

ISSN 0869-5903

Том 31, Номер 4

Июль - Август 2023



ПЕТРОЛОГИЯ



www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической, экспериментальной и прикладной петрологии, включая петрологию рудовмещающих и продуктивных толщ и сопряженные проблемы наук о веществе Земли и планет.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 31, номер 4, 2023

Высокофракционированные граниты массива Раумид (Южный Памир): изотопное ($\delta^{18}\text{O}$) И геохимическое изучение	
<i>Е. О. Дубинина, А. С. Авдеенко, В. Н. Волков, С. А. Коссова, Е. В. Ковальчук</i>	349
Возрастные и изотопно-геохимические характеристики Ta-Nb-W-Sn минерализации, связанной с редкометальными гранитами (Хангилайский рудный узел, Восточное Забайкалье)	
<i>Е. В. Баданина, Л. Ф. Сырицо, А. А. Иванова, Н. Г. Ризванова</i>	376
Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с высокосолёным флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ при 750°C , 700 МПа: приложение к щелочному метасоматозу амфиболовых пород	
<i>Л. И. Ходоревская, Д. А. Варламов, О. Г. Сафонов</i>	388
Термодинамическая модель флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ при P - T параметрах средней и нижней коры	
<i>М. В. Иванов</i>	408
Петрогеохимическая характеристика позднедевонских метагаббро-долеритов Карской астроблемы (Ненецкий автономный округ, Россия)	
<i>Р. И. Шайбеков, Н. С. Уляшева, Е. М. Тропников, Г. В. Игнатьев</i>	419
Муассанит в породах Бобруйского выступа Белорусского кристаллического массива Восточно-Европейского кратона	
<i>В. И. Левицкий, И. В. Левицкий, Л. А. Павлова, М. В. Лукашова</i>	436

УДК 550.42

ВЫСОКОФРАКЦИОНИРОВАННЫЕ ГРАНИТЫ МАССИВА РАУМИД (ЮЖНЫЙ ПАМИР): ИЗОТОПНОЕ ($\delta^{18}\text{O}$) И ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ¹

© 2023 г. Е. О. Дубинина^a, *, А. С. Авдеенко^a, В. Н. Волков^a, С. А. Коссова^a, Е. В. Ковальчук^a

^a Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*e-mail: elenadelta@inbox.ru

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

На примере “природной лаборатории” — эоценовых гранитов массива Раумид, насчитывающего восемь фаз внедрения, рассмотрены процессы кристаллизационной дифференциации, ретроградного изотопного обмена и автометаморфизма. Работа основана на комплексном (изотопно-кислородном, петрографическом, геохимическом) изучении представительных образцов каждой из фаз внедрения массива. Проведены изотопные и геохимические исследования порообразующих минералов (Qz , Pl , Kfs , Bt), а также их разностей, имеющих визуальные признаки постмагматических изменений. Геохимические черты гранитов массива Раумид соответствуют как гранитам А-типа, так и высокофракционированным гранитам I-типа. Показано, что породы массива Раумид не являются аналогом эоценовых гранитоидов террейна Цяньтан в Центральном Тибете и Ванчского комплекса, как это предполагалось ранее (Chapman et al., 2018). Проведена оценка условий дифференциации кислых расплавов, сформировавших pluton Раумид ($T = 750\text{--}800^\circ\text{C}$, $P = 4.5\text{--}7.8$ кбар с преимущественной кристаллизацией Pl). Внедрение расплавов в гипабиссальную зону становления plutона протекало как минимум в два этапа: ранний ($\gamma 1\text{--}\gamma 3$) и поздний ($\gamma 4\text{--}\gamma 8$), хотя, возможно, что породы $\gamma 7$ и $\gamma 8$ фаз относились к отдельному этапу. Температура закрытия изотопной системы кислорода кварца (T_q) варьирует от 420 до 610°C . Рассмотрено влияние многофазного внедрения расплавов на T_q и кажущиеся скорости остывания. Изучение измененных и неизмененных разностей минералов показало, что автометаморфизм частично перекрывался по времени с ретроградным изотопным кислородным обменом в остывающей породе. Моделирование изменения величины $\delta^{18}\text{O}$ полевых шпатов при сосюритизации Pl и каолинитизации Kfs описывает наблюдаемые изотопные параметры минералов при ограниченном содержании водного флюида (отношение флюид/минерал 0.3–0.05), который мог отделяться при остывании пород plutона Раумид.

Ключевые слова: массив Раумид, изотопный состав кислорода, $\delta^{18}\text{O}$, изотопная термометрия, ретроградный изотопный обмен, граниты, дифференциация, остывание пород, диффузия, автометаморфизм

DOI: 10.31857/S0869590323020024, **EDN:** GQRRRZ

ВВЕДЕНИЕ

Граниты имеют ключевое значение для понимания процессов дифференциации вещества Земли (Wu et al., 2003; Brown, 2013 и др.). Способность несовместимых элементов накапливаться при дифференциации расплавов определяет актуальность изучения гранитов и для рудной геологии (Wu et al., 2017; Lee, Morton, 2015). Однако граниты — крайне сложный объект для исследований в связи с особенностью их минерального состава. В них мало или вообще отсутствуют ми-

нералы, пригодные для геохимической термометрии (Anderson, 1996), хотя в последнее время многие исследователи опираются на изучение химических и изотопных особенностей редких и акцессорных минералов гранитов (например, циркона: King et al., 2004; Zhang et al., 2020; Savko et al., 2019; Wei et al., 2002 и др.).

Изотопная геохимия кислорода играет важную роль в изучении гранитов, хотя в этой области существует целый ряд проблем. С одной стороны, методы изотопно-кислородной термометрии порообразующих минералов позволяют судить о процессах генерации и эволюции расплавов (дифференциации, контаминации), оценивать скорость остывания интрузивных тел и условия взаимодействия по-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна doi: 10.31857/S0869590323020024 для авторизованных пользователей.

род с флюидной фазой (см. обзоры, например, Valley, 2001). С другой стороны, атрибутом гранитов является ретроградный изотопный обмен, поскольку все их породообразующие минералы обладают высокими скоростями диффузии кислорода (Jenkin et al., 1994; Giletti, 1986 и др.). Кроме того, гранитные расплавы могут содержать значительное количество воды, в присутствии которой не только особенно эффективно протекает диффузионный обмен (Kohn, 1999), но и инициируются процессы автометаморфизма. В отличие от ретроградного обмена, последние сопровождаются перекристаллизацией существующих и формированием новых минералов, за счет чего искажаются не только первичные изотопные характеристики минералов, но и составы, приобретенные при ретроградном обмене. Следовательно, для корректной интерпретации изотопно-кислородных данных важно дифференцировать процессы автометаморфизма и диффузионного ретроградного обмена.

Настоящая работа посвящена определению возможностей изотопно-кислородной геохимии породообразующих минералов гранитов в установлении условий и факторов, контролирующих процессы формирования гранитного тела, включая постмагматическую стадию. Для решения такой задачи необходим объект, не измененный метаморфическими событиями, без следов ассимиляции окружающих пород (например, Wei et al., 2000; Дубинина и др., 2010) и взаимодействия с внешним флюидом (Wei et al., 2002). В качестве такого объекта нами был выбран расположенный на Южном Памире массив Раумид, который можно отнести к разряду уникальных природных лабораторий. Граниты массива Раумид молодые (35.5 ± 0.9 млн лет, Костицын и др., 2007б; Волков и др., 2016), практически не затронуты процессами метаморфизма и вторичными изменениями. Массив имеет историю становления, насчитывающую восемь фаз внедрения, породы которых близки по химическому составу, а также по изотопным параметрам (например, по изотопному составу Nd, Волков и др., 2016). Граниты массива Раумид просты по минеральному составу ($Qz + Pl + Kfs + Bt$), причем количественное соотношение минералов в породах всех фаз внедрения почти одинаково (Волков, Негрей, 1974; настоящая работа). Микроэлементный состав гранитов массива Раумид показывает отсутствие признаков значимой ассимиляции или взаимодействия с внешним флюидом (Костицын и др., 2007а).

Для гранитов массива Раумид отчетливо проявлены визуально различимые постмагматические изменения полевых шпатом: измененный плагиоклаз представлен мутными кристаллами с агрегатами сосюрита, а калиевый полевой шпат — мутными кристаллами с пелитизированными зонами (Костицын, Волков, 1989; Шатагин, Волков,

2020). Изучение изотопного состава стронция в прозрачном и мутном плагиоклазе показало, что постмагматические изменения приводят к нарушению Rb-Sr изотопной системы минерала (Шатагин, Волков, 2020). Если рассматривать граниты массива Раумид как закрытую систему, то вариации величины $\delta^{18}O$ в минералах должны описываться в рамках двух постмагматических процессов — ретроградного диффузионного обмена и автометаморфизма. Идея нашего подхода состояла в том, что следы ретроградного диффузионного обмена могут сохраниться только в минералах, не имеющих внешних признаков метасоматических изменений и перекристаллизации. В породах массива Раумид к таким минералам можно отнести кварц и неизменные (прозрачные) разности полевых шпатов. Измененные при автометаморфизме зерна полевых шпатов, вероятно, несут дополнительный изотопный сигнал, приобретенный при взаимодействии с флюидом. Таким образом, массив Раумид представляет уникальную возможность проследить процессы ретроградного обмена в изучении неизменных, а процессы автометаморфизма — при изучении измененных разностей одних и тех же минералов.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАССИВА РАУМИД И ДАННЫЕ ПРЕДЫДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Массив Раумид, сложенный двуполевошпатовыми биотитовыми гранитами, расположен на северном склоне Рушанского хребта (Южный Памир). Массив относят к Ванчскому комплексу (Vanj complex) кислых пород эоценового этапа магматизма на Памире и Тибете (42–36 млн лет), формирование которого связывают с отрывом/деламинацией части литосферной мантии, вызванным столкновением Индийской и Азиатской плит (Charman et al., 2018). Это событие, возможно, имевшее пульсирующий характер, вызывало периодический подток мантийного вещества под утоненную область литосферы, что, в свою очередь, инициировало эпизоды плавления на разных структурных этажах коры (Ducea et al., 2013). Среди гранитных тел Ванчского комплекса pluton Раумид относится к наиболее молодым — его формирование произошло в гипабиссальных условиях 35.5 ± 0.9 млн лет назад (Костицын и др., 2007б; Волков и др., 2016). Согласно данным (Charman et al., 2018), для гранитоидов Ванчского комплекса характерны черты, присущие адакитам (высокие величины La/Yb и Sr/Y, обеднение тяжелыми РЗЭ и Y, отсутствие отрицательной аномалии Eu и т.д., например, Collins et al., 1982; Castillo, 2012; Wang et al., 2021). Эти и другие характеристики позволили авторам отнести гранитоиды Ванчского комплекса к продуктам плавления деламинационной коры на глубинах более 50 км. Од-

нако, согласно опубликованным данным (Костицын и др., 2007а; Волков, 1990; Волков, Негрей, 1974) и результатам настоящей работы, состав пород массива Раумид не является типичным для Ванчского комплекса, поскольку они лишены каких-либо адакитовых черт.

Последовательность фаз внедрения гранитных расплавов (рис. 1), формировавших массив Раумид, была прослежена по наличию ксенолитов, апофиз и жил, секущих породы более ранних эпизодов внедрения (Волков, Негрей, 1974). Граниты первой фазы внедрения (γ_1) составляют около 10% вскрытой части массива и приурочены к его краевым участкам. Они представляют собой массивные порфировидные среднезернистые граниты и отличаются от пород остальных фаз внедрения более высоким содержанием биотита (до 7%). Граниты второй фазы внедрения (γ_2), представленные крупнозернистыми светло-серыми породами порфировидной структуры, слагают внутреннюю зону массива, занимая до 60% объема ее вскрытой части. Граниты третьей фазы внедрения (γ_3) слагают небольшие штоки и линейные дайки протяженностью до несколько километров и мощностью до несколько десятков и первых сотен метров. Размещение наиболее крупных даек контролируется региональными разломами, мелкие тела приурочены преимущественно к трещинам в породах γ_1 и γ_2 . Породы γ_3 составляют всего 1–2% от объема массива Раумид. Для них характерно минимальное содержание биотита и мелкозернистая структура основной массы с резко выделяющимися вкрапленниками полевых шпатов, кварца и биотита.

