УДК 549.01:552.33

## АССОЦИАЦИИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕЛА ЛЕЙЦИТ-МЕЛИЛИТОВОГО КЛИНОПИРОКСЕНИТА (ПУРТОВИНО, ВОЛОГОДСКАЯ ОБЛАСТЬ): ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНАЯ ПАРАЛАВА<sup>1</sup>

© 2024 г. А. Ю. Барков<sup>*a*, \*,</sup> А. А. Никифоров<sup>*a*</sup>, Р. Ф. Мартин<sup>*b*</sup>, В. Н. Королюк<sup>*c*</sup>, С. А. Сильянов<sup>*d*</sup>, Б. М. Лобастов<sup>*d*</sup>

<sup>а</sup>Лаборатория промышленной и рудной минералогии, Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия

<sup>b</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, Montreal, Canada <sup>c</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия <sup>d</sup>Институт цветных металлов, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия \*e-mail: anderez@mail.ru

> Поступила в редакцию 29.05.2023 г. После доработки 13.12.2023 г. Принята к публикации 22.12.2024 г.

Представлена новая петрогенетическая схема формирования тела лейцит-мелилитового клинопироксенита р-на Пуртовино из паралавы щелочно-ультраосновного состава. Протолитом тела, по всей вероятности, была смесь осадочных пород верхнепермского возраста (алевролиты, мергели и др.). Явления дегазации, эвапорации и контактового термального метаморфизма оказали существенное воздействие на петрогенезис, обусловив значительное разнообразие минеральных видов в ассоциациях. Кристаллизация паралавы в близповерхностных условиях сопровождалась интенсивной дегазацией и везикуляцией расплава, обусловившей локально значительную пористость пород. Высокая степень окисления расплава и прогрессивный рост fO2, вероятно вследствие удаления H2 при везикуляции и диссоциации воды, способствовали ранней кристаллизации магнезиохромита (*Mchr*) и хромистой шпинели, обогащенных Fe<sup>3+</sup>, затем минералов серии магнезиоферрит-магнетит. Плавление in situ кварцсодержащих и карбонатно-глинистых пород привело к развитию обособлений перщелочного фельзитового стекла, окружающего частично резорбированные зерна кварца. Обильные выделения волластонита и редкого ларнита формировались в ходе контактного термального пирометаморфизма. Прогрессивное накопление щелочей в расплаве в ходе его кристаллизации вело к росту содержания Na в минералах серии акерманит-геленит. Лейцит формировался после мелилита. Кристаллы клинопироксена обладают концентрической скрытой зональностью. Зона аномального обогащения Mg в *Срх* образована в связи с локальным дефицитом Fe<sup>2+</sup>. В результате продолжающегося роста Ю<sub>2</sub> в каймах зональных зерен клинопироксена состав эссенеита достигает значений  $Fe^{3+} = 0.48-0.54$  а.ф.е. Две схемы парных изоморфных замещений:  $Mg^{2+} + Si^{4+} \rightarrow (Fe^{3+} + Al^{3+})$  и  $(Ti^{4+} + Al^{3+}) + (Na + K)^+ \rightarrow 2Mg^{2+} + Si^{4+}$  прослеживаются в разных текстурно-структурных разновидностях *Срх*. Возможно, ранее существовавшие зерна оливина (в парагенезисе с *Mchr*) были полностью замещены сепиолитом-палыгорскитом в ассоциации с браунмиллеритом и сребродольскитом (Fe<sup>3+</sup>-доминантным аналогом). Пласт щелочного микроклинопироксенита является уникальным для Русской плиты, и другие пирогенные образования здесь нуждаются в дальнейшем изучении. Последующие исследования также призваны оценить содержание и объем каменного угля (или другого источника углеводородов), возгорание и длительное горение которого обеспечило формирование значительного объема щелочно-ультраосновной паралавы р-на Пуртовино.

*Ключевые слова*: паралава, пирогенные процессы, щелочные ультраосновные расплавы, лейцит-мелилитовый клинопироксенит, скрытая зональность клинопироксена, эссенеит, Пуртовино, Вологодская область

DOI: 10.31857/S0869590324030053 EDN: DALMOT

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна doi:10.31857/S0869590324030085 для авторизованных пользователей

## введение

Цель настоящей работы – детальное изучение минеральных ассоциаций и обсуждение петрогенетических выводов на основе результатов исследования необычного тела щелочного микроклинопироксенита, расположенного в р-не Пуртовино (~20 км юго-восточнее Великого Устюга) Вологодской области. Небольшое пластоподобное тело размещается во вмещающих осадочных породах верхнепермского возраста, обнаженных в среднем течении р. Сухона. Ранее оно рассматривалось в качестве проявления щелочно-ультраосновного магматизма (Труфанов, Масайтис, 2007) и предполагалась его возможная связь с "этапом мезозойской тектоно-магматической активизации" на севере Московской синеклизы (Буслович, 2000). Щелочные ультраосновные породы привлекают особое внимание, поскольку они являются своего рода маркером тектонической обстановки и источниками алмазов и других минеральных ресурсов (например, Когарко, 2004; Woolley et al., 1995; Mitchell, 2020). В дополнение к представлениям об интрузии меланолейцитового состава (Труфанов, Масайтис, 2007) мы выдвигаем и обсуждаем новую гипотезу возникновения и кристаллизации ультрабазитовой паралавы. Такие породы в целом редки, однако известны в различных регионах мира, включая область Кузнецкого угольного бассейна (например, Cosca et al., 1989; Пирогенный метаморфизм, 2005; Перетяжко и др., 2018; Peretyazhko et al., 2021; Sharygin, 2019; Савина и др., 2020; Zhang et al., 2020; Савина, Перетяжко, 2023).

Основные закономерности кристаллизации паралавы во многом те же, что и для вулканических и эффузивных комплексов. Поэтому наши данные и наблюдения могут представлять интерес в выявлении особенностей кристаллизации ультрабазитовых расплавов вблизи поверхности. Пирогенный петрогенезис тела щелочных микроклинопироксенитов р-на Пуртовино, установленный впервые в северо-западном регионе на территории Русской плиты, должен способствовать дальнейшим поискам и изучению здесь аналогичных или родственных образований.

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК И ОБРАЗЦЫ

Неоднородное пластообразное тело (8 × 3 м) щелочных микроклинопироксенитов и ассоциирующих с ними термально измененных образований обнажается в русле р. Сухона близ населенных пунктов Пуртовино и Исады (рис. 1а, 1б). Борта речной долины здесь сложены горизонтально переслаивающимися осадочными породами верхнепермского возраста. Светлоокрашенные мергели и известняки преимущественно развиты близ береговой линии. Выше по разрезу они перекрываются карбонатно-глинистыми породами, включающими аргиллиты, алевролиты, мергели, доломитовые известняки, а также слабоцементированные разновидности кварцевых песчаников. В подобных породах в регионе наблюдались обособления углистого вещества и фрагментированные останки тетрапод, свидетельствующие об их принадлежности к татарскому ярусу пермского периода (Верзилин и др., 1993).

Геологическое строение тела и данные картирования показаны на рис. 1в. 1 г. Шелочные микроклинопироксениты слагают узкое пластообразное тело небольшой мощности 0.2-0.3 м, залегающее конкордантно в придонной части пласта термально метаморфизованных алевролитов и мергелей (рис. 1г). Шелочной клинопироксенит, зеленого или фисташкового оттенков, имеет микрозернистую структуру. Верхние приконтактовые части пластообразного тела содержат стекловатые разновидности, локально обладающие тонкой везикулярной текстурой. Элементы столбчатой отдельности (до 5 см в поперечнике) сопровождаются контракционными трещинами. На сколах пород локально различимы зерна частично резорбированного кварца ~2 мм.

В ходе изучения детально проанализированы минеральные ассоциации в десяти представительных образцах из пласта щелочных микроклинопироксенитов, ранее описанных в качестве "ультрабазитовых фоидитов или меланолейцитов" (Труфанов, Масайтис, 2007). Среди отобранных проб присутствуют различные разновидности клинопироксенита, имеющие участками более темный зеленый цвет, кристаллический облик, пористую текстуру, граничащие с резким контактом с породами экзоконтактовой фации (рис. 2а). Последние обладают фисташковым оттенком цвета, имеют отчетливо стекловатый облик с элементами тонкой везикулярной текстуры и содержат поверхностный налет тонкодисперсного карбонатно-кремнистого материала (рис. 2а-2в). Примечательно, что наблюдаемые вертикальные трещины не пересекают линию контакта, видимую в представленном изображении (рис. 2а).

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Анализы клинопироксена выполнены в Аналитическом центре многоэлементных и изотопных исследований, ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8100 с регистрацией излучения волновыми дисперсионными спектрометрами (ВДС). Общая методология и подходы изложены в работах (Королюк и др., 2009; Лаврентьев и др., 2015). Измерения проведены при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 50 нА и диаметре зонда у поверхности образца 1–2 мкм. Для всех элементов, кроме хрома, аналитическими являлись линии *К*α. Для Cr выбрана менее интенсивная линия *К*β<sub>1</sub>, свободная от



**Рис. 1.** Местоположение и схема геологического строения р-на Пуртовино (а, б), составленная на основе карт дочетвертичной геологии Вологодской области (Буслович, 2000, и др.). (в) Фотоизображение расчистки исследованного тела. (г) Схема геологического строения тела (составлена с использованием материалов А.И. Труфанова): 1 – мергель зеленовато-серый, трещиноватый; 2 – аргиллит кирпично-красный, с отложением карбонатов кальция по плоскостям трещиноватости; 3 – алевролит бурый до кирпично-красного, трещиноватый, термально измененный, с пленками карбонатов по плоскостям трещиноватости; 4 – мергель кирпично-красный, термально измененный, с белесым налетом карбонатов; 5 – алевролит от светло-желтого до зеленовато-серого цветов, термально измененный, трещиноватый (по трещинам бурые карбонатно-железистые образования); 6 – мергель красно-бурого цвета с пятнистостью в светлых серо-зеленых тонах. По трещинам отмечается карбонатизация и развитие аргиллита от коричневого до серого цветов с зеленоватым оттенком и раковистым изломом; 7 – алевролит бурого цвета с тонкими прослойками аргиллита и мергеля, развитые за пределами ореола термально измененных пород; 8 – задернованная осыпь; 9 – тело щелочного микроклинопироксента. В верхнем контакте мучнистый белый налет карбонатно-кремнистого материала местами до 0.5 см толщиной; 10 – материал осыпи на склоне (местами задернован) и фрагменты пород расчистки обнажения.

