub>) и титанита соответствует 10–11 кбар и 750– 850°С. Образование кайм низкотитанистого амфибола гастингситового состава (12–13 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u < 0.6 мас. % TiO<sub>2</sub>), эпидота, соответствует давлению 7.5-8.5 кбар и 715-750°С. Формирование вкрапленников плагиоклаза, биотита, ангидрита, в соответствии с наблюдаемой последовательностью кристаллизации и экспериментальными данными по кристаллизации водонасыщенных расплавов тоналитового и гранодиоритового состава [33], происходила в диапазоне 6-7.5 кбар и 700-725°С, а кристаллизация поздних вкрапленников высокотемпературного кварца соответствовала давлениям менее 5.5 кбар. Скрытокристаллический кварцполевошпатовый базис пород формировался при 1-2 кбар и температуре 650-700°С, на что указывает большая доля кварца (40-45%) в его составе [4].

ЛИТОСФЕРА № 4 2013

Данные по экспериментальным серосодержащим расплавам и природным ангидритсодержащим магмам [8, 10, 13,] показывают, что ангидрит стабилен в серонасыщенном силикатном расплаве при  $fO_2 \ge 1.0$  лог. ед. выше буфера NNO. В нашем случае ассоциация вкрапленников представляет собой амфибол+титанит+эпидот+биотит+кварц. Рудные минералы чрезвычайно редки. Они соответствуют Zn-Mn-ильмениту, рутилу, пирротину, пириту, заключенным во вкрапленниках амфибола и эпидота, а также Mn-ильмениту, титаномагнетиту в базисе. Эти данные позволяют предполагать высокую окисленность расплавов на уровне 0.5–1.5 лог. ед.  $fO_2$  выше буфера NNO [13].

Таким образом, минеральный парагенезис магматитов (амфибол, эпидот, биотит, ангидрит) предполагает образование пород из окисленных, богатых водой и насыщенных серой расплавов [4, 21, 33].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Апатит является минералом-концентратором летучих компонентов (S, F, Cl), которые составляют важную частью магматического флюида. Согласно многочисленным наблюдениям и экспериментальным данным, содержание этих компонентов в апатите зависит от температуры, фугитивности кислорода, состава расплава [1, 11, 13, 18, 28].

Изучение образцов показывает, что максимальные концентрации серы в апатитах снижаются по мере роста  $SiO_2$  в породах (рис. 9). Одновременно происходит рост концентрации фтора. Эти данные отражают понижение температуры кристализации расплавов и накопление фтора в поздних диференциатах [1, 7]. Однако нельзя недооценивать и роль ангидрита, оказывающего влияние на распределение серы между расплавом и апатитом или декомпрессии и дегазации расплава [18, 23].

Согласно экспериментальным и эмпирическим данным, концентрация серы в апатите пропорциональна ее содержанию в расплаве [9, 11, 13]. Это позволяет рассчитать количество сульфатной серы в расплаве, формирующем эпидотсодержащие порфиры. Используя уравнение распределения, предложенное в [28], концентрация серы в расплаве на момент кристаллизации ранних вкрапленников апатита, содержащих 0.5-1.5 мас. % SO<sub>3</sub> при 930-850°С, составляла от 1500 до 200 г/т, Кds<sup>ар/melt</sup> = 4-14. При снижении температуры расплава, растворимость сульфатной серы понижается, достигая порога насыщения при 725°С, фиксируемого появлением ангидрита. В ангидритнасыщенных условиях Kds<sup>ap/melt</sup> может быть оценен в 8 [24], что близко к его значениям при 760°С в дацитах и трахиандезитах Пинатубо и Эль-Чичон [9]. Данный коэффициент предполагает, что концентрация серы в расплаве, равновесном с низкосернистым апатитом (0.2-0.1 мас. % SO<sub>3</sub>) и ангидритом, составляла <100 г/т и мала по



**Рис. 9.** Зависимость  $SO_3$  и F в апатитах от содержания  $SiO_2$  в породе.

Отрезками показаны вариаций состава апатита в образцах. Номера образцов соответствуют табл. 1.