Граниты четвертой фазы внедрения (γ_4) образуют крупную кольцевую дайку, разомкнутую на северо-востоке. Максимальная мощность ее в южной части массива достигает 2.5 км. Граниты γ_4 локализованы среди пород γ_1 , γ_2 и γ_3 фаз внедрения и занимают около 20% вскрытой части массива Раумид. Для них характерна крупнозернистая основная масса и почти полное отсутствие порфировидных вкрапленников. Среднезернистые порфировидные граниты пятой фазы внедрения (γ_5) расположены в северо-восточной части массива в виде сужающегося с глубиной штока, от апикальной части которого отходит мощная пластообразная залежь. Эрозионным срезом граниты γ_5 разделены на два изолированных выхода и занимают около 6% объема плутона. Граниты шестой фазы внедрения (γ_6) занимают около 3% объема массива. По составу и структуре они близки к породам γ_5 , но отличаются меньшим размером минеральных зерен и несколько более высоким содержанием плагиоклаза. Граниты седьмой и восьмой фаз внедрения (γ_7 и γ_8) расположены в северо-восточной части массива и занимают менее 1% его объема. Породы γ_7 представлены массивными среднезерни-

стыми порфировидными, а породы γ_8 – мелкозернистыми афировыми гранитами.

Геохимические черты гранитов массива Раумид описываются процессами “глубоко протекавшей фракционной кристаллизации фельзитовых магм без очевидных следов контаминации” (Костицын и др., 2007а). Действительно, процессов контаминации, выраженных в сдвигах изотопного или элементного состава, для гранитов массива Раумид не было установлено. Тем не менее в породах трех фаз внедрения из пяти присутствуют ксенолиты как окружающих, так и более глубоких пород (ороговикованных песчаников и сланцев в γ_1 и γ_2 , пород основного состава в γ_1 , гнейсов и аляскитов в γ_4 , Волков, Негрей, 1974). Однако, по-видимому, процесс захвата ксенолитов не сопровождался их ассимиляцией или реакционным взаимодействием с гранитными расплавами. Согласно опубликованным результатам ICP-MS анализа содержаний микроэлементов в 58 образцах гранитов массива Раумид, при переходе от пород первой фазы внедрения к последней (т.е. в ряду γ_1 – γ_8) происходит эволюция микроэлементного состава гранитов. Она состоит в существенном накоплении Ta ($2 \rightarrow 62$ ppm), Nb ($27 \rightarrow 106$ ppm), Rb ($170 \rightarrow 440$ ppm), Pb ($25 \rightarrow 85$ ppm), Y ($18 \rightarrow 120$ ppm), HREE, U ($6 \rightarrow 30$ ppm), Be ($5 \rightarrow 25$ ppm), Cs ($5 \rightarrow 11$ ppm) и Hf ($2 \rightarrow 9$ ppm). Одновременно отмечается снижение содержаний Ba ($320 \rightarrow 16$ ppm), Sr ($127 \rightarrow 2$ ppm), Th ($85 \rightarrow 18$ ppm), Zr ($207 \rightarrow 30$ ppm) и LREE. В том же ряду происходит нарастание величины отрицательной Eu-аномалии, примерно на порядок для γ_8 по сравнению с γ_1 . Общий вид спектров REE при переходе от γ_1 к γ_8 изменяется не только в сторону увеличения отрицательной Eu-аномалии, но и в сторону уменьшения концентраций LREE и умеренного возрастания HREE. Значение La/Lu, нормированное на хондрит, уменьшается от 10–15 в гранитах γ_1 до 0.2–1 в гранитах γ_8 (Костицын и др., 2007а). Изотопное отношение $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ варьирует в гранитах массива Раумид от 0.7067 до 0.7106 (Шатагин, Волков, 2020), в то время как величина $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ остается постоянной (–4.0, Волков и др., 2016).

Граниты массива Раумид сложены кварцем, K-Na полевым шпатом (микроклин-пертит), плагиоклазом (олигоклаз), на долю которых приходится примерно по 30 об. %, железистым биотитом (2–4%) и редко встречающимися ортитом, цирконом, апатитом, торитом, флюоритом, фергусонитом и монацитом. Для пород всех фаз внедрения отмечаются видимые следы постмагматических изменений минералов, однако общее содержание измененных минералов составляет всего 2–5 об. %. В шлифах отмечается присутствие альбита пертитовых вростков и реакционных кайм на границах между зернами плагиокла-

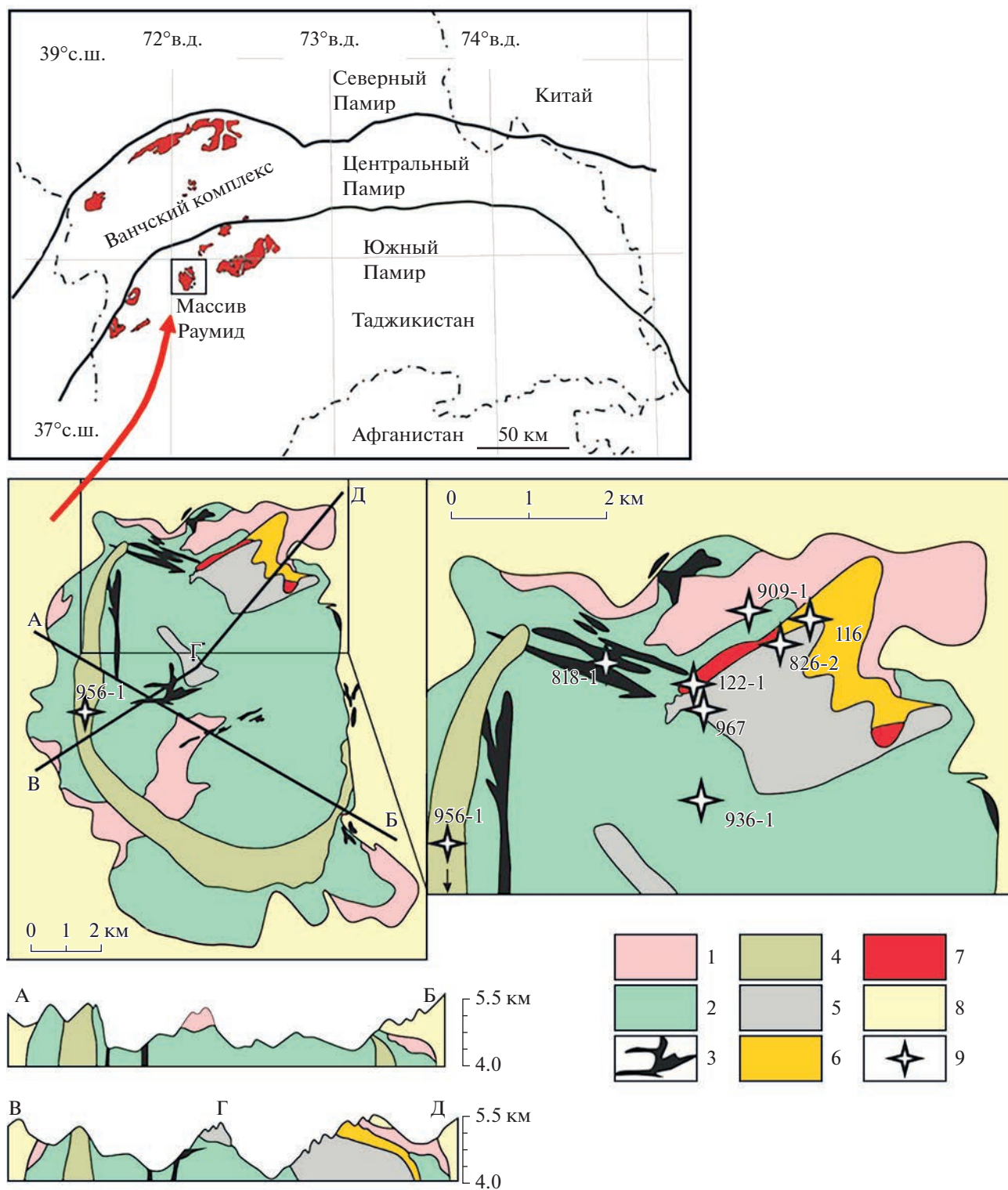


Рис. 1. Расположение массива Раумид и его геологическая схема по (Волков, 1990).

1–7 – ($\gamma 1$ – $\gamma 7$) фазы внедрения гранитов, 8 – вмещающие породы, 9 – локализация образцов, обсуждаемых в настоящей работе. Граниты $\gamma 8$ фазы внедрения представлены мелкими телами, которые не различимы в масштабе данной схемы.

Таблица 1. Содержание породообразующих минералов (об. %) в гранитах массива Раумид

Фазы внедрения	Номер образца	Абс. отметка отбора образца, м	<i>Qz</i>	<i>Pl</i>	<i>Kfs</i>	<i>Bt</i>	<i>Ms</i>
γ1	909-1	4100	35	27	31	7	
γ2	936-1	3700	36	29	31	4	
γ3	818-1	3600	38	25	35	2	
γ4	956-1	4700	36	22	40	3	
γ5	967	3800	40	27	31	2	<1
γ6	116	4200	38	30	30	2	
γ7	122-1	4100	36	27	33	4	
γ8	826-2	4000	35	27	33	4	<1

за и микроклина, реже — развитие мусковита и флюорита. В гранитах γ4–γ8 фаз внедрения наблюдается хлоритизация биотита. Визуально постмагматические изменения отчетливо проявлены в полевых шпатах. Измененный плагиоклаз представлен мутными кристаллами с агрегатами сосюрита, а калиевый полевой шпат — мутными кристаллами с пелитизированными зонами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Материалы

Для настоящей работы было выбрано по одному представительному образцу породы каждой из фаз внедрения. Локализация мест отбора образцов показана на геологической схеме (рис. 1). Породы всех фаз внедрения (кроме γ8) обладают выраженной порфиоровидной структурой (рис. 2а, 2б). В каждом из выбранных образцов был проанализирован валовый химический состав, минеральный состав и изотопный состав кислорода всех имеющихся разновидностей породообразующих минералов. В нашу задачу не входило изучение аксессуарных и редких минералов, которых в гранитах массива Раумид содержится очень мало. В табл. 1 приведены данные о гранулометрическом и минеральном составе изученных образцов, из которых следует, что содержание породообразующих минералов в гранитах разных фаз внедрения варьирует в пределах первых процентов, за исключением γ1, где несколько повышено содержание биотита (до 7 об. %) по сравнению с породами остальных фаз внедрения (2–3%).

Все минеральные фракции для изотопного анализа кислорода отбирались вручную под микроскопом. Отбор фракций биотита (*Bt*), хлоритизированного биотита (*Bt-Chl*) и хлорита (*Chl*) для

изотопного анализа контролировался по цвету зерен. Неизменный *Bt* в гранитах массива Раумид имеет красно-коричневый цвет, *Chl* является ярко-зеленым, а зерна *Bt-Chl* — зеленовато-бурые. При отборе фракций полевых шпатов были хорошо различимы измененные замутненные зерна *Pl* и *Kfs* (рис. 2в, 2г). Анализ под электронным микроскопом показал, что измененные зерна *Pl* имеют микровключения эпидота (цоизита) и серицита, а измененный *Kfs* содержит агрегаты каолинита на поверхности кристаллов (рис. 2д, 2е). Мы присвоили измененным разновидностям *Pl* и *Kfs* обозначения *Pl-2* и *Kfs-2*, чтобы отличать их далее от визуально неизменных разновидностей *Pl* и *Kfs*. Постмагматические изменения в гранитах γ5–γ8 фаз внедрения также проявлены и в развитии *Chl* по зернам *Bt* (рис. 2ж). В породах γ5 и γ8 присутствуют следовые количества мусковита, имеющего, по-видимому, автометаморфическое происхождение (рис. 2з). Мономинеральные фракции *Chl* и *Ms* также были отобраны для изотопного анализа.