### БАРКОВ и др.



**Рис. 2.** Образцы щелочного микроклинопироксенита из пластообразного тела в р-не Пуртовино, представляющие два характерных типа. (а) Породы типа 1 и типа 2, имеющие дискретную линию контакта, представляют собой выделяемую эндо- и экзоконтактовую фацию соответственно. Экзоконтактовые породы большей частью стекловатые. Для них характерны вертикально ориентированные трещины контракционного происхождения. (б) Фрагменты высокопористых текстур. (в) Вид сверху.

наложения мешающего излучения V. Для компенсании потери интенсивности регистрания проведена с использованием светосильного канала спектрометра. Наложение линии  $TiK\beta_1$  на VK $\alpha$  корректировалось с помощью программного обеспечения overlap correction. В качестве стандартов использованы диопсид (Ca, Mg, Fe), пироп (Mg, Fe, Si, Al), хромсодержаший гранат (Cr), марганецсодержаший гранат (Mn), титансодержащее диопсидовое стекло (Ti), альбит (Na), ортоклаз (К). Минимальные уровни обнаружения в оксидной форме составили, мас. %: ≤0.01 (Mg, Fe, Ca, K, Mn, Cr, Ti), ≤0.02 (Al, Na), ≤0.03 (Si). В ходе аналитических работ применялась программа коррекции ZAF. Точность и воспроизводимость аналитических процедур оценивались по (Korolyuk et al., 2009).

Значительная часть анализов выполнена методом количественной сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектрометрии (СЭМ-ЭДС) в R&D Центре НорНикеля, СФУ, г. Красноярск. Более двух тысяч точечных определений составов выполнены на установке Tescan Vega III SBH (Tescan Orsay Holding) с интегрированной системой Oxford X-Act (Oxford Instruments Nanoanalysis) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1.2 нА. Использовались сертифицированные образцы стандартов MAC (Micro-Analysis Consultants Ltd, Великобритания; рег. № 11192). Измерение тока зонда производилось на стандарте кобальта MAC (рег. № 9941) через каждые 60 мин исследования.

# МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ, ТЕКСТУРЫ И СОСТАВЫ

В работе (Труфанов, Масайтис, 2007) в исследованном теле клинопироксенита отмечались

клинопироксен, лейцит и волластонит. В табл. 1 мы представляем полный перечень установленных минералов. Изученная порода может быть отнесена к разновидности лейцит-мелилитового клинопироксенита, так как содержание мелилита в ней эпизодически достигает и даже несколько превышает 10 об. % (Mitchell, 1996). Выборочные анализы клинопироксена и шпинелидов, выполненные методами ВДС и СЭМ-ЭДС соответственно, приводятся в табл. 2, 3. Более полные данные представлены в Supplementary<sup>2</sup> 1, ESM 1 (клинопироксен), ESM 2 (мелилит), ESM 3 (лейцит), ESM 4 (волластонит), ESM 5 (кальцит), ESM 6 (ларнит), ESM 7 (сепиолит–палыгорскит), ESM 8 (браунмиллерит), ESM 9 (минералы группы шпинели) и ESM 10 (вероятно, кельтит). Характерные текстуры пород и примеры минеральных ассоциаций показаны на рис. За-Зе, 4а-4ж и 5а-5г.

Клинопироксен, по составу близкий к диопсиду, присутствует в самых разных структурно-текстурных формах и является основным породообразующим минералом щелочно-ультраосновного тела.

- ESM 1.xlsx Составы клинопироксена;
- ESM\_2.xlsx Составы мелилита;
- ESM 3.xlsx Составы лейцита;
- ESM\_4.xlsx Составы волластонита;
- ESM 5.xlsx Составы кальцита;
- ESM\_6.xlsx Составы ларнита;
- ESM 7 xlsx Составы зерен сепиолита-палыгорскита;
- ESM\_8.xlsx Составы браунмиллерита;
- ESM 9.xlsx Составы минералов группы шпинели;

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах https://elibrary.ru/ и http:// link.springer.com/ соответственно приведены составы в теле лейцит-мелилитового микроклинопироксенита в районе Пуртовино, см. Supplementary 1:

ESM\_10.xlsx – Составы Са-Fе титаносиликата.

№ п/п	Минерал	Основной	Подчиненный	Второстепенный или редкий
1	Диопсид	Х (≼70—75 об. %)		
2	Эссенеит			X
3	Геденбергит			Х
4	Мелилит (серия акерманит-геленит)		X (≤10−15 of %)	
5	Лейцит		$\begin{array}{c} X \\ (\leqslant 10\%) \end{array}$	
6	Волластонит		X (≼5%)	
7	Кальцит		X (≤3–5%)	
8	Силикатное стекло (К-Na-(Al)-содержащее)		X (≤10%)	
9	Сепиолит-палыгорскит			Х
10	Плагиоклаз ( <i>Or</i> <sub>6.1-8.8</sub> <i>Ab</i> <sub>17.5-19.3</sub> <i>An</i> <sub>71.9-76.3</sub> )			X
11	Браунмиллерит (и его Fe <sup>3+</sup> —доминантный аналог)			Х
12	Ларнит			Х
13	Шпинель (обогащена Cr, Fe <sup>3+</sup> )			X
14	Магнезиоферрит			Х
15	Магнетит (магнезиальный)			X
16	Магнезиохромит			Х
17	Фторапатит			X
18	Кварц (ксеногенный)			X
19	Zr-содержащий Ca-Fe титаносиликат			X

Таблица 1. Перечень и относительная распространенность минералов в теле лейцит-мелилитового микроклинопироксенита в p-не Пуртовино

Наиболее развиты микрозернистые разновидности диопсида, где ширина его индивидов не превышает 0.1 мм. Сравнительно крупные субидиоморфные кристаллы длинной до 2 мм присутствуют локально. Микрозернистый Срх может заполнять пустоты ранее существовавших флюидных включений (рис. 3а, 3б). Кристаллиты и скелетные зерна Срх часто ассоциируют с участками видимой контаминации в зоне контакта с зернами кварца или его полиморфной модификацией (кристобалит, тридимит). Реликтовые зерна кварца, частично резорбированные, могут быть условно названы "ксеногенными" в том смысле, что они оказались захваченными расплавом в качестве твердофазных продуктов. Зерна ксеногенного кварца неизменно окружены выделениями К-Na-(Al)-содержащего силикатного стекла (рис. 4д-4е). Некоторые субидиоморфные кристаллы Срх имеют концентрически зональное строение с развитием осцилляторной и скрытой типов зональности (рис. 5а–5г). Здесь в прикраевых

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 3 2024

участках, как и в ядре, наблюдаются явные свидетельства резорбции расплавом более ранних зон.

Довольно необычны и редки дендритоподобные формы титанистого геденбергита (3.70 мас. % ТіО<sub>2</sub> и 0.25 а.ф.е. Fe<sup>3+</sup>: № 13 в табл. 2), ассоциирующие с веерными текстурами, сложенными игольчатыми выделениями мелилита и плагиоклаза (рис. 4ж). Высокое расчетное содержание  $Fe^{3+}$ в геденбергите в прикраевой фации клинопироксенитов указывает на окисленную среду расплава. Составы клинопироксена основного объема тела (Supplementary 1, ESM\_1) соответствуют таковым серии диопсид-эссенеит (Morimoto et al., 1988). Концентрации Mg и Fe в зернах Срх широко варьируют. Содержания MgO и FeO<sub>общ.</sub> составляют от 2 до 20 мас. % (рис. 6а). Пересчет составов клинопироксена указывает на постоянное наличие умеренной до высокой концентрации Fe<sup>3+</sup>. Это обстоятельство хорошо согласуется с повышенным значением окисного железа в представительном