**Рис. 10.** Металлогеническая специализация магматических комплексов по содержанию F и Cl в апатитах [1].

Условные обозначения см. рис. 3.

сравнению с серой, аккумулированной во вкрапленниках ангидрита. Согласно петрографическим наблюдениям, содержание ангидрита достигает 1–1.5 об. %, что соответствует 2300–3500 г/т дополнительной серы. В качестве объяснения столь высоких концентраций сульфатной серы на поздних этапах кристаллизации расплава можно предполагать ее добавку, на что косвенно указывает осциллярный тип зональности апатитов.

В качестве источника серы можно предполагать: 1) фракционирование базальтовой магмы, богатой водой и серой [18]; 2) смешение магмы с пирит- и ангидрит-содержащими коровыми фрагментами [13]; 3) смешение низкосернистой окисленной магмы с мафической, богатой летучими магмой [19]; 4) внедрение газовой фазы из магм или интрузий [28]; 5) непосредственная аккумуляция газовой фазы внутри магматического тела до извержения [28].

Высокие концентрации серы обуславливают потенциальную рудоносность описываемых магматитов при условии ее мобилизации на постмагматической стадии и при переходе из сульфатной в сульфидную форму. Рудная специализация магматитов может быть оценена по соотношению галогенов в апатитах [1]. Апатиты эпидотсодержащих порфиров близки таковым из поздних серий ГТГГ ассоциации Урала, имеющих коровое происхождение и специализирующихся на Au-W тип оруденения (рис. 10). Данная специализация определяется развитием магматических комплексов за счет многоступенчатого анатексиса нижней коры базитового состава в надсубдукционной обстановке [6]. Отсутствие хлора в апатите отличает эпидотсодержащие порфиры от большинства ангидрит-содержащих магматитов, специализируемых на Аи-Си-Мопорфировый тип минерализации, источником которых является метасоматизированное вещество мантийного клина и частично слэба. Отсутствие оруденения обусловлено высокой окисленностью магм и постмагматических флюидов, препятствующей отложению сульфидов [9].

#### выводы

Наличие включений ангидрита во вкрапленниках и в виде самостоятельных фенокристов представляет надежный способ выявления водных, ангидрит-насыщенных магм и связанных с ними богатых сульфидных эпимагматических месторождений. Наличие высоких содержаний серы в апатите также предполагает потенциальную рудоносность магматических комплексов.