Методы

Химический состав пород и минералов

Анализ содержаний породообразующих оксидов и некоторых микроэлементов в валовых пробах образцов гранитов γ1–γ8 (табл. 2) выполнен с помощью метода РФА на вакуумном спектрометре последовательного действия Axios mAX (PANalytical, Нидерланды) в ИГЕМ РАН (оператор Якушев А.И., г. Москва).

Для большого числа образцов гранитов массива Раумид ранее были опубликованы результаты по содержанию микроэлементов, полученные методом ICP-MS (Костицын и др., 2007а). Мы

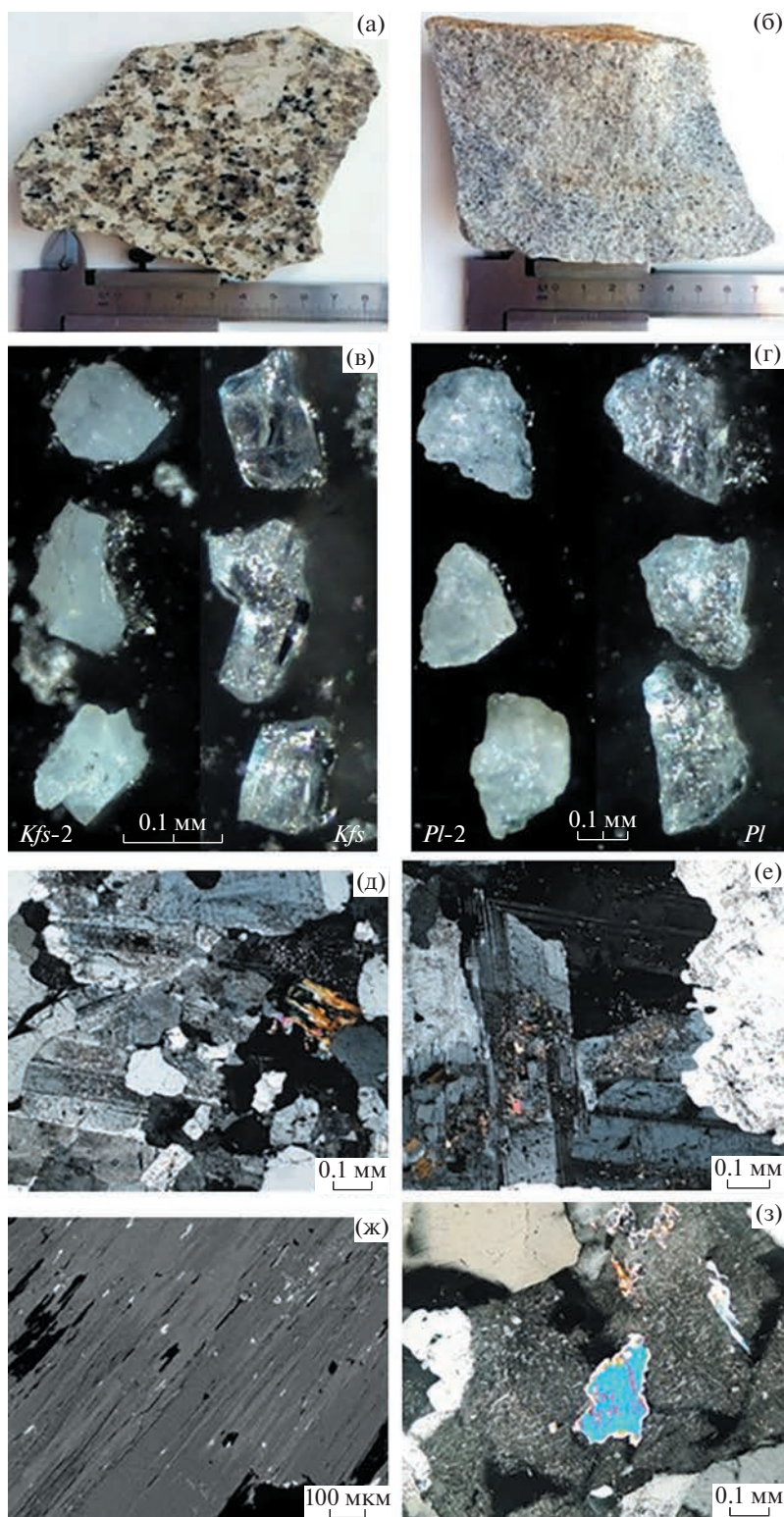


Рис. 2. Породы массива Раумид. (а, б) — внешний вид порфировых (γ_2) и афировых (γ_8) гранитов; (в, г) — фото неизмененных и измененных зерен плагиоклаза (*Pl*, *Pl-2*) и калиевого полевого шпата (*Kfs*, *Kfs-2*), отобранных для изотопного анализа кислорода; (д, е) — фото шлифов под микроскопом: (д) — измененные зерна плагиоклаза с микровключениями эпидота (цоизита) и серицита (обр. 314, γ_3), (е) — измененный КПШ с агрегатами каолинита на поверхности кристаллов (обр. 920, γ_2); (ж) — развитие хлорита по зернам биотита (обр. 951-1, γ_4 , фото под электронным микроскопом в обратнорассеянных электронах); (з) — мусковит, сформированный на этапе автометаморфизма (обр. 826, γ_5 , изображение с помощью поляризационного микроскопа, николи скрещены).

Таблица 2. Химический состав (мас. %, г/т) образцов, в которых проводилось изучение изотопного состава кислорода

Компоненты	Фаза внедрения							
	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6	γ_7	γ_8
SiO ₂	73.83	75.9	76.02	76.28	76.39	75.86	76.55	75.73
TiO ₂	0.25	0.18	0.15	0.09	0.11	0.07	0.1	0.05
Al ₂ O ₃	13.62	12.63	12.12	11.67	12.96	12.78	12.58	13.12
Fe ₂ O ₃	2.09	1.95	1.43	1.47	1.32	1.35	1.26	1.06
MnO	0.06	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04
MgO	0.41	0.24	0.16	0.05	0.21	0.02	0.07	0.03
CaO	1.11	0.92	0.81	0.65	0.79	0.57	0.62	0.57
Na ₂ O	3.77	3.46	3.63	3.42	3.63	3.82	3.78	4.29
K ₂ O	4.64	4.56	4.67	4.79	4.42	4.75	4.34	4.57
P ₂ O ₅	0.08	0.05	0.02	0.008	0.03	0.012	0.017	0.004
S	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	—	0.01	0.02
П.п.п.	н/а	н/а	0.90	0.72	н/а	0.6	0.62	0.93
Сумма	99.9	100.0	99.9	99.2	99.9	99.9	100.0	100.4
Rb	261	224	214	232	289	431	278	321
Sr	132	60	60	33	53	23	56	9
Y	30	21	42	40	44	70	52	69
Zr	156	162	92	96	148	126	99	94
Nb	32	24	53	42	46	69	55	93
Ba	296	119	106	72	81	58	93	102
Pb	31	34	39	51	62		53	85
Th	41	54	45	56	34		35	24
U	8	8	12	13	12		9	19

дополнили эти результаты данными РФА анализа, установив П.п.п. и содержания петрогенных элементов в тех же образцах (Supplementary² 1, ESM_1.xlsx). РФА анализ был проведен также для дополнительной партии образцов (Supplementary 2, ESM_2.xlsx).

Составы зерен *Pl*, *Kfs* и *Bt* были изучены на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200 при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 20 нА с использованием программы ZAF-коррекции фирмы JEOL. Для анализа *Pl* и *Kfs* были использованы зерна, отобранные вручную для изотопного анализа кислорода (по 20–30 зерен каждого вида). Анализ составов зерен *Bt* и *Chl* был проведен в прозрачно-полированных

шлифах, изготовленных из наиболее представительных образцов каждой фазы внедрения.

Изотопный анализ кислорода

Для экстракции кислорода из образцов силикатных минералов (1–1.5 мг) проводился их нагрев с помощью 30W CO₂-лазера ($\lambda = 10.63$ мкм) в среде BrF₅ (метод фторирования с применением лазерного нагрева, Sharp, 1990). Полученный кислород очищался от примесей и остатков реагента и подавался в систему напуска масс-спектрометра “DELTA^{plus}” (Finnigan). Измерения проводились относительно рабочего эталона O₂, изотопный состав которого калиброван в международной шкале V-SMOW с помощью международных стандартов NBS-28 (кварц) и UWG-2 (гранат) (Valley et al., 1995). Воспроизводимость измерений по результатам многократного анализа внутреннего стандарта кварца POLARIS ($\delta^{18}\text{O} = 13.0\text{‰}$) составляет $\pm 0.1\text{‰}$ (1 σ).

² В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены: Supplementary 1: ESM_1.xlsx — Содержание петрогенных оксидов (данные РФА) и микроэлементов в гранитах массива Раумид (данные ICP-MS); Supplementary 2: ESM_2.xlsx — Содержание петрогенных оксидов (данные РФА) и микроэлементов в гранитах массива Раумид (данные РФА).

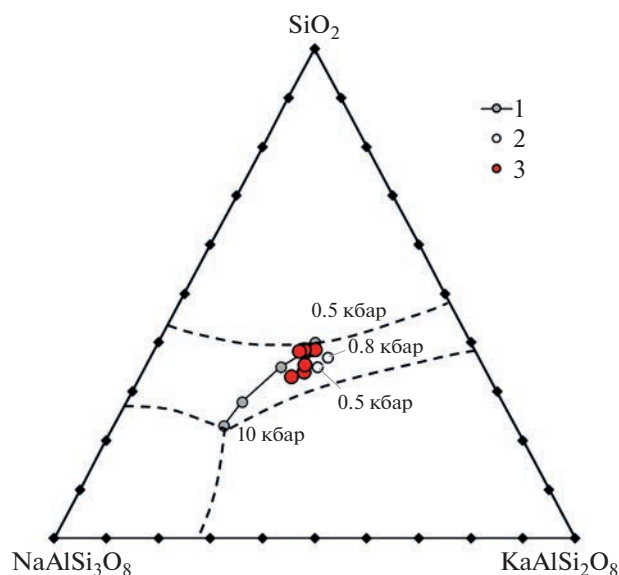


Рис. 3. Породы массива Раумид на диаграмме $Qz-Ab-Or$.

1 — точки минимумов, соответствующих насыщенному водой расплаву при 0.5, 1, 2, 5 и 10 кбар (Luth et al., 1964); 2 — точки безводных минимумов при 0.5 и 0.8 кбар (Holtz et al., 2001); 3 — граниты γ_1 – γ_8 фаз внедрения массива Раумид.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав пород массива Раумид

Породы массива Раумид являются высококремниевыми: содержание SiO_2 в образцах γ_2 – γ_8 фаз внедрения изменяется от 75.73 до 76.55 мас. %, и только в гранитах γ_1 оно немного снижено (73.83 мас. %, табл. 2). Состав всех пород массива близок к гранитной эвтектике (рис. 3), точки всех фаз внедрения компактно расположены на тройной диаграмме $Qz-Ab-Or$ в поле недосыщенных водой гранитных расплавов, кристаллизующихся на небольших глубинах. На диаграмме $Fe-SiO_2$ граниты массива Раумид уверенно попадают в поле пород железистого типа (рис. 4а). Их железистость является высокой ($Fe^* = 0.8$ – 1.0)³, но она определяется не столько высоким содержанием железа, сколько низким содержанием магния (MgO от 0.38 для γ_1 до <0.2 для γ_2 – γ_8 , табл. 2). На классификационной диаграмме $MALi-SiO_2$ (Frost et al., 2001) породы массива Раумид попадают в поле известково-щелочных гранитов (рис. 4б), их насыщение алюминием ($A/CNK = 0.88$ – 1.06 ; $ASI = 0.93$ – 1.13) является умеренным (рис. 4в), а по соотношению основных породообразующих оксидов (Sylvester, 1989), они относятся к фракционированному типу (рис. 4г). Индекс диффе-

ренцированности пород массива является высоким (от 94.8 для γ_1 до 98.1 для γ_8).