Таблиі	<b>ta 2.</b> ∏pe,	цставите	льные со	CTABЫ 36	рен кли	юдипон	ксена из	тела лейц	ит-мелилит	roboro Mi	икрокли	нопирок	сенита в	р-не Пу	ртовинс	
Ñ	Метод	AH.	$SiO_2$	$TiO_2$	$ZrO_2$	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	FeO <sub>o6m.</sub>	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_{\mathrm{3BM4}}$	FeO <sub>BbIЧ.</sub>	MnO	MgO	CaO	$Na_2O$	$K_2O$	Сумма
1	ВДС	Di-1	44.82	0.83	0.06	7.82	0.03	9.14	9.47	0.61	0.24	11.58	24.51	0.29	0.05	100.31
2	ВДС	Di-2	45.64	0.74	0.09	7.27	0.03	8.01	7.68	1.09	0.24	12.18	23.99	0.31	0.03	99.30
3	ВДС	Di-3	44.24	0.86	I	8.51	I	9.30	8.32	1.82	0.25	11.11	24.13	0.18	0.02	99.43
4	ВДС	Di-4	45.14	0.83	0.03	7.71	0.03	8.87	7.32	2.28	0.24	11.69	24.16	0.07	0.03	99.54
5	ВДС	Di-5	44.80	0.78	0.04	7.60	0.09	9.95	9.59	1.32	0.25	11.46	23.99	0.32	0.03	100.25
9	ВДС	Ess-1	33.82	2.61	I	15.04	0.04	14.81	16.05	0.37	0.67	4.57	24.61	0.42	0.04	98.23
7	ВДС	Di-6	38.06	1.92	0.04	13.28	0.01	13.72	13.30	1.75	0.45	7.12	23.97	0.33	0.04	100.27
8	ЭДС	Di-7	40.52	1.73	I	11.62	I	11.54	11.19	1.47	0.31	8.99	24.30	0.23	Ι	100.36
9	ЭДС	Di-8	41.59	1.65	I	10.71	I	11.30	11.10	1.31	0.39	9.39	24.46	0.31	Ι	100.91
10	ЭДС	Di-9	41.48	0.50	I	10.49	I	15.50	11.66	5.01	0.00	7.63	23.66	I	0.37	100.80
11	ЭДС	Di-10	39.51	1.28	I	11.43	I	13.92	14.09	1.24	0.00	8.79	24.58	I	Ι	100.92
12	ЭДС	Ess-2	39.13	1.23	I	13.83	I	17.20	12.75	5.73	1.19	2.59	22.36	0.97	1.05	100.83
13	ЭДС	Ηd	40.18	3.70	Ι	8.79	I	17.35	8.50	9.70	1.70	4.48	22.12	0.50	0.43	100.10
14	ЭДС	Ess-3	35.47	5.69	I	6.65	I	20.74	14.78	7.44	1.56	2.01	25.20	0.57	Ι	99.37
15	ЭДС	Di-11	37.57	2.97	I	15.53	I	12.39	9.51	3.83	0.00	6.75	24.77	I	I	100.93
						Форму	лы, перес	читанные 1	на 6 атомов	кислорода						
Ž		Si	Ti	Zr		AI	Cr	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	N	ln	Mg	Са		Va	K
1	1.	68	0.02	0.001	0	.35	0.001	0.27	0.02	0.	01	0.65	0.98	0.	02	0.002
2		72	0.02	0.002	0	.32	0.001	0.22	0.03	0.	01	0.68	0.97	0	02	0.001
Э	1.	67	0.02	Ι	0	.38	Ι	0.24	0.06	0.	01	0.63	0.98	0	.01	0.001
4	1.	70	0.02	0.001	0	.34	0.001	0.21	0.07	0.	01	0.66	0.98	0	01	0.001
5		68	0.02	0.001	0	.34	0.003	0.27	0.04	0.	01	0.64	0.97	0	02	0.001
9	1.	35	0.08	Ι	0	.71	0.001	0.48	0.01	0.	02	0.27	1.05	0	03	0.002
7		46	0.06	0.001	0	.60	Ι	0.38	0.06	0.	01	0.41	0.99	0	02	0.002
8	1.	54	0.05	ļ	0	.52	I	0.32	0.05	0.	01	0.51	0.99	0	02	0.000
6		57	0.05	I		.48	Ι	0.32	0.04	0.	01	0.53	0.99	0	02	0.000
10		59	0.01	Ι	0	.47	Ι	0.34	0.16			0.44	0.97	·	1	0.018
11		50	0.04	Ι	0	.51	Ι	0.40	0.04			0.50	1.00	·		0.000
12	1.	52	0.04	I	0	.63	I	0.37	0.19	0.	04	0.15	0.93	0	07	0.052
13		59	0.11	I	0	.41	Ι	0.25	0.32	0.	06	0.26	0.94	0.	04	0.022
14		46	0.18	Ι	0	.32	Ι	0.46	0.26	0.	05	0.12	1.11	0	05	0.000
15	1.	43	0.09	Ι	0	.70	Ι	0.27	0.12			0.38	1.01	·		0.000
Приме ной спо зарядоі зиофер	чание. Рес эктрометр 3. <i>Di, Ess</i> и рита (рис.	ультаты ( ии (ЭДС) 1 Нd: диог 3л). Сос	электронн ), приводя (сид, эссе) гав № 13 г	но-микро птся в мас неит и гед представл	зондовы) . %. Знач ценберги	х анализо іения ато т соответ ибергит в	в, выпол мов на фс ственно. ( ленлрито	ненных мет ррм. ед. (а. с Состав № 1 вой ассони	годом волнс þ.е) пересчи (0 относится ании (рис. 4	вой диспе тывались ( к включе (ж).	грсионно на 6 атом нию диог	й спектрс ов кислој ісида в ле	метрии () рода с уче йците в ас	ВДС) и э том стехи ссоциаци	нерго-ди 10метрии и с зерна	сперсион- п баланса ми магне-
ゴーオー・アー	hund		· · · · · / / / / /				~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~		Inthem							

368

## БАРКОВ и др.

## АССОЦИАЦИИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕЛА

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 3

2024



**Рис. 3.** Изображения в обратнорассеянных электронах, показывающие характерные структуры и ассоциации тела в р-не Пуртовино. (а, б) Разновидности микрозернистого клинопироксенита (*Cpx*). (в) Зерна *Cpx*, которые содержат включения лейцита (*Lct*) и ассоциируют с крупными прожилковидными зернами кальцита (*Cal*). Таблитчатое зерно мелилита (*Mll*), окруженное лейцитом (*Lct*) на рис. (г), ассоциирует с небольшими зональными зернами *Cpx*. Симплектитовые выделения *Lct* находятся во вмещающем мелилите, *Mll* (нижняя часть рис. 3г). (д) Агрегаты минералов серии магнезиоферрит–магнетит (*Mfr–Mag*), ассоциирующие с лейцитом (*Lct*) и силикатным стеклом: *Glass* (K–Na–(Al)-содержащим). Следует отметить развитие кристаллитов *Cpx* на рис. 3д. Субидиоморфное зерно магнезиохромита (*Mchr* на рис. 3е) ассоциирует с микрозернистым *Cpx* (зональным) и интерстициальными выделениями лейцита (*Lct*).



**1 м. 4.** изображения в обрагнорассемных электронах (а–в) показывают каплевидное зерно сепиолита (*Sep*) в ассоциации с вмещающим мелилитом (*Mll*) и каймообразным выделением пористого браунмиллерита (*Bmlr*). Присутствуют включения *Cal* (кальцита), *Lct*, *Wo* (волластонита) и зерна *Cpx*. Агрегат зерен ларнита (*Lrn*) и каймоподобное выделение браунмиллерита (*Bmlr*) находятся в ассоциации с мелилитом, *Mll* (г). Ксеногенные зерна кварца (*Qz*), одно из которых трещиновато и частично резорбировано, окружены силикатным стеклом (*Glass*), обогащенным K, Na и Al, с мельчайшими включениями волластонита (*Wo*), кальцита (*Cal*) и клинопироксена (*Cpx*) (рис. 4д, 4е). (ж) Изображения веерных текстур, слагаемых двухслойными срастаниями игольчатых кристаллов мелилита (*Mll*) и плагиоклаза (*Pl*) в ассоциации с дендритами геденбергита (*Hd*); *Cal* – кальцит.

химическом анализе породы тела (Труфанов, Масайтис, 2007), в мас. %: SiO<sub>2</sub> 42.70, TiO<sub>2</sub> 0.54, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.30, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.10, FeO 2.44, MnO 0.14, MgO 8.87, CaO 24.60, Na<sub>2</sub>O 0.30, K<sub>2</sub>O 3.43, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.22, П.п.п. 0.67, сумма 99.31.

В составах серии диопсид-эссенеит наблюдаются следующие значимые и сильно отрицательные корреляции в парах: Fe<sup>3+</sup>-Mg (рис. 6б), Al-Mg (рис. 6в) и Si–Al (рис. 6д). Корреляции Fe<sup>3+</sup>– Al и Al–Ti, напротив, положительны (рис. 6г, 6е). Наиболее обогащенный титаном клинопироксен в этой серии соответствует эссенеиту (5.69 мас. % ТіО<sub>2</sub>: № 14 в табл. 2). Составы, определенные методом ВДС в каймах зональных зерен (рис. 5а, 5в), также отвечают эссенеиту (№ 6 в табл. 2):  $\begin{array}{l} (Ca_{0.97}Na_{0.03})\Sigma_{1.00}(Fe^{3+}_{0.48}Mg_{0.27}Ca_{0.08}Ti_{0.08}Al_{0.06}Mn_{0.02}Fe^{2+}_{0.01})\\ \Sigma_{1.00}(Si_{1.35}Al_{0.65})\Sigma_{2.00}O_6 \ (Supplementary \ 1, \ ESM\_1). \ Be- \end{array}$ роятно, наличие лишь следовых содержаний Fe<sup>2+</sup>: 0.37 мас. % FeO, тогда как расчетное содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> весьма значительно: 16.05 мас. %. Зарегистрированный максимум концентрации Fe<sup>3+</sup> в эссенеите составляет 0.54 а.ф.е.

Результаты детальных микрозондовых профилей, *ab* и *cd*, выполненных методом ВДС с шагом 2 мкм по всей длине и ширине идиоморфного зонального зерна клинопироксена (рис. 5а, 5в), представлены на рис. 7а–7з и в Supplementary 1, ESM\_1. Существенный рост Fe<sup>3+</sup> (обусловленный присутствием эссенеитового компонента) наблюдается от ядра к кайме зонального зерна. Согласованно с ним возрастают содержания K, Na, Mn, Ti и Al. Наблюдаемые тренды указывают на существование четырех стадий кристаллизации, согласно вариациям в содержании Mg, показанно схематически на рис. 7и.