Расчеты концентраций серы в расплаве эпидотсодержащих порфиров при 930–850°С показывают ее содержания менее 1500 г/т. С понижением температуры основная масса серы аккумулируется в кристаллах ангидрита и, возможно, в виде газовой составляющей. Образование ангидрита, согласно термобарометрическим данным по амфиболам и экспериментальным данным по кристаллизации водных расплавов тоналит-гранодиоритового состава, происходило при температуре 700–725°С и давлении 6–7.5 кбар, что соответствует нижнекоровым условиям. Зарождение магм связано с надсубдукционной обстановкой, при этом источником серы могли являться как нижнекоровые, обогащенные сульфидами породы, так и эманации мантийных флюидов, отделяющихся от базитовых магм.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ: 12-05-00132-а, 12-05-00109-а; Совместных проектов УрО-СО-ДВО РАН № 12-С-5-1004 и 12-С-5-1022 и Программы Президиума РАН № 12-П-5-1024 и Программы научных проектов молодых ученых и аспиранетов УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бушляков И.Н., Холоднов В.В. Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов. М.: Наука, 1986. 192 с.
- 2. *Пучков В.Н.* Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: ГИЛЕМ, 2000. 146 с.
- Пушкарев Е.В. Петрология Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива (Средний Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С. 7–20.
- 4. *Ферштатер Г.Б.* Петрология главных интрузивных ассоциаций. М.: Наука, 1987. С. 232.
- 5. Феритатер Г.Б., Краснобаев А.А., Беа Ф. и др. История и геодинамические обстановки палеозойского интрузивного магматизма Среднего и Южного Урала (по результатам датирования цирконов) // Геотектоника. 2007. № 6. С. 52–77.
- Ферштатер Г.Б., Холоднов В.В., Кременецкий А.А. и др. Золотоносные габбро-тоналит-гранодиоритгранитные массивы Урала: возраст, геохимия, особенности магматической и рудной эволюции // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52, № 1. С. 65–84.
- 7. Ферштатер Г.Б., Чащухина В.А., Вилисов В.А. Распределение хлора и фтора в апатите, включенном в различные породообразующие минералы магматических пород // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 5. С. 1228–1233.
- Audetat A., Pettke T., Dolejs D. Magmatic anhydrite and calcite in the ore-forming quartz-monzodiorite magma at Santa Rita, New Mexico (USA): genetic constraints on porphyry-Cu mineralization // Lithos. 2004. V. 72. P. 147–161.
- Baker L., Rutherford M.J. Crystallisation of anhydritebearing magmas // Proceedings of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences. 1996. V. 87. P. 243–250.
- Barth A.P., Dorais M.J. Magmatic anhydrite in granitic rocks: First occurrence and potential petrologic consequences // Amer. Min. 2000. V. 85, № 3-4. P. 430–435.
- Camberfort I., Dilles J.H., Kent A.J.R. Anhydrite-bearing andesite and dacite as a source for sulfur in magmatic-hydrothermal mineral deposits // Geol. Soc. America. 2008. V. 36, № 9. P. 719–722.

- Cannell J., Cooke D.R., Walshe J.L. et al. Geology, Mineralization, Alteration, and Structural Evolution of the El Teniente Porphyry Cu-Mo Deposit // Econ. Geol. 2005. V. 100. P. 979–1003.
- 13. *Carroll M.R., Rutherford M.J.* The stability of igneous anhydrite: Experimental results and implications for sulfur behavior in the 1982 El Chichon trachyandesite and other evolved magmas // J. Petrol. 1987. V. 28. P. 781–801.
- Fershtater G.B., Montero P., Borodina N.S. et al. Uralian magmatism: an overview // Tectonophysics. 1997. V. 276. P. 87–102.
- 15. *Hamphreys M.C.S., Blundy J.D., Sparks R.S.* Magma evolution and open-system processes at Shivelouch volcano: insights from phenocryst zoning // J. Petrol. 2006. V. 47, № 12. P. 2303–2334.
- 16. Le Maitre R.W. A classification of igneous rocks and glossary of terms. Oxford, 1989. 193 p.
- 17. *Liu Y., Comodi P.* Some aspects of the crystal-chemistry of apatites // Min. Mag. 1993. V. 57. P. 709–719.
- Luhr J.F. Primary Igneous Anhydrite: Progress since its Recognition in the 1982 El Chichon Trachyandesite // J. Volcanol. Geothermal Research. 2008. V. 175, № 4. P. 394–407.
- Matthews S.J., Jones A.P., Bristow C.S. A simple magma-mixing model for sulfur behavior in calc-alcaline volcanic rocks: Mineralogical evidence from Mount Pinatubo 1991 eruption // J. Geol. Soc. 1999. V. 149. P. 863–866.
- Nash W.P. Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks // Phosphate minerals / J.O. Nriagu and P.B. Moore (eds.). Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 215–241.
- Newton R.C., Manning C.E. Solubility of Anhydrite, CaSO<sub>4</sub>, in NaCl-H<sub>2</sub>O solutions at high pressures and temperatures: applications to fluid-rock interaction // J. Petrol. 2005. V. 46, № 4. P. 701–716.
- 22. Otten M.T. The origin of brown hornblende in the Artfjallen gabbro and dolerites // Contrib. Miner. Petrol. 1984. V. 86. P. 189–199.
- Parat F., Dungan M.A., Streck J. Anhydrite, pyrrotite, and sulfur-rich apatite: tracing the sulfur evolution of an Oligocene andesite (Eagle Mountain, CO, USA) // Lithos. 2002. V. 64. P. 63–75.
- Parat F., Holtz F. Sulfur partitioning between apatite and melt and effect of sulfur on apatite solubility at oxidizing conditions // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 147. P. 201–212.
- 25. Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al. Nomenclature of the apatite supergroup minerals // European J. Mineralogy. 2010. V. 22, № 2. P. 163–179.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // J. Petrol. 1984. V. 25. P. 956–983.
- Pearce J.A., Norry M.J. Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb. Variations in volcanic rocks // Contrib. Mineral. Petrol. 1979. V. 69. P. 33–37.
- Peng G., Luhr J.F., McGee J.J. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite // Amer. Min. 1997. V. 82. P. 210–1224.
- Pribavkin S.V., Avdonina I.S., Zamyatin D.A. Mineralogy, conditions of crystallization and melt generation of epidote-bearing porphyries from the Middle Urals, Russian Federation // Mineral. Petrol. 2013. V. 107. P. 125–147.