Отмечается снижение содержаний Sr и Zr с ростом SiO_2 , в то время как для Rb , Y , Nb и Pb — возрастание (табл. 2, Supplementary 1, ESM_1.xlsx, Supplementary 2, ESM_2.xlsx), что указывает на процесс дифференциации данных расплавов. В отношении петрогенных оксидов отмечается резкое снижение содержаний TiO_2 , FeO_t , MgO , CaO и P_2O_5 на фоне роста SiO_2 в породах первых трех фаз внедрения (γ_1 – γ_3). Для пород остальных фаз содержание кремнезема почти постоянно. Содержания Na_2O и K_2O не показывают связи ни с количеством кремнезема, ни с порядком эпизодов внедрения.

Состав минералов гранитов массива Раумид

Pl и Kfs. Составы *Pl* и *Kfs* изучены в порциях минералов, подготовленных для изотопного анализа кислорода. Составы *Pl* и *Kfs* отвечают олигоклазу ($0 < An < 20\%$) и ортоклазу соответственно (табл. 3, рис. 5а). Они не обнаруживают корреляции с последовательностью фаз внедрения гранитов, но изменяются при переходе от неизменной разности к измененной ($Pl \rightarrow Pl-2$ и $Kfs \rightarrow Kfs-2$). Этот переход сопровождается выносом Na из *Kfs* (составы сдвигаются в сторону чистого ортоклаза и привнесом Na в *Pl* (сдвиг составов в сторону альбита, рис. 5а)). Одновременно происходит обеднение Ca и K в *Pl-2* и повышение содержания калия в *Kfs-2*. Комплементарное перераспределение K и Na между *Pl* и *Kfs* указывает на возможность обмена K и Na между этими минералами в закрытой системе.

Bt. На фоне отсутствия других минеральных термобарометров биотит в высокофракционированных гранитах является одним из самых информативных минералов (Mohammadi et al., 2021; Shabbani, Lalonde, 2003; Dong et al., 2014). Состав *Bt* был определен на электронно-зондовом микроанализаторе (табл. 5) в прозрачно-полированных шлифах, в которых заранее были отмечены наименее измененные красно-бурые зерна, аналогичные тем, которые отбирались для изотопного анализа кислорода. В координатах $(FeO + MnO) - (10TiO_2) - (MgO)$ (рис. 5б) состав биотита гранитов массива Раумид находится в поле первично-магматического состава, определенного для щелочных и крайне дифференцированных гранитов (Nachit et al., 2005; Mohammadi et al., 2021). Точки хлоритизированных *Bt* и *Chl* лежат на этой диаграмме в области вторичных составов.

В отличие от *Pl* и *Kfs*, состав которых не меняется в зависимости от последовательности внедрения гранитов, *Bt* отчетливо показывает наличие эволюционных трендов от аннита в породах γ_1 – γ_3 до сидерофиллита в породах γ_4 – γ_8 . В направле-

³ $Fe^* = FeO_t / (FeO_t + MgO)$; $MALi = (Na_2O + K_2O - CaO)$; $ASI = Al / (Ca - 1.67P + Na + K)$ (мол. кол.); $A/CNK = Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O)$ (мол. кол.).

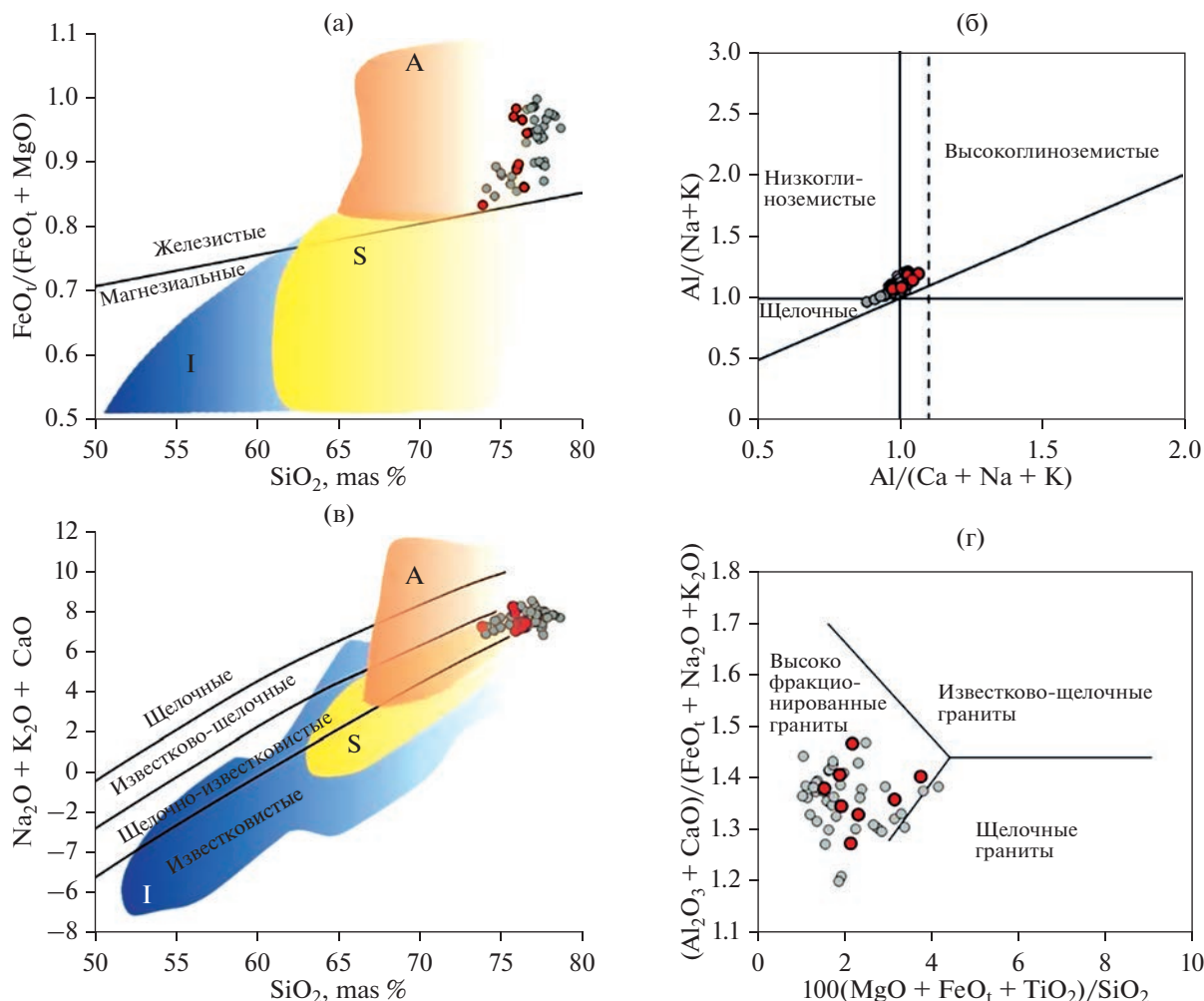


Рис. 4. Породы массива Раумид на классификационных диаграммах (Frost et al., 2001; Sylvester 1989). Здесь и на рис. 7 – серые кружки – данные из Supplementary 1, EMS_1.xlsx и Supplementary 2, EMS_2.xlsx; красные кружки – данные из табл. 2.

нии от $\gamma 1$ к $\gamma 8$ возрастает его железистость (рис. 6а), снижаются содержания MgO и TiO_2 (рис. 6б, 6в), возрастает содержание MnO (рис. 6г). Почти для всех элементов в Bt $\gamma 4$ – $\gamma 8$ фаз внедрения отмечается существенный разброс содержаний по сравнению с таковыми в Bt $\gamma 1$ – $\gamma 3$. Например, концентрация F плавно снижается от 1.70 до 0.85 в направлении от $\gamma 1$ к $\gamma 3$, но, начиная с $\gamma 4$, наблюдается рост его содержания, вплоть до 2.5 мас. % (рис. 6д), при этом содержание Cl остается стабильно низким, ≤ 0.14 мас. % (табл. 4). Также отчетливо прослеживается повышение содержания Al_2O_3 в Bt пород поздних фаз внедрения (рис. 6е). Процесс хлоритизации проявлен в породах $\gamma 4$ – $\gamma 8$, и его развитие начинается от появления тонких вкрастаний (рис. 2е) до полного замещения биотита хлоритом. Усредненные данные по составу хлорита приведены в табл. 4.

Изотопный состав кислорода породообразующих минералов и валовых проб пород

В ряду $\gamma 1$ – $\gamma 8$ величина $\delta^{18}O$ отдельных минералов варьирует в очень узких пределах, всего в 2–3 раза превышающих аналитическую погрешность: $\delta^{18}O(Qz) = 10.4 \pm 0.2\text{‰}$, $\delta^{18}O(Pl) = 9.0 \pm 0.3\text{‰}$ и $\delta^{18}O(Kfs) = 8.4 \pm 0.3\text{‰}$. Исключением является Bt : несмотря на то, что его содержание в породах очень мало, величина $\delta^{18}O(Bt)$ варьирует от 5.5 до 7.5‰.

Изотопный состав валовых проб пород ($\delta^{18}O_{BR}$) был рассчитан с учетом содержания в них главных породообразующих минералов (табл. 1) и величины $\delta^{18}O$ из табл. 5:

$$\delta^{18}O_{BR} = \delta^{18}O(Qz)X(Qz) + \delta^{18}O(Pl)X(Pl) + \delta^{18}O(Kfs)X(Kfs) + \delta^{18}O(Bt)X(Bt), \quad (1)$$

Таблица 3. Составы (мас. %) неизмененных (*Pl*, *Kfs*) и измененных (*Pl-2*, *Kfs-2*) плагиоклаза и полевого шпата гранитов массива Раумид, отобранных для изотопного анализа кислорода

Компо- ненты	γ^1		γ^2		γ^3		γ^4		γ^5		γ^6		γ^7	
	Плагиоклаз													
	<i>Pl</i>	<i>Pl</i> -2	<i>Pl</i>	<i>Pl</i> -2	<i>Pl</i>	<i>Pl</i> -2	<i>Pl</i>	<i>Pl</i> -2	<i>Pl</i>	<i>Pl</i> -2	<i>Pl</i>	<i>Pl</i> -2	<i>Pl</i>	<i>Pl</i> -2
SiO ₂	62.68	63.45	65.31	66.56	63.96	65.21	66.48	65.03	65.33	66.25	67.66	68.36	65.12	66.29
Al ₂ O ₃	23.10	22.70	21.60	20.94	22.37	20.69	20.64	20.55	21.46	20.94	20.15	19.73	20.92	20.18
FeO	0.10	0.07	0.08	0.06	0.07	0.04	0.04	0.07	0.04	0.05	0.03	0.02	0.07	0.05
CaO	4.50	4.08	2.81	1.66	3.70	2.48	1.58	1.90	2.74	2.08	0.96	0.39	2.21	1.33
Na ₂ O	8.74	9.27	9.83	10.63	9.50	10.48	10.72	10.39	9.91	10.50	11.21	11.51	10.28	10.73
K ₂ O	0.46	0.33	0.53	0.26	0.46	0.17	0.38	0.23	0.45	0.41	0.31	0.15	0.34	0.27
BaO	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01
Сумма	99.59	99.90	100.18	100.11	100.06	99.07	99.85	98.17	99.94	100.24	100.35	100.16	98.95	98.87
<i>An</i> , %	20	16	15	4	24	9	9	11	14	9	6	3	11	2