Мелилит является вторым по степени распространенности минералом (табл. 1). Его зерна выказывают призматический габитус и подчас достигают 0.5 мм (рис. 3г), находясь в типичной тесной ассоциации с клинопироксеном, лейцитом, волластонитом или сепиолитом и кальцитом (рис. 4а, 4в, 56–5г). Протяженная серия твердого раствора простирается от акерманита, Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, до его границы с полем геленита, Ca<sub>2</sub>Al(Al, Si)O<sub>7</sub> (рис. 8; Supplementary 1, ESM 2). Существенные количества Na (до 0.30 а.ф.е.) изоморфно замещают Са в этой серии (рис. 9). Игольчатые кристаллы мелилита наблюдаются в срастании с кальциевым плагиоклазом состава *Or*<sub>6.1-8.8</sub>*Ab*<sub>17.5-19.3</sub>*An*<sub>71.9-76.3</sub> (рис. 4ж). Представительные результаты анализа (СЭМ-ЭДС) плагиоклаза, в мас. %: SiO<sub>2</sub> 50.10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.74, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.34 (все Fe в форме Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CaO 14.96, Na<sub>2</sub>O 2.22, К<sub>2</sub>О 1.54, сумма 100.90, соответствуют формуле  $(Ca_{0.74}Na_{0.20}K_{0.09})\Sigma_{1.03}(Si_{2.30}Al_{1.56}Fe_{0.12}^{3+})\Sigma_{1.98}O_8.$ 

Лейцит развит в форме неравномерно рассеянных небольших зерен или образует прожилки, не превышающие 0.1 мм в поперечнике, микрокристаллов и их агрегатов, или формирует симплектитовые структуры прорастания в мелилите, который окружен поздними выделениями лейцита (рис. 3r– 3e, 5a–5r). Его зерна содержат заметные примеси Na и Fe, до 1–1.5 мас. % Na<sub>2</sub>O и FeO соответственно (Supplementary 1, ESM\_3).



**Рис. 5.** Изображения в обратнорассеянных электронах показывают характерные примеры зональности в зернах клинопироксена (*Cpx*), ассоциирующих с мелилитом (*Mll*), волластонитом (*Wo*) и лейцитом (*Lct*). Латинскими буквами a-d показано положение начальных и конечных точек анализа в детальных микрозондовых профилях (*ab* и *cd*), результаты которых обсуждаются в тексте и представлены на рис. 7а–7и.



**Рис. 6.** Вариации содержаний FeO<sub>обш.</sub>-MgO в мас. % (а), а также Fe<sup>3+</sup>-Mg (б), Al-Mg (в), Fe<sup>3+</sup>-Al (г), Al-Si (д) и Ti-Al (е), выраженные в значениях атомов на форм. ед. (а.ф.е.), наблюдаемые по результатам 394 анализов (n=394) зерен клинопироксена в его различных текстурно-структурных формах в теле р-на Пуртовино. На графиках показаны значения коэффициента корреляции (R).

Волластонит образует небольшие зерна (до 0.1 мм), ассоциирующие с клинопироксеном и мелилитом (рис. 5a-5r) или включения в стекле (рис. 4д, 4е). Он обычно содержит до 2 и 1 мас. % MgO и FeO соответственно (Supplementary 1, ESM\_4). Включения и прожилки кальцита достигают 0.3–0.4 мм в длину (рис. 3в, 4б, 4в). Составы

зерен могут быть существенно обогащены Mg (6 мас. % MgO; Supplementary 1, ESM\_5). Кальцит, относимый к более поздней генерации, развит в ассоциации с сепиолитом (рис. 4а, 4в). Микрозернистые кластеры ларнита ассоциируют с зернами мелилита (рис. 4г). Состав ларнита (Supplementary 1, ESM\_6) весьма близко соответствует Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.



Рис. 7. Вариации составов зональных зерен клинопироксена из тела р-на Пуртовино, установленные по данным электронно-микрозондовых профилей *ab* и *cd*. Проанализированные зерна *Cpx* и расположение профилей приводятся на рис. 5a—5r. Содержания Na<sub>2</sub>O (a), K<sub>2</sub>O (б), MnO (в), TiO<sub>2</sub> (r) представлены в мас. %, тогда как Mg (д), Fe<sup>3+</sup> (е), Fe<sup>2+</sup> (ж) и Al (3) — в значениях атомов на форм. ед. (а.ф.е.). Расстояние по оси абсцисс дано в микрометрах. На рис. 7и схематически представлены четыре выделяемые стадии кристаллизации, которые обсуждаются в тексте.



**Рис. 8.** Вариации составов мелилита, т.е. членов серии акерманит-геленит ( $\hat{A}k-Gh$ ) на диаграмме Mg-Al<sup>VI</sup>-Fe<sup>2+</sup> по результатам 83 анализов (n = 83).



**Рис. 9.** Вариации составов минералов серии акерманит-геленит на диаграмме Ca–Na, выраженные в значениях атомов на форм. ед. ( $a.\phi.e.$ ) (n = 83).

Зерна сепиолита-палыгорскита, до 0.5 мм в диаметре, содержат 17-25 мас. % MgO (Supplementary 1, ESM\_7). Средний состав сепиолита (по данным анализов 19 зерен) может быть удовлетворительно пересчитан (на безводной основе) на 32 атома кислорода:  $(Mg_{6.84}Ca_{0.63}Fe_{0.17}K_{0.16}Mn_{0.03})\Sigma_{7.83}(Si_{11.29}Al_{1.09})\Sigma_{12.38}O_{32},$ что соответствует сребродольскиту (Fe<sup>3+</sup>-доминантному аналогу браунмиллерита: Чесноков, Баженова, 1985). Интересно отметить, что внутренние каймы браунмиллерита, развивающиеся во вмещающем сепиолите (рис. 4а), могут быть низкоглиноземистыми по составу:  $Ca_{1.97}(Fe^{3+}_{0.96}Al_{0.64}Si_{0.15}Mg_{0.12}Ti_{0.07}Mn_{0.07})\Sigma_{2.01}O_5,$  что указывает на вероятность существования "неназванного" Fe<sup>3+</sup>-доминантного аналога браунмиллерита (Supplementary 1, ESM 8).

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 3 2024



**Рис. 10.** Вариации составов магнезиохромита (*Mchr*; n = 10) и членов серии магнезиоферрит-магнетит (*Mfr-Mag*; n = 30) на треугольной диаграмме Cr-Fe<sup>3+</sup>-Al. Несколько составов шпинели, обогащенной Fe<sup>3+</sup> (компонентом *Mfr*), условно включены в наблюдаемую серию *Mfr-Mag*.

Выявлены две генерации минералов группы шпинели, представленные магнезиохромитом и членами серии магнезиоферрит-магнетит. Последняя серия твердых растворов включает шпинелиды, наиболее обогащенные Fe<sup>3+</sup> (рис. 3д, 3е). Представительные составы минералов группы шпинели приводятся в табл. 3, тогда как в Supplementary 1, ESM 9 представлен более широкий спектр наблюдаемых составов. Как можно видеть, в теле присутствуют разновидности шпинели, хромистой шпинели и магнезиохромита с высокой концентрацией Fe<sup>3+</sup>, глиноземистого магнезиохромита (также обогашенного Fe<sup>3+</sup>), глиноземистого магнезиоферрита и магнезиального магнетита. Значительное обогащение Fe<sup>3+</sup> и Al выражается в высоких содержаниях магнезиоферритового, магнетитового, а также шпинелевого компонентов. Наблюдаемый тренд кристаллизации, вероятно, простирается от наиболее ранних фаз магнезиохромита к высокомагнезиальным фазам магнезиоферрита и далее к магнетитовой серии составов, в которой содержание Мад последовательно возрастает в ходе кристаллизации (рис. 10, 11а, 11б).

Довольно интересны прожилки ( $\leq 10-15$  мкм) и неправильные по форме включения в мелилите, имеющие состав Zr-содержащего Ca–Fe титаносиликата, минеральный вид которого не идентифицирован (Supplementary 1, ESM\_10). Составы нескольких включений (n = 5) хорошо согласуются между собой, мас. %: SiO<sub>2</sub> 25.50–27.30, TiO<sub>2</sub> 12.71–14.06, ZrO<sub>2</sub> 0–0.82, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.17–4.04, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (общ.) 20.94–22.66, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–0.88, MgO 0.66–1.14, CaO 32.53–33.26, сумма 97.53–100.23, и соответствуют формуле



**Рис. 11.** Вариации составов магнезиохромита (*Mchr*) и членов серии магнезиоферрит—магнетит (*Mfr—Mag*) на диаграммах  $Fe^{2+}$ —Mg (а) и  $Fe^{3+}$ —Al (б), выраженные в значениях атомов на форм. ед. (а.ф.е.). Значение коэффициента корреляции (R), указанное на рис. 116, рассчитано на основе составов членов серии *Mfr—Mag* (n = 30).