ЛИТОСФЕРА № 4 2013

- Rouse R.C., Dunn P.J. A contribution to the crystal chemistry of ellestadite and the silicate sulfate apatites // Amer. Min. 1982. V. 67. P. 90–96.
- Rudnick R.L., Fountain D.M. Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective // Rev. Geophys. 1995. V. 33. P. 267–309.
- 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. V. 110. P. 304–310.
- Schmidt M., Thompson A. Epidot in calc-alkaline magmas; an experimental study of stability, phase relationships and the role of epidot in magmatic evolution // Amer. Min. 1996. V. 81. P. 462–474.
- 34. Stern C.R., Funk J.A., Skewes M.A. Magmatic anhy-

drite in plutonic rocks at the El Teniente Cu-Mo deposit, Chile. And the role of sulfur- and copper-rich magmas in its formation // Soc. of Economic Geologists. 2007. P. 1335–1344.

- The nomenclature of minerals: a compilation of IMA reports / R.F. Martin (ed.) Mineralogical association of Canada Ottawa, Ontario, 1998. 149 p.
- Wallace P.J., Gerlach T.M. Magmatic vapor source for sulfur dioxide released during volcanic eruptions: evidence from Mount Pinatubo // Science. 1994. V. 265. P. 497–499.
- 37. Xiao B., Qin K., Li G. et al. Highly Oxidized Magma and Fluid Evolution of Miocene Qulong Giant Porphyry Cu-Mo Deposit, Southern Tibet, China // Resource Geol. 2011. V. 62, № 1. P. 4–18.

Рецензент Г.Б. Ферштатер

## Magmatic anhydride and apatite in epidote-bearing porphyries, the Middle Urals

## I. S. Avdonina, S. V. Pribavkin

#### Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

Middle-Devonian epidote-bearing porphyric dikes of trachyandesite-trachydacite composition form a dike field situated in the active continental margin zone of the Uralian mobile belt. The mineral composition of porphyries is characterized by the presence of phenocrysts of plagioclase, amphibole, biotite, epidote, titanite, sulfur-containing apatite, and magmatic anhydrite. The chemical composition of apatite offors oscillatory zonality type in sulfur and progressive zonality type in fluorine. Sulfur content range from 0.5 to 1.5 wt. % SO<sub>3</sub> in the core and 0.05–0.2 wt. % in the rim of apatite phenocrysts. Anhydrite forms inclusions in the sulfur-poor apatite and phenocrysts up to 4 mm. Crystallization of sulfur-rich apatite corresponded to 850–800°C and 8–10 kbar. Sulfur-poor apatite in association with anhydrite was formed at 725–700°C and 7.5–6 kbar. The original magma was very water rich, sulfur-saturated and highly oxidized, with oxygen fugacities >1 log unit above the NNO buffer. Sulfide-rich rocks of the lower crust as well as mantle fluids emanations, which are separated from the mafic magmas, could serve as the source of sulfur.

Key words: sulfur, apatite, igneous anhydrite.