Калиевый полевой шпат														
Компо- ненты	<i>Kfs</i>	<i>Kfs</i> -2	<i>Kfs</i>	<i>Kfs</i> -2	<i>Kfs</i>	<i>Kfs</i> -2	<i>Kfs</i>	<i>Kfs</i> -2	<i>Kfs</i>	<i>Kfs</i> -2	<i>Kfs</i>	<i>Kfs</i> -2	<i>Kfs</i>	<i>Kfs</i> -2
SiO ₂	65.15	64.55	64.98	65.30	65.06	64.71	65.42	64.97	65.57	65.16	65.24	64.60	64.71	64.76
Al ₂ O ₃	18.26	18.01	18.05	18.04	18.18	18.02	18.25	18.14	18.32	18.07	18.08	17.89	18.08	18.10
FeO	0.03	0.02	0.04	0.02	0.03	0.05	0.07	0.05	0.06	0.01	0.04	0.03	0.04	0.00
CaO	0.01	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.97	0.72	0.90	0.26	1.12	0.59	1.07	0.85	1.06	0.20	1.15	0.40	0.87	0.20
K ₂ O	15.60	15.50	15.79	16.78	15.46	16.09	15.59	15.91	15.60	16.87	15.40	16.43	15.73	16.87
BaO	0.06	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.00
Сумма	100.09	98.87	99.80	100.40	99.86	99.48	100.41	99.95	100.66	100.35	99.95	99.36	99.47	99.92

где X — доля кислорода породы, приходящаяся на соответствующий минерал. При таком расчете возможна погрешность, связанная с визуальной оценкой количества минералов в образце. Тем не менее такой балансовый расчет более корректен для крупнозернистых кислых пород, чем непосредственный анализ маленьких навесок (≈ 1 мг) валовых проб. Для сравнения в табл. 5 приведены величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$, при расчете которых использованы содержания минералов, рассчитанные методом CIPW. Можно видеть, что результаты, полученные при разных способах оценки содержания минералов, совпадают в пределах 0.1–0.2‰. В дальнейших построениях мы будем опираться на величину $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$, рассчитанную первым способом, поскольку метод CIPW не позволяет корректно оценить содержание биотита в породе.

Величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$ варьируют крайне незначительно (от 9.10 до 9.57‰, табл. 1), тем не менее, заметно, что ее значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$ ранних фаз внедрения находится в узком интервале (9.10–9.22‰), а в породах поздних фаз она находится в более высо-

ком диапазоне (9.44–9.57‰). Исключением являются граниты γ^4 и γ^7 , в которых $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$ является низкой относительно остальных фаз внедрения ($\delta^{18}\text{O}(\gamma^4) = 9.12\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O}(\gamma^7) = 9.14\text{‰}$). В первом случае это связано с пониженной величиной $\delta^{18}\text{O}(Pl)$, во втором — с низким значением величины $\delta^{18}\text{O}(Kfs)$, что, по-видимому, вызвано более сильным проявлением постмагматических изменений в породах γ^4 и γ^7 .

По сравнению с *Pl* и *Kfs* в измененных *Pl-2* и *Kfs-2* величина $\delta^{18}\text{O}$ снижена на 0.8 и 0.7‰ соответственно, и отличается существенными вариациями ($\delta^{18}\text{O}(Pl-2) = 8.2 \pm 0.6\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}(Kfs-2) = 7.7 \pm 1.1\text{‰}$). То же касается величины $\delta^{18}\text{O}$ хлоритизированного *Br* ($\delta^{18}\text{O}(Br + Chl) = 4.7\text{--}6.0\text{‰}$) и хлорита ($\delta^{18}\text{O}(Chl) = 2.8\text{--}4.1\text{‰}$). Таким образом, в измененных минералах величина $\delta^{18}\text{O}$ закономерно снижается относительно их неизмененных разностей и заметно варьирует в пределах 1–2‰.

Изотопный состав кислорода *Ms*, фракции которого были выделены в гранитах γ^5 и γ^8 , оказал-

ся почти идентичным для обеих фаз (7.9 и 8.0‰ соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Происхождение расплавов гранитов массива Раумид

Одновременно с тем, что граниты массива Раумид являются высокофракционированными, для них характерны и геохимические черты гранитов А-типа (Lee, Morton, 2015; Wu et al., 2017; Whalen et al., 1996; Zhang et al., 2020; Frost, Frost, 2011 и др.), что проявляется при $Fe^* = 0.8-1.0$ и высоком содержании Ga (в среднем около 21 г/т, при вариациях от 16 до 29 г/т), Nb (24–106 ppm), Y (18–120 ppm), Ce (14–130 ppm), высоком значении отношения $10^4 \times Ga/Al$ (2.38–4.56) и резком дефиците европия (0.02–0.7 ppm). Ситуация, когда высокофракционированные граниты I-типа имеют геохимические характеристики, близкие к таковым гранитов А-типа, неоднократно описана в литературе (Whalen et al., 1987; Eby, 1992).

На диаграмме Rb–(Nb + Y) (Pearce, 1984) граниты массива Раумид находятся в поле внутриплитных гранитов, что позволяет их рассматривать на дискриминационной диаграмме $(K_2O + Na_2O) - 10000Ga/Al$ (Whalen et al., 1987), где они попадают в область гранитов А-типа (рис. 7а, 7б). На классической диаграмме Y–Nb–Ce (Eby, 1992) граниты массива Раумид находятся в области A1 (рис. 7в), в то время как на дискриминационной диаграмме, основанной на содержании породообразующих оксидов (Гребенников, 2014), граниты массива Раумид принадлежат полю типа A2 (рис. 7г). Повидимому, далеко зашедшая кристаллизационная дифференциация привела к обогащению расплавов Nb, что обеспечило их переход из поля A2 в поле A1 на диаграмме Y–Nb–Ce (Eby, 1992), не повлияв на содержания макроэлементов в расплаве. Двойственность характеристик гранитов массива Раумид хорошо заметна и в координатах $FeO/MgO - (Zr + Nb + Ce + Y)$, где породы $\gamma 1 - \gamma 3$ группируются в области дифференцированных гранитов, а $\gamma 4 - \gamma 8$ – в области гранитов А-типа (рис. 7д).

Если граниты массива Раумид являются высоко дифференцированными породами, то установить их тип (I, S или M) в рамках обычных диаграмм $Fe^* - SiO_2$ или $MAI - SiO_2$ (рис. 4а, 4б) практически невозможно, поскольку эти диаграммы не работают в области высокого содержания SiO_2 (Wu et al., 2017; Гребенников, 2014). По составу РЗЭ граниты массива Раумид были отнесены к I-типу, “эволюционировавшему до состава редкометалльных высоко дифференцированных гранитов” (Костицын и др., 2007а). Однако по содержанию редких элементов (рис. 7д) расплавы первых фаз внедрения ($\gamma 1 - \gamma 3$) уже явля-

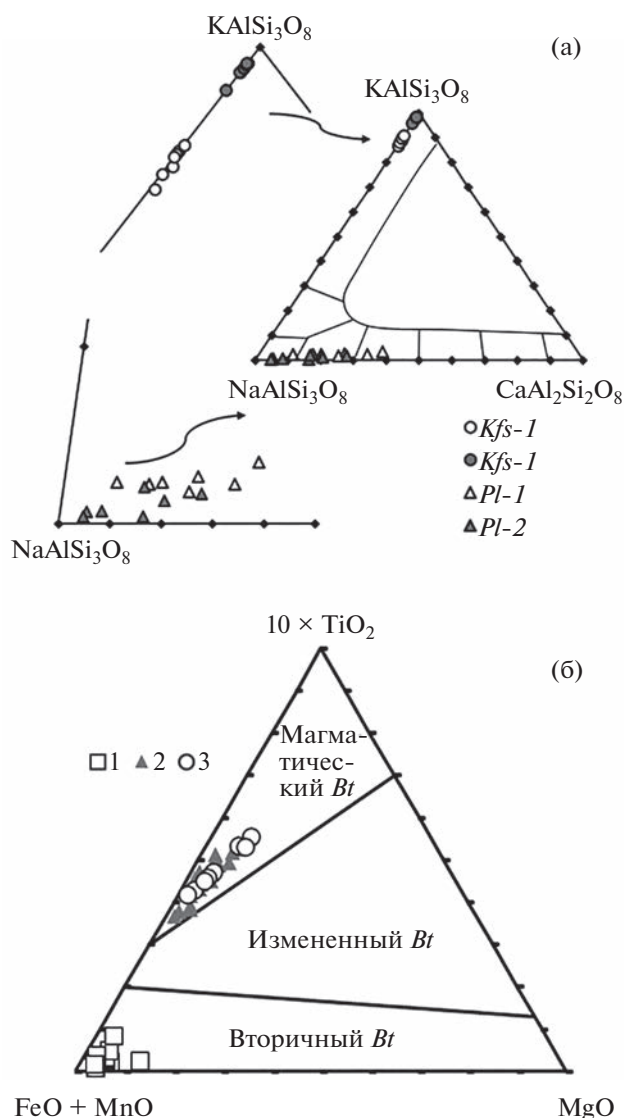


Рис. 5. Состав минералов гранитов массива Раумид. (а) – полевые шпаты в координатах $Ab - An - Or$; (б) – биотит в координатах $(FeO + MnO) - 10TiO_2 - MgO$ (Nachit et al., 2005). 1 – хлорит, 2 – биотит, данные всех измерений, 3 – биотит, данные измерений зерен без следов изменений.

лись фракционированными породами, а породы последующих фаз ($\gamma 4 - \gamma 8$) – переходят в поле гранитов А-типа. Подобный переход от высокофракционированных пород к гранитам А-типа может указывать на последовательное истощение единого корового источника (Collins et al., 1982; Whalen et al., 1987; Creaser et al., 1991), что согласуется с высоким содержанием фтора в биотите пород массива Раумид (Gao et al., 2014).

Таким образом, следуя стандартным классификациям, породы массива Раумид можно отнести как к высокофракционированным гранитам I-типа, так и к гранитам А-типа. Если для гранитов

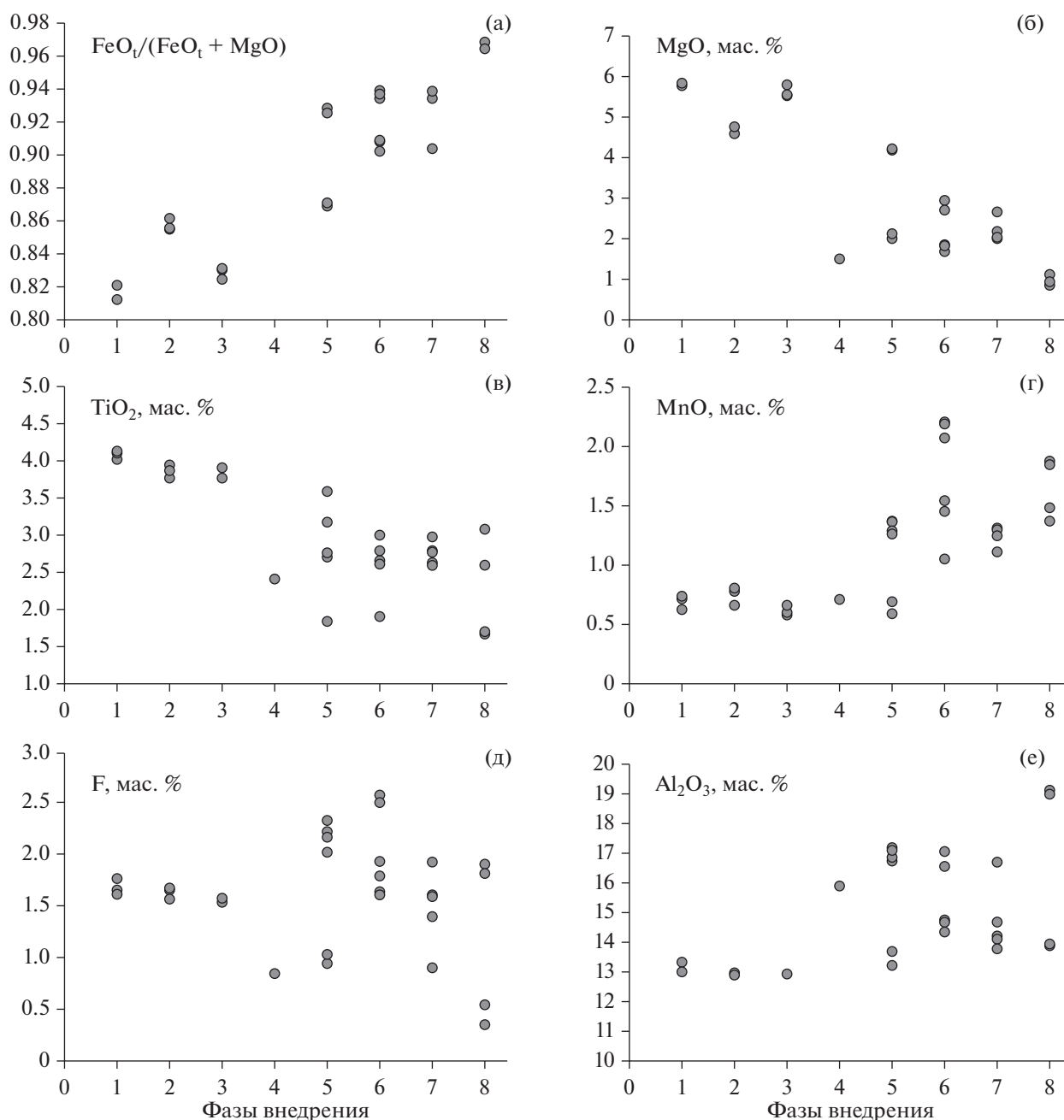


Рис. 6. Состав биотита породах разных фаз внедрения гранитного массива Раумид.