 $Ca_{3.00}(Fe^{3+}_{1.55-1.69}Ca_{0.50-0.55}Mg_{0.10-0.17})\Sigma_{2.23-2.35}(Ti_{0.94-1.05}Zr_{0.01-0.04})$   $\Sigma_{0.95-1.09}(Si_{2.54-2.69}Al_{0.38-0.47})\Sigma_{2.92-3.16}O_{14}.$  Возможна аналогия или родство этого минерала с кельтитом,  $Ca_3TiSi_2(Fe^{3+}_2Si)O_{14}$ , новым видом, недавно открытым в пирометаморфических породах в Палестине (Galushkina et al., 2021). Ксеногенные зерна кварца по составу соответствуют SiO<sub>2</sub>. Домены силикатного стекла в контакте с кварцем (рис. 4д-4е) неизменно имеют повышенные концентрации K, Na и Al, и потому можно допустить их формирование в связи с ассимиляцией фрагментов кварц-полевошпатового материала, захваченного расплавом из вмещающей толщи метаморфогенно-осадочных пород. Все проанализированные участки стекла в разных частях тела имеют однотипные, по существу, составы, т.е. фельзитовые, существенно калиевые и першелочные (n = 9), мас. %: SiO<sub>2</sub> 71.99 (65.16–77.19), TiO<sub>2</sub> 0.40 (0–0.62), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.35 (5.11–13.75), FeO<sub>06III</sub>, 3.14 (1.56–5.80), MgO 1.07 (0–1.89), CaO 2.59 (1.50–4.70), Na<sub>2</sub>O 3.82 (2.43– 4.62), K<sub>2</sub>O 8.70 (7.60–10.29), сумма 100.05.

Мельчайшие зерна фторапатита ( $\leq 5$  мкм) локализованы у границ зерен клинопироксена. Типичный состав, мас. %: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 36.25, SiO<sub>2</sub> 5.80, CaO 53.65, Na<sub>2</sub>O 0.49, F 3.21, O=F 1.35, сумма 98.05, соответствует формуле (Ca<sub>9.49</sub>Na<sub>0.16</sub>)  $\Sigma_{9.65}$ (P<sub>5.07</sub>Si<sub>0.96</sub>) $\Sigma_{6.03}$ O<sub>24</sub>(F<sub>1.68</sub>OH<sub>0.32</sub>), рассчитанной на 25 атомов кислорода. Дополнительно отмечалось единичное субмикронное включение вероятного оксида меди. Минералов никеля в исследованных образцах не установлено.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И НАБЛЮДЕНИЙ

## Образование паралавы и пирогенный генезис клинопироксенита р-на Пуртовино

Своеобразие минеральных ассоциаций и геологические особенности (рис. 1г) указывают на

весьма высокую вероятность кристаллизации тела щелочно-ультраосновных пород в связи с процессами формирования паралавы. К свидетельствам такого происхождения можно отнести уникальность тела в масштабах региона и Русской плиты, его геологическую структуру, морфологию, размерность, наличие внешнего ореола термально измененных и оплавленных образований, стекловатых текстур, а также широко развитых пор и пустот. Экзотичная минеральная ассоциация с преобладанием микрокристаллических форм Срх, развитием эссенеита и других видов с чрезвычайно высоким содержанием Fe<sup>3+</sup> (диопсида, шпинелидов, браунмиллерита, сребродольскита), кальциевого плагиоклаза, мелилита, лейцита, ларнита и волластонита – укладываются в эту схему петрогенезиса. Значительное количество примеси окисного железа (3.34 мас. %  $Fe_2O_3$ ) в плагиоклазе также является характерной чертой.

Остается неясным источник высокой температуры, обусловившей плавление столь значительного объема алевролитов и мергелей с широко проявленными эффектами термального контактового метаморфизма, затронувшего осадочные породы верхнепермского возраста. Как известно, основным источником тепла при формировании паралав и при пирометаморфизме является самопроизвольное горение каменноугольных пластов (например, Cosca et al., 1989). Вместе с тем образование пирогенных лав на основе горения невскрытых угольных залежей требует реализации нескольких условий: 1) собственно самопроизвольное возгорание вряд ли возможно в полностью закрытой системе и требует частичного притока воздуха, как агента окисления и горения; 2) устойчивое и длительное горение, генерирующее высокотемпературные условия (до 1450°С) с формированием лав (или крупных фрагментов оплавленных осадочно-метаморфогенных пород), требует циркуляции

с систематическим поступлением воздуха и удалением продуктов горения; 3) объем длительно горящей угольной залежи или пласта должен быть довольно значительным. По-видимому, в связи с этими факторами, формирование паралав в геологической истории является довольно редким даже в угленосных районах, таких как Кузбасс. Как известно, пирометаморфические явления значительно представлены в самовозгорающихся угольных отвалах (Sokol et al., 1998, 2002). Образование паралав широкого спектра химических составов и развитие в них весьма разнообразных и аномальных минеральных ассоциаций контролируются рядом факторов. Среди наиболее существенных отмечаются следующие: составы исходных, переплавленных осадочных пород, температурный режим процесса плавления и охлаждения, ликвационные явления, конвективные процессы, насыщенность среды минералообразования летучими компонентами, режим и флуктуация уровня  $fO_2$ в системе (Cosca et al., 1989; Перетяжко и др., 2018; Peretyazhko et al., 2021; Sharygin, 2019; Guy et al., 2020; Zhang et al., 2020).

Представления о пирогенном генезисе тела в р-не Пуртовино требуют дополнительных исследований. Необходима оценка содержания и объемов каменного угля в углесодержащих отложениях, самопроизвольное возгорание и длительное горение которого могло бы обеспечить плавление вмещающих пород верхнепермского возраста. Неясна теплотворность и вероятность естественного самовозгорания и длительного горения угленосных образований, наблюдаемых в разрезах верхнепермских отложений на левом берегу р. Сухоны. Углистый материал в тонкодисперсной форме также характерен для триасовых отложений (Авдошенко, Труфанов, 1989).

Проявления магнезиохромита, установленные нами в теле р-на Пуртовино, неизвестны в пирометаморфических породах. В значительной мере это связано с высокотемпературной кристаллизацией магнезиохромита, который характерен ультрамафитовым породам: дунитам, "хромититам", серпентинитам, кимберлитам, лампроитам, коматиитам и другим высокомагнезиальным вулканитам, а также ксенокристам в лампроитах и базальтах срединно-океанических хребтов. Максимальные температуры, достигаемые в пирогенных процессах (1400–1450°C; Cosca et al., 1989; Peretyazhko et al., 2018, 2021), не исключают кристаллизации магнезиохромита. Более существенным препятствием здесь видится деплетированный хромом характер протолита, т.е. совокупности карбонатно-глинистых и кварцсодержащих пород, подвергаемых плавлению и пирометаморфизму. К примеру, равновесная кристаллизация магнезиохромита при 1400°С в расплаве гапло-базальтовой системы требует в нем весьма значительного содержания Сг 3500–6800 г/т (Borisova et al., 2020). В стратиграфической толще р-на Пуртовино столь высокохромистого источника, конечно же, не предвидится. Содержание Сг в породе тела щелочного микроклинопироксента составляет всего 82 г/т (Труфанов, Масайтис, 2007), что не превышает среднего геохимического уровня, свойственного мергелям. Например, в образцах мергеля, ассоциирующего с паралавой Центральных Апеннин, установлено 106–321 г/т Сг (Melluso et al., 2003).

Таким образом, проявление кристаллитов магнезиохромита (рис. 3е) и хромистой шпинели, скорее, отражает неравновесные и метастабильные условия кристаллизации шелочно-ультраосновного тела. Предположение о ксеногенном происхождении зерен магнезиохромита (Mchr) представляется весьма маловероятным. Мы полагаем, что они кристаллизовались из расплава. 1. Составы нескольких зерен *Mchr* (№ 7–12 в табл. 3) сушественно варьируют и значительно обогащены Fe<sup>3+</sup>, что является типоморфной характеристикой минеральных ассоциаций тела. Столь высокие степени окисления весьма несвойственны Mchr как минеральному виду. 2. В дополнение Mchr высокое содержание хрома установлено в ассоциирующих зернах шпинели (№ 3 в табл. 3). 3. Не представляется возможным обосновать альтернативный источник происхождения этих зерен в верхнепермское время. В Вологодском регионе неизвестны иные ультрабазиты или высокомагнезиальные интрузии, за исключением нескольких тел, залегающих на больших глубинах в кристаллическом фундаменте. Разумеется, они никоим образом не могли бы быть источником *Mchr*, поскольку слой паралавы формировался in situ в близповерхностной обстановке осадочного чехла. Предположение о наличии зерен Mchr в осадочных породах района (алевролиты, мергели, известняки, кварцевые песчаники) не реалистично, как и допущение космогенного генезиса, поскольку столь окисленные составы невозможны в метеоритах. К тому же вероятность случайного и избирательного попадания лишь зерен космогенного *Mchr* в небольшой объем паралавы предельно низка.

В дополнение следует отметить следующие наблюдения. Минеральные ассоциации, подобные изученным нами, описаны в известково-силикатных (скарноидных) ксенолитах в щелочных базальтах (Reato et al., 2022), где нет свидетельств горения углеводородов. Ранее образцы эссенеита были обнаружены в крупнозернистых пироксен-анортитовых ксенолитах (Якубович и др., 2017), в отношении которых нет оснований допускать пирогенное происхождение. Петрогенезис пород такого типа остается весьма дискуссионным. К примеру, волластонит- и мелилитсодержащие образования, подобные нашим ассоциациям и отнесенные к пирометаморфогенным паралавам (Melluso et al., 2004), другими

исследователями рассматриваются в качестве интрузивной и ассоциирующей с ней эффузивной фации, принадлежащей к мелилитсодержащим и карбонатитовым проявлениям отдельной изверженной провинции Центральных Апеннин (Stoppa et al., 2005). Тем не менее вся совокупность изложенных данных и наблюдений приводит нас к пирогенному петрогенезису тела в p-не Пуртовино.

#### Особенности кристаллизации тела паралавы в р-не Пуртовино

Мы исходим из того, что процесс самопроизвольного горения неустановленных или ранее существовавших залежей угля обеспечил плавление пачки слоистых отложений верхнепермского возраста с накоплением слоя щелочно-ультраосновной паралавы в полошве пласта термально-измененных алевролитов (рис. 1г). Вероятно, объем паралавы последовательно возрастал по мере плавления и стекания капель образующегося расплава. Относительно быстрая кристаллизация накопленного объема щелочно-ультраосновной паралавы прошла в приповерхностной обстановке, что выражается микрозернистыми, афанитовыми и стекловатыми структурами с развитием кристаллитов (и дендритовых выделений) клинопироксена и волластонита, а также обильной трещиноватостью пород краевой фации вследствие контракции. Дегазация паралавы и обильное выделение летучих компонентов привели к везикуляции (отделению пузырьков водосодержащей газовой фазы) (рис. 2б). Реакции дегидратации, декарбонизации и ассимиляция фрагментов вмещающих пород способствовали выделению летучих и более быстрому охлаждению щелочно-ультраосновного расплава. Своего рода контаминация аккумулированной порции лавы *in situ* прослеживается по значительному присутствию ксенокристов кварца (частично резорбированных: рис. 4д, 4е) с доменами силикатного стекла суб-пантеллеритового состава, сформировавшегося в контакте с этими зернами в результате ассимиляции ксеногенного материала расплавом. Возможно, резорбированные ксенокристы кварца представляют собой реликты относительно тугоплавкой фазы в ранее гетерогенном материале (кварц-полевошпатовом). Формирование волластонита и ларнита свидетельствуют о скарноидных процессах, при которых известковые осадочные породы подвергались термальному метаморфизму и анатексису.

Кристаллизация тела паралавы на ранней стадии во многом следовала известным закономерностям эволюции эффузивных и субвулканических комплексов. Высокомагнезиальные зерна минералов группы шпинели: магнезиохромит и хромистая шпинель (рис. 3д, 3е), вероятно, кристаллизовались первыми. Самые ранние зерна магнезиохромита показывают весьма высокую степень магнезиальности  $(Mg\#_{max} = 77.0)$  в сочетании с высоким значением индекса Fe<sup>3+</sup># = 68.4. Столь значительная степень обогащения Mg, к примеру, подобна хромшпинелидам из ультрабазитового комплекса Ляварака. Кольский п-ов, кристаллизовавшегося из коматиитового расплава (Barkov et al., 2021a, 2022). Можно полагать, что исходная ультрамафитовая паралава, содержащая щелочные металлы, уже изначально находилась в довольно окисленном состоянии. Между тем уровень fO<sub>2</sub> продолжал прогрессивно возрастать, что привело к последующей кристаллизации членов серии магнезиоферрит-магнетит (рис. 10). Агрегаты этих шпинелидов, сопровождаемые лейцитом, тесно ассоциируют с доменами фельзитового стекла (рис. 3д). Следовательно, контаминация расплава компонентом SiO<sub>2</sub> ( $Q_Z$ ) могла бы обусловить сдвиг его состава в поле первичной кристаллизации минералов группы шпинели. Такое предположение согласуется с одной из моделей формирования хромитовых зон в расслоенных интрузиях, в которой предполагается контаминация расплава фельзитовым материалом (Irvine. 1975; Alapieti et al., 1989; Kinnaird et al., 2002).

Установленное проявление магнезиохромита указывает на вероятность кристаллизации оливина в этом парагенезисе. Зерен или реликтов оливина в изученных образцах не наблюдается, однако развиты каплевидные зерна сепиолита-палыгорскита (рис. 4а), которые вполне согласуются с возможностью их формирования в результате полного замещения исходных зерен Ol, вероятно, с промежуточным образованием серпентина как продукта реакций растворения и замещения (например, Mulders, Oelkers, 2021). К примеру, волокнистые формы сепиолита образовались в пустотах офиолитового меланжа в связи с процессами трансформации и серпентинизации первичного Ol (Yalcin, Bozkaya, 2004). Прожилки сепиолита, тесно ассоциирующие с браунмиллеритом и кальцитом, формировались на автометасоматической стадии, как результат накопления паров воды во флюиде. Довольно широкое развитие сепиолита свидетельствует о присутствии Н<sub>2</sub>О в расплаве, что является важной характеристикой тела в р-не Пуртовино, отличительной от других пирогенных образований.

На диаграмме Mg—Fe (рис. 6а) выявленный ряд составов клинопироксена является примечательно протяженным, несмотря на сравнительно небольшой размер щелочно-ультрабазитового тела. Эта особенность может увязываться с высоким содержанием летучих компонентов, чем были существенно пролонгированы интервалы кристализации, обусловившие широкие эволюционные тренды *Срх* (рис. 6а–6е). Наиболее крупные зерна *Срх* (~2 мм длинной) кристаллизовались в участках с повышенным содержанием летучих компонентов. Нами отмечаются четыре стадии кристаллизации зональных зерен *Срх* (рис. 5а–5г, 7а–7з). Стадия 1 на рис. 7и знаменует самый ранний период

нормальной кристаллизации, проходящей в объеме относительно окисленного расплава, что привело к формированию Fe<sup>3+</sup>-содержащего ядра. Ко времени завершения этой стадии физико-химические условия в среде минералообразования кардинально изменились в вероятностной связи со стремительным охлаждением тела. Ядерная часть кристалла несколько резорбируется (рис. 5а, 5в) перед началом следующей стадии. В ходе стадии 2 на рис. 7и происходит аномальная или метастабильная кристаллизация, регистрируемая по неожиданному увеличению содержания Mg, что увязывается с ростом  $fO_2$ , обеспечившим конверсию  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  и тем самым возрастание значения Мg# в дифференцированном расплаве. Стадия 3, или стадия "адаптации", выражает стремление зонального кристалла продолжить кристаллизацию в изменившихся условиях системы. Стадия 4, или заключительная стадия, отражает основной этап падения температуры в комбинации с продолжившимся ростом  $fO_2$ , чем обусловлено развитие в кайме эссенеита, обогащенного Al, Ti, Mn и щелочными металлами (рис. 7а–7з). Две схемы изоморфных замещений прослеживаются в составах клинопироксена в его разных текстурно-структурных разновидностях (рис. 6а–6е):  $Mg^{2+} + Si^{4+} \rightarrow (Fe^{3+} + Al^{3+});$ ( $Ti^{4+} + Al^{3+}$ ) + (Na + K)<sup>+</sup>  $\rightarrow 2Mg^{2+} + Si^{4+}.$ 

Таким образом, новое проявление эссенеита, сформировавшегося в р-не Пуртовино, является отражением следующих петрогенетических обстоятельств: 1) быстрой кристаллизацией щелочно-ультрабазитового расплава в приповерхностной обстановке и 2) изначально повышенного уровня  $fO_2$ , который, тем не менее, продолжал заметно возрастать в расплаве до заключительной стадии кристаллизации зонального клинопироксена. Состав эссенеита достигает максимального содержания Fe<sup>3+</sup> = 0.48-0.54 а.ф.е. в каймах зональных зерен.

Одно из первых проявлений пироксена типа эссенеита (0.33 Fe<sup>3+</sup> и 0.28 Mg а.ф.е.) было обнаружено в ксенолите, в ассоциации с гранатом и анортитом в кимберлитовой трубке Удачная (Шацкий, 1983). Состав эссенеита из р-на Пуртовино:  $(Ca_{0.97}Na_{0.03}) \Sigma_{1.00}(Fe^{3+}_{0.48}Mg_{0.27}Ca_{0.08}Ti_{0.08}Al_{0.06}Mn_{0.02}Fe^{2+}_{0.01})$  $\Sigma_{1.00}(Si_{1.35}Al_{0.65}) \Sigma_{2.00}O_6$ , довольно близко соответствует Са<sub>0.99</sub> Fe<sup>3+</sup><sub>0.52</sub> Mg<sub>0.32</sub> Fe<sup>2+</sup><sub>0.06</sub> Ti<sub>0.05</sub> Mn<sub>0.01</sub> Si<sub>1.34</sub> Al<sub>0.71</sub>O<sub>6</sub> из ультрабазитовых ксенолитов в дацитовых лавах палеовулкана Тень-01 (Якубович и др., 2017). В типовом проявлении минерального вида (Вайоминг, США) эссенеит, сравнительно обедненный Mg,  $(Ca_{1.01}Na_{0.01})\Sigma_{1.02}(Fe^{3+}_{0.72}Mg_{0.16}Al_{0.04}Ti_{0.03}Fe^{2+}_{0.02})\Sigma_{0.97}$ (Si\_{1.19}Al\_{0.81}) $\Sigma_{2.00}O_6$ , формировался в оплавленной осадочной породе в связи с процессами горения отложений каменного угля. Эта парагенетическая ассоциация, включающая мелилит, анортит и минералы серии магнетит-герцинит, образована пирометаморфическими реакциями при высоких значениях fO<sub>2</sub>, близких к уровню

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 3 2024

гематит-магнетитового буфера (Cosca, Peacor, 1987). Вариант эссенеита, обогащенного кушироитовым компонентом,  $CaAl[AlSiO_6]$ , успешно синтезирован: Ca(Fe<sup>3+</sup><sub>0.82</sub>Al<sub>0.18</sub>)(Si<sub>1.00</sub>Al<sub>0.82</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.18</sub>)O<sub>6</sub> (Ghose et al., 1986). Данный компонент существенен в составах эссенеита (0.48 Fe<sup>3+</sup> a.ф.е.) из известково-силикатных ксенолитов в щелочных базальтах в Карпатах (Reato et al., 2022). Необычная разновидность клинопироксена (0.51 Fe<sup>3+</sup> a.ф.e.) была обнаружена в Челябинском угольном бассейне (Kabalov et al., 1997). Интересно также отметить секторально-зональные макрокристы диопсида, содержащие до 0.18 Fe<sup>3+</sup> а.ф.е. в краевых участках зерен в габброидном комплексе Монт Роял (Mont Roval, Канада). Эти зональные кристаллы, подобно образцу из р-на Пуртовино, содержат аномальные зоны, обогащенные Mg-(Cr) (Barkov, Martin, 2015). Добавим, что уровень Fe<sup>3+</sup> в Срх может служить чувствительным показателем при типизации вулканогенных ассоциаций (Bindi et al., 1999).