I-типа подразумевается конкретный источник (метавулканы, ортометаморфические породы), то генезис гранитов A-типа связан с разными сценариями. К ним относят фракционирование мантийных расплавов, контаминированных коровым материалом (Bonin, 2007; Frost, Frost, 1997), частичное плавление континентальной коры на разных уровнях (Collins et al., 1982; Whalen et al., 1987; Frost et al., 2002 и др.), рециклинг фрагментов континентальной или океанской коры (Yang et al., 2017). В нашем случае первый вариант мало-

вероятен, поскольку при дифференциации расплавов максимальный изотопный сдвиг кислорода может составить не более 1.5‰ (Bucholz et al., 2017). Чтобы повысить величину $\delta^{18}\text{O}$ от состава мантийных расплавов ≈ 6 до 9‰, требуется слишком высокая доля корового контаминанта (40–50%, если принимать состав коры $\delta^{18}\text{O} = 8.9 \pm 0.7\text{‰}$, согласно (Simon, Lescuyer, 2005)), и подобный расплав уже трудно назвать мантийной выплавкой. Кроме того, данные по изотопному составу Nd свидетельствуют против гибридного

Таблица 4. Состав (мас. %) биотита и хлорита гранитов массива Раумид

Компоненты	$\gamma 1$	$\gamma 2$	$\gamma 3$	$\gamma 4$	$\gamma 5$	$\gamma 6$	$\gamma 7$	$\gamma 8$	<i>Chl</i> *
SiO ₂	35.67	35.26	35.76	34.47	35.85	35.91	35.25	33.94	23.7 ± 0.68
TiO ₂	4.09	3.86	3.83	2.33	2.51	2.61	2.66	2.87	0.16 ± 0.10
Al ₂ O ₃	13.14	12.95	12.95	15.64	16.98	15.76	15.18	13.71	19.58 ± 1.37
Cr ₂ O ₃	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01 ± 0.01
FeO	26.22	28.29	27.31	29.53	26.28	26.69	28.91	32.06	40.54 ± 1.45
MnO	0.70	0.75	0.62	0.72	1.33	1.76	1.26	1.42	0.96 ± 0.64
MgO	5.80	4.70	5.63	1.50	2.09	2.29	2.25	1.07	2.18 ± 1.30
CaO	0.04	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.10	0.06 ± 0.11
Na ₂ O	0.10	0.07	0.09	0.10	0.12	0.07	0.10	0.06	0.02 ± 0.03
K ₂ O	9.38	9.34	9.43	9.29	9.44	9.32	9.10	8.70	0.16 ± 0.30
F	1.70	1.65	1.57	0.85	2.20	2.03	1.55	0.39	0.22 ± 0.06
Cl	0.10	0.13	0.13	0.12	0.14	0.07	0.12	0.12	0.01 ± 0.01
Сумма	96.95	97.01	97.32	94.58	96.95	96.52	96.40	94.45	87.61 ± 0.56
Пересчет на 22 катиона									
Si	11.36	11.35	11.39	11.38	11.42	11.54	11.40	11.37	8.67
Al	3.70	3.68	3.65	4.55	4.59	4.48	4.34	4.73	6.32
Ti	0.98	0.94	0.92	0.59	0.66	0.63	0.65	0.55	0.04
Mg	1.38	1.13	1.34	0.37	0.60	0.55	0.54	0.24	0.59
Fe ²⁺	3.49	3.81	3.64	4.02	3.58	3.59	3.91	3.90	6.19
Mn	0.09	0.10	0.08	0.10	0.16	0.24	0.17	0.23	0.15
Ca	0.01	—	—	—	—	—	—	—	0.01
Na	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.00
K	0.95	0.96	0.96	0.95	0.96	0.96	0.94	0.95	0.02
X_{Mg}	0.283	0.229	0.269	0.083	0.124	0.133	0.122	0.056	

* Усредненный состав хлорита ($n = 9$) в гранитах $\gamma 5$ – $\gamma 8$ фаз внедрения.

происхождения расплавов массива Раумид (Волков и др., 2016).

Вариант с рециклингом фрагментов коры оправдан тектонической позицией плутона Раумид, расположенного в пределах Ванчского комплекса, породы которого относят к разновозрастным аналогам более северных кислых адакитов террейна Цяньтан в Центральном Тибете (Chapman et al., 2018). Считается, что источником этих пород являлись гранулиты (Long et al., 2015), а также тоналиты и гранодиориты (Ou et al., 2017) утолщенной континентальной коры. Адакитовые породы обладают высоким значением $Sr/Y > 40$, что обычно связывают с присутствием граната в зоне плавления, протекающего на значительных глубинах (Моуен, 2009), однако в гранитах массива Раумид значение Sr/Y является экстремально низким (0.02–5.67, табл. 2, Supplementary 1, ESM_1.xlsx, Supplementary 2, ESM_2.xlsx). Положение гранитов массива Раумид в координатах Sr – Y (рис. 8) резко отличает их как от эоценовых пород террейна Цяньтан в Центральном Тибете

(Wang et al., 2008; Ou et al., 2017; Long et al., 2015), так и от пород Ванчского комплекса (Chapman et al., 2018). Очевидно, что несмотря на свой эоценовый возраст, граниты массива Раумид не проявляют генетической связи с адакитовыми породами террейна Цяньтан в Центральном Тибете.

На Sr – Y диаграмме точки составов пород массива Раумид формируют ярко выраженный тренд с направленностью, указывающей на фракционирование плагиоклаза в источнике (рис. 8), причем эти точки преимущественно последних фаз внедрения сильнее всего отклоняются от поля обычных гранитов. Вероятно, породы всех фаз внедрения массива Раумид связаны единым процессом фракционирования элементов с участием плагиоклаза, скорее всего, частичным плавлением вещества коры. В принципе, анатектические граниты в пределах южнопамирской структуры присутствуют, хотя они существенно моложе (18–20 млн лет, Chapman et al., 2018).

Изотопный состав кислорода пород массива Раумид (9.1–9.6‰, табл. 5) не опровергает их

Таблица 5. Изотопный состав кислорода минералов и пород ($\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$) массива Раумид

Фазы внедрения	Номер образца	$\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW}), \text{‰}$										
		<i>Qz</i>	<i>Pl</i>	<i>Pl-2</i>	<i>Ksp</i>	<i>Ksp-2</i>	<i>Bt</i>	<i>Bt + Chl</i>	<i>Chl</i>	<i>Ms</i>	<i>BR*</i>	<i>BR**</i>
γ_1	909-1	10.5	9.1	8.3	8.3	8.4	5.5	—	—	—	9.21	9.39
γ_2	936-1	10.1	8.7	8.6	8.4	8.2	6.8	—	—	—	9.10	9.19
γ_3	818-1	10.1	9.1	7.3	8.3	7.0	7.3	—	—	—	9.22	9.28
γ_4	956-1	10.3	8.6	7.4	8.3	7.3	7.5	—	—	—	9.12	9.21
γ_5	967	10.5	9.5	8.2	8.4	8.4	5.6	5.2	4.0	7.9	9.52	9.62
γ_6	116	10.3	9.1	8.8	9.1	8.3	7.4	5.9	3.7	—	9.57	9.55
γ_7	122-1	10.4	8.9	7.8	8.0	5.5	6.7	4.7	2.8	—	9.14	9.27
γ_8	826-2	10.7	8.9	9.1	8.8	8.6	5.9	6.0	4.1	8.0	9.44	9.51
Среднее ($\pm R^2$)		10.4 ± 0.2	9.0 ± 0.3	8.2 ± 0.6	8.4 ± 0.3	7.7 ± 1.1	6.6 ± 0.8	—	—	—	9.30 ± 0.19	9.38 ± 0.17

* Величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$ рассчитана по уравнению (1) с использованием визуальных оценок содержания минералов (табл. 1).

** Величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$ рассчитана по уравнению (1) с использованием расчета содержаний минералов в породе методом CIPW.

принадлежность к высоко дифференцированным гранитам I-типа, если метавулканические породы имели кислый состав или были сформированы по гидротермально измененным основным породам, например по базальтам океанской коры, претерпевшим взаимодействие с морской водой при $T \leq 150^\circ\text{C}$ (согласно уравнению базальт–вода, Zhao, Zheng, 2003). Однако изотопно-кислородные данные не противоречат и предположению о принадлежности гранитов массива Раумид к А-типу. В отличие от гранитов I- и S-типов, для которых принято разграничение по величине $\delta^{18}\text{O}$, единых представлений об изотопно-кислородном составе гранитов А-типа не выработано. Например, в работе (Siegel et al., 2017) считается, что он характеризуется промежуточной величиной $\delta^{18}\text{O}$ между I- и S-типами. Однако граница между I- и S-типами не является четко обозначенной и устанавливалась для разных гранитных плутонов разного возраста и разной геологической позиции. Для палеозойского батолита Берридейл (Юго-Восточная Австралия, O'Neil, Chappell, 1977) был выделен диапазон $\delta^{18}\text{O}$ 7.9–9.4‰ (I-тип) и 9.9–10.5‰ (S-тип). Для позднедокембрийских южноафриканских гранитов провинции Юго-Западный Кейп (Harris et al., 1997) допускалось перекрытие величин $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$ гранитов I- и S-типов в районе 9.5‰, а при изучении батолита Новой Англии граница между I- и S-типами была установлена на уровне 10‰ (O'Neil, Chappell, 1977), которую авторы не считают окончательной. Тем не менее, исходя из этих оценок, промежуточное положение гранитов А-типа между I- и S-типами задает крайне узкий диапазон их величин $\delta^{18}\text{O}$ (9–10‰). Обратившись к имеющимся в литературе данным, мы видим, что это далеко не так.

На рис. 9 представлены данные об изотопном составе кислорода гранитов А-типа разного возраста и из разных геологических позиций. Подбор данных, возможно, не является исчерпывающим, но в настоящее время в большинстве работ приводятся величины $\delta^{18}\text{O}$ по циркону, и эти данные не были включены в общую подборку, поскольку главным критерием для составления рис. 9 было соответствие валовому составу породы. На рис. 9 значения величины $\delta^{18}\text{O}$ гранитов А-типа попадают и в область гранитов I-типа, и в область гранитов S-типа, а также выходят за общепринятые пределы, хотя основная часть данных все-таки тяготеет к области I-типа. Однако это не означает, что для А-типа гранитов превалирует магматогенный или мантийный источник, поскольку пониженная величина $\delta^{18}\text{O}$ в гранитах может быть также результатом постмагматических процессов или процессов обмена с флюидом. Причиной широких вариаций величины $\delta^{18}\text{O}$ являются самые различные геологические обстановки, в которых формируются расплавы гранитов А-типа, а также разные типы вещества их протолитов (Bonin, 2007; Collins et al., 1982; Whalen et al., 1987; Frost et al., 2002; Yang et al., 2017; Zhang et al., 2014). Интересно, что величина $\delta^{18}\text{O}$ для гранитов массива Раумид на рис. 9 точно соответствуют промежуточному диапазону 9–10‰, по-прежнему указывая на возможную их принадлежность, как и к высоко дифференцированному I-типу, так и к А-типу.