Исследованная серия акерманита-геленита простирается в направлении конечного члена, содержащего в своем составе 30 ат. %  $Fe^{2+}$  и 70 ат. %  $Al^{VI}$  (рис. 8). Основной тип изоморфного замещения, Mg + Si<sup>4+</sup>  $\rightarrow$  2Al, комбинируется в этой серии с существенным замещением Na-Ca (рис. 9), вероятно осуществленным в схеме парного замещения  $Al^{VI}$ -Mg для поддержания баланса зарядов. Таким образом, в структуре геленита в этой серии вероятно наличие атомов железа в двух валентных состояниях.

Полученные нами минералогические данные явственно свидетельствуют о кристаллизации тела в р-не Пуртовино в режиме прогрессирующего возрастания  $fO_2$ . Такая направленность подобна особенностям эволюции коматиитовых расплавов Серпентинитового пояса палеопротерозойского возраста на Кольском по-ве. Рост fO<sub>2</sub> там связывается с удалением водорода при везикуляции и диссоциации воды в ходе кристаллизации в субвулканических условиях (Barkov et al., 2019, 2021, 2022). Вполне вероятно, что этот механизм, впервые предложенный в (Czamanske, Wones, 1973), может быть в некотором роде универсальным и его можно приложить к самому широкому спектру ультрабазитовых расплавов, кристаллизующихся в близповерхностных условиях.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено значительное видовое разнообразие минеральных ассоциаций и охарактеризованы вариации их химических составов. Предложена новая петрогенетическая схема формирования тела в р-не Пуртовино из паралавы. Протолитом тела, по всей вероятности, была смесь осадочных пород верхнепермского возраста (алевролиты, мергели, кварцевые песчаники и др.). Процессы дегазации, эвапорации и контактового термального метаморфизма оказали существенное воздействие на петрогенезис. Новая модель требует дальнейших исследований с целью выявить содержание и объем каменного угля (или другого источника углеводородов) в углесодержащих отложениях, возгорание и длительное горение которого обеспечило образование значительного объема паралавы. В этой связи особенно желательна проходка скважины, так как осадочные породы нижних уровней стратиграфической последовательности, вмещающей тело щелочных микроклинопироксенитов, не обнажаются.

Относительно скорая кристаллизация паралавы в близповерхностных условиях сопровождалась интенсивной дегазацией и везикуляцией расплава, обусловившей локально весьма значительную пористость пород. Плавление *in situ* карбонатно-глинистых и кварцсодержащих пород обусловило развитие обособлений перщелочного фельзитового стекла в контакте с частично резорбированными ксеногенными зернами кварца. Выделения волластонита и ларнита формировались в ходе контактного термального метаморфизма.

Включения минералов группы сепиолитапалыгорскита свидетельствуют о наличии  $H_2O$ в исходном расплаве, что является отличительной особенностью пирогенного тела. Значительная степень окисления расплава и прогрессивный рост  $fO_2$ , вероятно вследствие удаления  $H_2$ при везикуляции и диссоциации воды, привели к ранней кристаллизации магнезиохромита, обогащенного Fe<sup>3+</sup>, ассоциирующего со шпинелью (также Fe<sup>3+</sup>-содержащей), затем минералов серии магнезиоферрит-магнетит.

Кристаллы клинопироксена обладают концентрической скрытой зональностью. Зона аномального обогащения Mg, выявленная в зональных кристаллах Срх, образована в связи с локальным дефицитом Fe<sup>2+</sup>. В результате продолжающегося роста  $fO_2$ , в кайме зональных зерен клинопироксена достигаются составы эссенеита. В составе Срх, в его разных текстурно-структурных разновидностях, прослеживаются две схемы парных изоморфных замещений:  $Mg^{2+} + Si^{4+} \rightarrow (Fe^{3+} + Al^{3+}); (Ti^{4+} + Al^{3+}) + (Na + K)^+ \rightarrow 2Mg^{2+} + Si^{4+}$ . Вероятно, ранее существовавшие зерна оливина были полностью замещены сепиолитом-палыгорскитом в ассоциации с браунмиллеритом. Прогрессивное накопление щелочей в расплаве привело к заметному росту содержания Na в минералах кристаллизующейся серии акерманит-геленит. Лейцит формировался после мелилита в исследованном нами теле.

Пирогенный пласт щелочного клинопироксенита в p-не Пуртовино является уникальным для Русской плиты. Можно, однако, с уверенностью полагать, что существуют другие петрогенетически родственные проявления, ждущие своего открытия и изучения.

Благодарности. Выражаем искреннюю благодарность рецензентам И.С. Перетяжко, Э.В. Сокол, А.А. Носовой и коллективу редколлегии за ценные и конструктивные комментарии, а также Е.В. Целиковой и руководству Череповецкого государственного университета за поддержку исследований ЛПРМ. Мы признательны А.И. Труфанову и В.И. Чернышову (ВоГУ) за критическое обсуждение и содействие при проведении исследований.

Финансовые источники. Выполненное исследование поддержано Российским научным фондом (проект № 22-27-00419).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авдошенко Н.Д., Труфанов А.И. Геологическая история и геологическое строение Вологодской области. Вологда: Изд-во ВГПИ, 1989. 72 с.

*Буслович А.Л.* О мезозойской тектонической и магматической активизации на севере Московской синеклизы (в пределах Вологодской области) // Геология и минеральные ресурсы Вологодской области. Вологда: Русь, 2000. С. 72–78.

Верзилин Н.Н., Калмыкова Н.А., Суслов Г.А. Крупные песчаные линзы в верхнепермских отложениях севера Московской синеклизы // Тр. СПб. Об-ва Естествоиспытателей. 1993. Т. 83. № 2. 112 с.

Когарко Л.Н. Щелочной магматизм в истории Земли // Тектоника и геодинамика. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2004. С. 76–81.

Королюк В.Н., Нигматулина Е.Н., Усова Л.В. О точности определения состава основных породообразующих силикатов и оксидов на микроанализаторе JXA-8100 // Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. № 10. С. 1070–1074.

Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В. и др. Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 10. С. 1813–1824.

Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А. и др. Уникальные клинкеры и паралавы нового Нилгинского пирометаморфического комплекса в Центральной Монголии: минералого-геохимические особенности, условия формирования // Петрология. 2018. Т. 26. № 2. С. 178–210.

Пирогенный метаморфизм // Ред. Э.В. Сокол, Н.В. Максимова, Е.Н. Нигматулина, В.В. Шарыгин, В.М. Калугин. Новосибирск: СО РАН, 2005. 284 с.

Савина Е.А., Перетяжко И.С., Хромова Е.А. и др. Плавленые породы (клинкеры и паралавы) пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия: минералогия, геохимия, процессы образования // Петрология. 2020. Т. 28. № 5. С. 482–510.

Савина Е.А., Перетяжко И.С. Условия и процессы формирования кристобалитового клинкера, железистых

и мелилит-нефелиновых паралав в пирометаморфическом комплексе Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия // Геология и геофизика. 2023.

https://doi.org/10.15372/GIG2023144

*Труфанов А.И., Масайтис В.Л.* Первая находка раннемезозойских щелочных ультраосновных магматических пород на севере Русской плиты // Региональная геология и металлогения. 2007. № 30–31. С. 57–61.

Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф. Сребродольскит Са<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – новый минерал // Зап. ВМО. 1985. Т. 114. № 2. С. 195–199.

Шацкий В.С. Ксенолит фассаит-гранат-анортитовой породы из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 1. С. 188–192.

Якубович О.В., Заякина Н.В., Олейников О.Б. и др. Эссенеит из ксенолитов в дацитовых лавах Лено-Вилюйского водораздела, Якутия: кристаллическая структура и генезис // Зап. РМО. 2017. Т. 146. № 5. С. 105–115.

*Alapieti T.T., Kujanpaa J., Lahtinen J.J. et al.* The Kemi stratiform chromitite deposit, northern Finland // Econ. Geol. 1989. V. 84. P. 1057–1077.

*Barkov A.Y., Martin R.F.* Anomalous Cr-rich zones in sector-zoned clinopyroxene macrocrysts in gabbro, Mont Royal, Montreal, Quebec, Canada // Can. Mineral. 2015. V. 53. P. 895–910.

*Barkov A.Y., Korolyuk V.N., Barkova L.P. et al.* Double-front crystallization in the Chapesvara ultramafic subvolcanic complex, Serpentinite Belt, Kola Peninsula, Russia // Minerals. 2019. V. 10. P. 14.

Barkov A.Y., Nikiforov A.A., Barkova L.P. et al. Zones of PGE-chromite mineralization in relation to crystallization of the Pados-Tundra ultramafic complex, Serpentinite Belt, Kola Peninsula, Russia // Minerals. 2021a. V. 11. P. 68.

*Barkov A.Y., Nikiforov A.A., Korolyuk V.N. et al.* The chromian spinels of the Lyavaraka ultrabasic complex, Serpentinite belt, Kola Peninsula, Russia: patterns of zoning, hypermagnesian compositions, and early oxidation // Can. Mineral. 2021b. V. 59. P. 1–17.

Barkov A.Y., Nikiforov A.A., Korolyuk V.N. et al. The Lyavaraka ultrabasic complex, Serpentinite Belt, Kola Peninsula, Russia // Geosciences. 2022. V. 12. P. 323.

*Bindi L., Cellai D., Melluso L. et al.* Crystal chemistry of clinopyroxene from alkaline undersaturated rocks of the Monte Vulture Volcano, Italy // Lithos. 1999. V. 46. P. 259–274.

*Borisova A.Y., Zagrtdenov N.R., Toplis M.J. et al.* New model of chromite and magnesiochromite solubility in silicate melts // 2020. http://bal.science/hal-02996632

*Cosca M.A., Peacor D.R.* Chemistry and structure of esseneite (CaFe<sup>3+</sup>AlSiO<sub>6</sub>); a new pyroxene produced by pyrometamorphism // Amer. Mineral. 1987. V. 72. P. 148–156.

*Cosca M.A., Essene E.J., Geissman J.W. et al.* Pyrometamorphic rocks associated with naturally burned coal beds, Powder River basin, Wyoming // Amer. Mineral. 1989. V. 74. P. 85–100.

ПЕТРОЛОГИЯ том 32 № 3 2024

*Czamanske G.K., Wones D.R.* Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka complex, Oslo area, Norway: Part 2, the mafic silicates // J. Petrol. 1973. V. 14. P. 349–380.

Galuskina I.O., Stachowicz M., Vapnik Y. et al. Qeltite, IMA 2021–032. CNMNC Newsletter 62; Mineral. Mag. 2021. V. 85.

*Ghose S., Okamura F.P., Ohashi H.* The crystal structure of CaFe<sup>3+</sup>SiAlO<sub>6</sub> and the crystal chemistry of Fe<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Al<sup>3+</sup> substitution in calcium Tschermak's pyroxene // Contrib. Mineral. Petrol. 1986. V. 92. P. 530–535.

*Guy B., Thiéry V., Garcia D. et al.* Columnar structures in pyrometamorphic rocks associated with coal-bearing spoil-heaps burned by self-ignition, La Ricamarie, Loire, France // Mineral. Petrol. 2020. V. 114. P. 465–487.

*Irvine T.N.* Crystallization sequences in the Muskox intrusion and other layered intrusions – II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. P. 39. P. 991–1020.

*Kabalov Yu.K., Oeckler O., Sokolova E.V. et al.* Subsilicic ferrian aluminian diopside from the Chelyabinsk coal basin (southern Urals) – an unusual clinopyroxene // Eur. J. Mineral. 1997. V. 9. P. 617–622.

*Kinnaird J.A., Kruger F.J., Nex P.A.M. et al.* Chromitite formation – a key to understanding processes of platinum enrichment // Appl. Earth Sci. 2002. V. 111. P. 23–35.

*Korolyuk V.N., Usova L.V., Nigmatulina E.N.* Accuracy in the determination of the compositions of main rock forming silicates and oxides on a JXA-8100 microanalyzer // J. Anal. Chem. 2009. V. 64. P. 1042–1046.

*Melluso L., Conticelli S., D'Antonio M. et al.* Petrology and mineralogy of wollastonite- and melilite-bearing paralavas from the Central Apennines, Italy // Amer. Mineral. 2004. V. 88. P. 1287–1299.

*Mitchell R.H.* Undersaturated alkaline rocks: mineralogy, petrogenesis, and economic potential // Mineral. Ass. Canada. 1996. 312 p.

*Mitchell R.H.* Igneous Rock Associations 26. Lamproites, Exotic Potassic Alkaline Rocks: A Review of their Nomenclature, Characterization and Origins // Geosci. Canada. 2020. V. 47. P. 119–142.

Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K. et al. Nomenclature of pyroxenes // Mineral. Mag. 1988. V. 52. P. 535–550.

*Mulders J.P.A., Oelkers E.H.* An experimental study of sepiolite dissolution and growth rates as function of the aqueous solution saturation state at 60 // Geochim. Cosmochim. Acta. 2021. ff10.1016/j.gca.2021.09.004ff.ffhal-03329471f

*Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A.* Low-pressure (>4 MPa) and high-temperature (>1250°C) incongruent melting of marl limestone: formation of carbonate melt and melilite– nepheline paralava in the Khamaryn–Khural–Khiid combustion metamorphic complex, East Mongolia // Contrib. Mineral. Petrol. 2021. V. 176. P. 38.

*Reato L., Huraiová M., Konečný P. et al.* Formation of esseneite and kushiroite in Tschermakite-bearing calc-silicate xenoliths ejected in alkali basalt // Minerals. 2022. V. 12. P. 156. *Sharygin V.V.* A hibonite-spinel-corundum-hematite assemblage in plagioclase-clinopyroxene pyrometamorphic rocks, Hatrurim Basin, Israel: mineral chemistry, genesis and formation temperatures // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 123–135.

Sokol E., Volkova N., Lepezin G. Mineralogy of pyrometamorphic rocks associated with naturally burned coal-bearing spoilheaps of the Chelyabinsk coal basin, Russia // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 1003–1014.

Sokol E., Sharygin V., Kalugin V. et al. Fayalite and kirschsteinite solid solutions in melts from burned spoil-heaps, South Urals, Russia // Eur. J. Mineral. 2002. V. 14. P. 795–807.

Stoppa F., Rosatelli G., Cundari A. et al. Comment on Melluso et al. (2003): Reported data and interpretation of some wollastonite- and melilite-bearing rocks from the Central Apennines of Italy // Amer. Mineral. 2005. V. 90. P. 1919–1925.

*Woolley A.R., Kogarko L.N., Konova V.A. et al.* Alkaline Rocks and Carbonatites of the World. Part 2. Former USSR. Springer, 1995. 229 p.

*Yalçin H., Bozkaya Ö.* Ultramafic-rock-hosted vein sepiolite occurrences in the Ankara Ophiolitic Mélange, central Anatolia, Turkey // Clays Clay Mineral. 2004. V. 52. P. 227–239.

Zhang Y., Zhang X., Hower J.C. et al. Mineralogical and geochemical characteristics of pyrometamorphic rocks induced by coal fires in Junggar Basin, Xinjiang, China // J. Geochem. Explor. 2020. V. 213. P. 106511.

## Associations and Formation Conditions of a Body of Melilite Leucite Clinopyroxenite (Purtovino, Vologda Oblast, Russia): an Alkaline-Ultrabasic Paralava

A. Y. Barkov<sup>1</sup>, A. A. Nikiforov<sup>1</sup>, R. F. Martin<sup>2</sup>, V. N. Korolyuk<sup>3</sup>, S. A. Silyanov<sup>4</sup>, B. M. Lobastov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Research Laboratory of Industrial and Ore Mineralogy, Cherepovets State University, Cherepovets, Russia <sup>2</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, Montreal, Canada <sup>3</sup>V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Science,

Novosibirsk, Russia

<sup>4</sup>Institute of Non-Ferrous Metals, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

A novel petrogenetic scheme is discussed for the formation of a melilite leucite clinopyroxenite body from an alkaline–ultrabasic paralava in the Purtovino area. Its protolith was likely a mixture of Upper Permian sedimentary rocks (aleurolite, marl, among others). Degassing, evaporation, and thermal (contact) metamorphism have significantly influenced the petrogenesis to produce a wide diversity of species present in mineral associations. The crystallization of paralava in a shallow setting was accompanied by an intense degassing and vesiculation of the melt, causing locally high porosity in the rock. An elevated degree of oxidation of the initial melt and progressive growth of  $fO_2$  were likely related to the  $H_2$  loss during the vesiculation and dissociation of  $H_2O$ . Consequently, ferrian magnesiochromite (Mchr) and chromian spinel (Fe<sup>3+</sup>-enriched) were the early phases to crystallize; they were followed by members of the magnesioferrite-magnetite series. In situ melting of quartz-bearing and carbonate-clay rocks led to the development of domains of peralkaline felsic glass that surround partially resorbed quartz grains. Numerous grains of wollastonite and rare larnite formed during contact pyrometamorphism. The alkalis increased progressively during crystallization, with a notable enrichment in Na (up to 0.30 apfu) in the akermanite-gehlenite series. The formation of leucite following melilite is indicated. Euhedral grains of Cpx display concentric cryptic zonation, with a zone of extreme Mg enrichment due to a local deficit in  $Fe^{2+}$ . As consequences of the continuing rise in  $fO_2$ , esseneite crystallized in the rim of zoned clinopyroxene. Two schemes of coupled substitution account for the composition of Cpx grains analyzed in various textural relationships:  $Mg^{2+} + Si^{4+} \rightarrow (Fe^{3+} + Al^{3+})$  and  $(Ti^{4+} + Al^{3+}) + (Na + Ia^{3+}) + (Na + Ia^{3+})$ + K)+  $\rightarrow$  2Mg<sup>2+</sup> + Si<sup>4+</sup>. The pre-existing grains of olivine (associated with Mchr) were likely replaced completely by sepiolite-palygorskite associated with brownmillerite and its probable Fe<sup>3+</sup>-dominant counterpart, srebrodolskite. The investigated layer of alkaline microclinopyroxenite is unique in the Russian Plate, and a search is thus required to recognize other pyrogenic products. Also, further research is required to evaluate the contents and volumes of coal (or other sources of hydrocarbons) that could cause spontaneous and long-lasting combustion to form the considerable volume of paralava recognized in the Purtovino area.

*Keywords:* paralava, pyrogenic processes, alkaline ultrabasic melts, melilite leucite clinopyroxenite, cryptic zonation in clinopyroxene, esseneite, Purtovino, Vologda oblast