Кристаллизационная дифференциация расплавов

Близкий изотопный состав кислорода пород всех восьми фаз внедрения ($\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}} = 9.3 \pm 0.2\text{‰}$, табл. 5) подтверждает, что как на стадии генерации

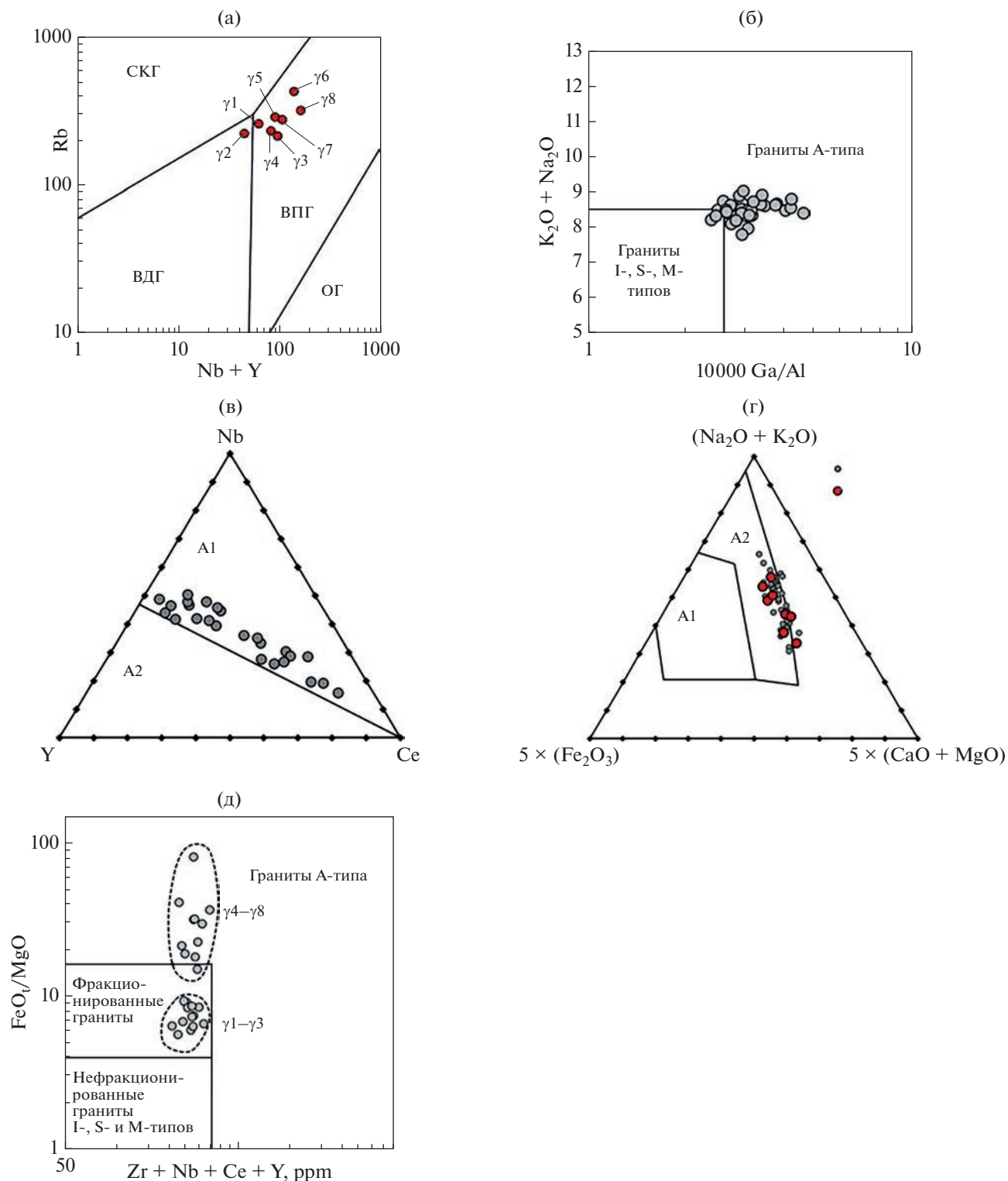


Рис. 7. Граниты массива Раумид на классификационных диаграммах. (а) Rb–(Nb + Y) (Pearce et al., 1984, СКГ – синколлизонные граниты, ВПГ – внутриплитные граниты, ОГ – орогенные граниты, ВДГ – граниты вулканических дуг); (б) $(K_2O + Na_2O) - 10000Ga/Al$ (Whalen et al., 1987); (в) Y–Nb–Ce (Eby, 1992); (г) $5Fe_2O_3 - (Na_2O + K_2O) - 5(CaO + MgO)$ (Гребенников, 2014); (д) $FeO/MgO - (Zr + Nb + Ce + Y)$ (Whalen et al., 1987). Условные обозначения см. на рис. 4.

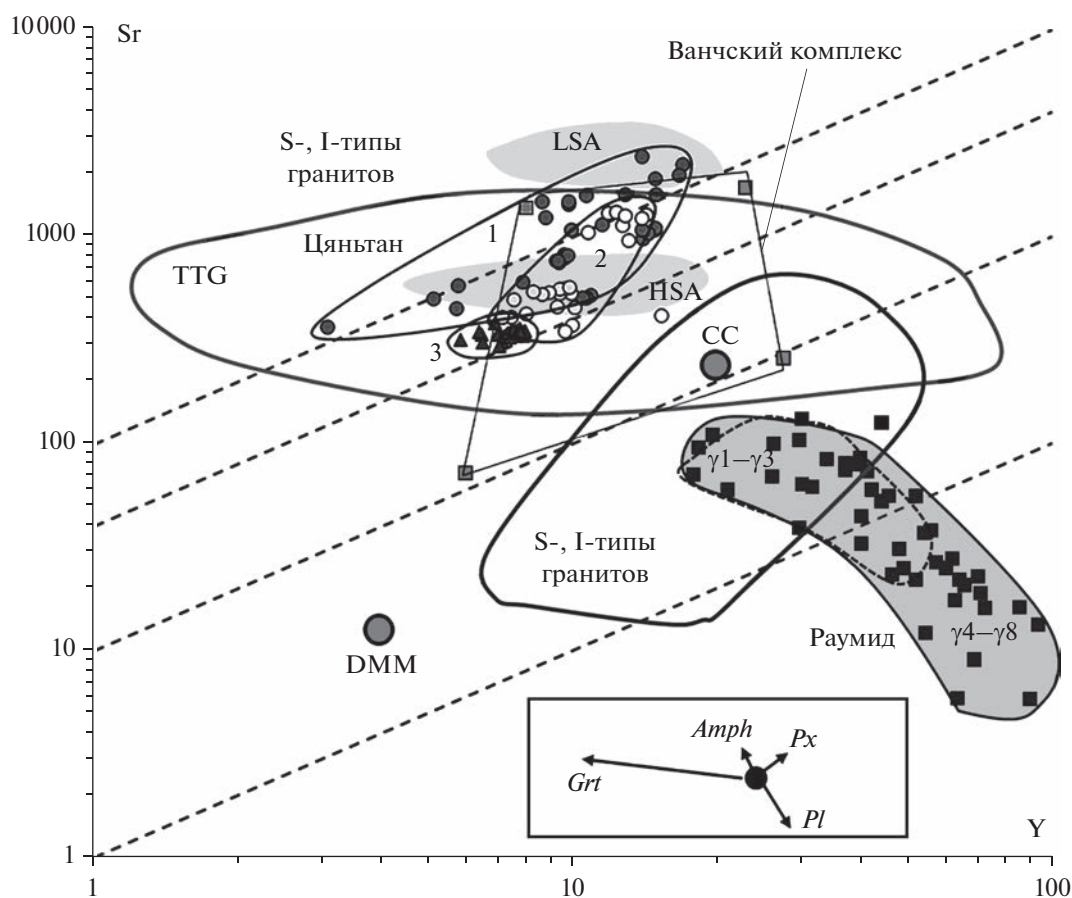


Рис. 8. Породы Центрального Тибета, Ванчского комплекса и гранитов массива Раумид в координатах Sr–Y. Поля TTG, низкокремнеземистых (LSA) и высококремнеземистых (HSA) адакитов, S- и I-типов гранитов, а также точки обедненной мантии (DMM) и континентальной коры (CC) показаны в соответствии с (Moyen, 2009). Поля 1–3 – низко- и высококремнеземистые гранитоиды террейна Цяньтан (Центральный Тибет): 1 – (Wang et al., 2008); 2 – (Ou et al., 2017); 3 – (Long et al., 2015). Гранитоиды Ванчского комплекса – по (Charman et al., 2018). Данные для массива Раумид – настоящая работа и (Костицын и др., 2007). На врезке – направления изменения состава расплава при кристаллизации соответствующих минералов.

расплавов, так и на стадии становления плутона Раумид процессы ассимиляции внешнего материала и сколь-нибудь заметное взаимодействие с посторонним флюидом отсутствовали. Процесс кристаллизационной дифференциации, хорошо прослеживающийся по содержанию микро- и макроэлементов, величина $\delta^{18}\text{O}$ фиксирует слабо (от 9.1–9.2‰ в породах ранних $\gamma 1$ – $\gamma 3$ до 9.4–9.6‰ в породах поздних $\gamma 4$ – $\gamma 8$ фаз внедрения). Это закономерно для дифференциации кислых расплавов (Дубинина и др., 2020), поскольку набор кристаллизующихся минералов отличается небольшими коэффициентами фракционирования с кислым расплавом.

Мы провели два варианта расчета изменения величины $\delta^{18}\text{O}$ риолитового расплава при его дифференциации в закрытой системе. В первом варианте принято соотношение кристаллизующихся минералов, соответствующее наблюдаемому минеральному составу пород массива Раумид (в

пересчете на содержание кислорода в минералах $Qz : Pl : Kfs : Bt = 1 : 0.67 : 0.78 : 0.07$). Для такого соотношения минералов величина изотопного фракционирования $\Delta(S-L)$ между твердыми минералами (S) и расплавом (L) составляет $+0.16 \pm 0.02\text{‰}$ при $T = 900^\circ\text{C}$ и $+0.29 \pm 0.03\text{‰}$ при $T = 700^\circ\text{C}$ (Zhao, Zheng, 2003). Эта величина невелика, но она является положительной во всем температурном диапазоне кристаллизации гранитов, что должно приводить к исчерпанию остаточного расплава в отношении изотопа ^{18}O и к уменьшению величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$ в ряду $\gamma 1$ – $\gamma 8$ (пунктирные линии на рис. 10). В гранитах массива Раумид этого не наблюдается, следовательно, необходимо предположить иной состав кристаллизующейся фазы, имеющий отрицательную величину $\Delta(S-L)$.

Для пород массива Раумид наиболее вероятной является преимущественная кристаллизация *Pl*, на что указывает глубокий, возрастающий в ряду $\gamma 1$ – $\gamma 8$, Eu-минимум в их спектре РЗЭ (Ко-

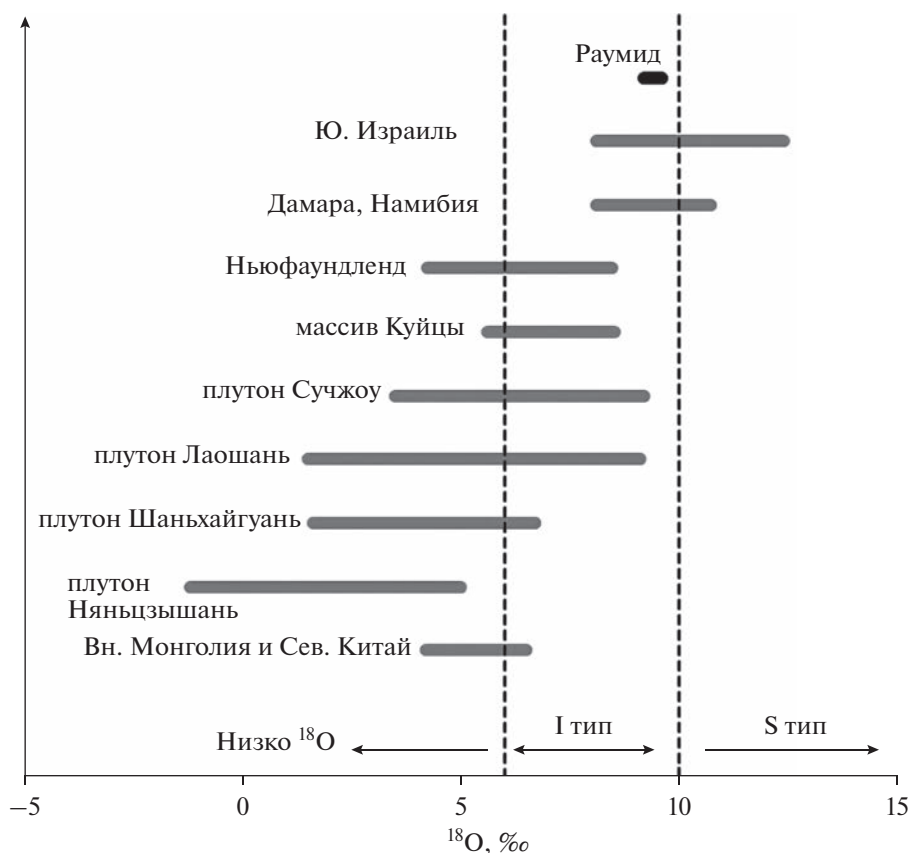


Рис. 9. Изотопный состав кислорода гранитов массива Раумид и гранитов А-типа из разных локаций мира (Steinitz et al., 2009; Trumbull et al., 2004; Whalen et al., 1996; Wei et al., 2000; Zhang et al., 2014).

стицын и др., 2007а). Величина изотопного сдвига между плагиоклазом и риолитовым расплавом ($\Delta(P\text{I}-L)$) имеет отрицательные значения в широком диапазоне содержаний анортитового минерала в плагиоклазе при $T < 900^\circ\text{C}$ (Zhao, Zheng, 2003). Мы приняли, что состав кристаллизующегося плагиоклаза был близок к таковому в породах первой фазы внедрения (An_{20}). Для такого состава плагиоклаза величина $\Delta(P\text{I}-L)$ составляет -0.26 , -0.34 и -0.42 при температурах 900 , 750 и 650°C соответственно (согласно средневзвешенным величинам фракционирования $\Delta(Ab-L)$ и $\Delta(An-L)$, Zhao, Zheng, 2003). В процессе кристаллизации $P\text{I}$ (An_{20}) из риолитового расплава при этих температурах происходит искомое возрастание величины $\delta^{18}\text{O}(L)$ (сплошные линии на рис. 10). Значения величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{BR}}$ ранних ($\gamma_1-\gamma_3$) и поздних ($\gamma_4-\gamma_8$) фаз внедрения гранитов массива Раумид соответствуют в этом расчете разным степеням кристаллизации магмы ($f = 20-40\%$ и $f = 60-85\%$ соответственно), что может указывать на дискретное, поэтапное поступление гранитных расплавов в зону становления массива Раумид.

Поэтапное поступление расплавов поддерживается также данными по химическому составу

биотита, что указывает на участие этого минерала в процессе кристаллизационной дифференциации. Если это так, то биотит должен был перемещаться в уже закристаллизованном виде при движении расплавов из магматической камеры в зону становления массива (например, по механизму MUSH модели, Bachmann, Bergantz, 2004). Это объясняет повышенное содержание Bt в породах первой фазы внедрения (до 7 об. %) и резко сниженное содержание биотита (2–3 об. %) в породах всех последующих фаз.

Приняв гипотезу о внутрикамерной кристаллизации биотита, мы использовали данные о содержаниях TiO_2 , MgO и Al_2O_3 в биотите для оценки P - T условий кристаллизационной дифференциации. Для определения температуры был использован $\text{Ti}-X_{\text{Mg}}$ термометр (Henry et al., 2005), согласно которому породы ранних фаз ($\gamma_1-\gamma_3$) располагаются в области изотерм $790-800^\circ\text{C}$, а породы поздних фаз внедрения – в области изотерм $730-760^\circ\text{C}$ (рис. 11). Эти результаты близки к оценкам температуры насыщения расплава по циркону ($800-810^\circ\text{C}$ для $\gamma_1-\gamma_2$, $760-800^\circ\text{C}$ для $\gamma_2-\gamma_6$ и $755-760^\circ\text{C}$ для γ_7 , γ_8 ; Watson, Harrison, 1983; Boehnke et al., 2013).

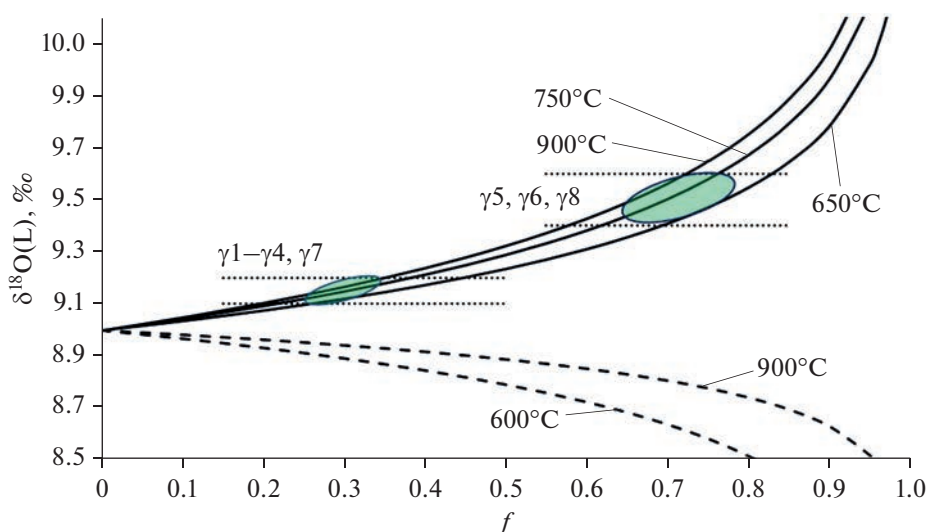


Рис. 10. Изменение изотопного состава кислорода остаточного расплава при кристаллизации риолитовой магмы в температурном интервале 650–900°C. Сплошные линии — расчет для кристаллизации плагиоклаза из риолитового расплава (Zhao, Zheng 2003). Пунктирные линии — расчет для случая кристаллизации из расплава минералов ($Qtz + Pl + Kfs + Bt$) в соотношении, наблюдаемом в гранитах массива Раумид. Точечные линии с овалами — интервалы валового изотопного состава пород ранних ($\gamma 1-\gamma 3$) и поздних ($\gamma 4-\gamma 8$) фаз внедрения гранитов массива Раумид.

Высокое содержание алюминия в биотите гранитов массива Раумид (12.05–13.14 и 15.18–16.50% для пород $\gamma 1-\gamma 3$ и $\gamma 4-\gamma 8$ соответственно, $(A/CNK)_{Bt} = 1.26 \pm 0.01$ для $\gamma 1-\gamma 3$ и 1.56 ± 0.07 для $\gamma 4-\gamma 8$) на фоне умеренной глиноземистости самих гранитов ($A/CNK = 0.88-1.06$) предполагает, что биотит мог формироваться при более высоком давлении, чем давление в зоне становления массива. Для оценки давления мы использовали эмпирический мономинеральный барометр (Uchida et al.,

2007): $P, \text{ кбар} = 3.03Al_{\text{tot}} - 6.53(\pm 0.33)$, где Al_{tot} — общее содержание алюминия в биотите, пересчитанное на 22 атома кислорода. Расчет показал, что для биотита из пород $\gamma 1-\gamma 3$ давление составляет 4.51–4.67 кбар, в то время как для биотита из пород $\gamma 4-\gamma 8$ — 6.6–7.8 кбар. Полученные оценки соответствуют $P-T$ параметрам гранулитовой фации метаморфизма и характерны для глубин 10–20 км в пределах континентальной коры. На коровое происхождение биотита указывает также его высокая железистость (Dong et al., 2014).

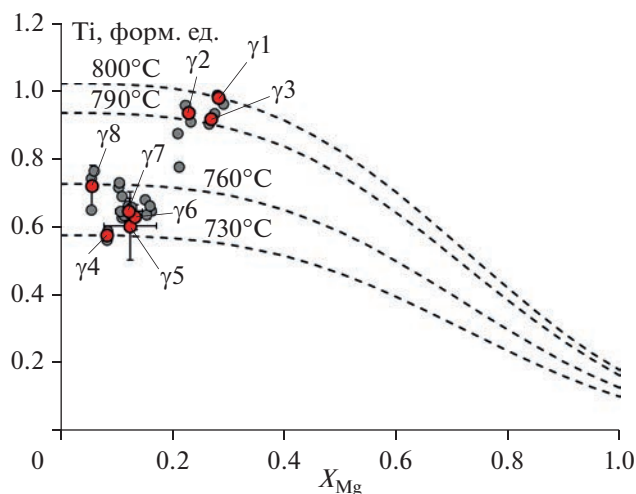


Рис. 11. Температура формирования биотита по $Ti-X_{Mg}$ термометру (Ненгу, 2005). Серые кружки — данные, полученные для биотита, красные кружки — представительные образцы, характерные для $\gamma 1-\gamma 8$ фаз внедрения гранитов массива Раумид.

Приведенный расчет кристаллизационной дифференциации накладывает жесткое ограничение на стартовый состав исходного расплава ($\delta^{18}O(L) = 9 \pm 0.1\text{‰}$), который оказывается близким к среднему составу пород континентальной коры ($8.9 \pm 0.7\text{‰}$, Simon, Lescuyer, 2005). Кислый расплав с подобной величиной $\delta^{18}O$ может возникать при частичном плавлении метаморфических пород как с участием, так и без участия флюида (Dubinina et al., 2015). Предположение о метаморфической природе протолита и его частичном плавлении согласуется и с экспериментальными данными (например, обзор (Gao et al., 2016) и ссылки в нем), которые указывают на возможность получения расплавов с геохимическими характеристиками гранитов массива Раумид при дегидратационном плавлении Bt -содержащих метаморфических пород (Weinberg, Nasalova, 2015).

Оценка динамики остывания пород массива Раумид

Температура закрытия изотопной системы
кислорода минералов

Процессы остывания пород описывают с помощью диффузионных уравнений, где фигурируют температуры закрытия минералов (например, Dodson, 1973). Наиболее информативными для этой цели являются минералы с минимальными скоростями диффузии, и для гранитной ассоциации минералов таковым является Qz . Из-за того, что он закрывается первым, на величину $\delta^{18}O(Qz)$ влияет изотопный состав кислорода всех остальных минералов (Valley, 2001; Giletti 1986; Kohn, Valley, 1998; Farquhar et al., 1993), и это влияние будет тем сильнее, чем ниже температура закрытия. Для расчета температуры закрытия изотопной системы кислорода кварца (T_q)⁴ можно использовать подход, основанный на термометрических уравнениях и условии материального баланса (например, Jenkin et al., 1994, Farquhar et al., 1993).

Для расчета T_q мы приняли допущение о закрытости изотопной системы породы в отношении изотопов ^{18}O и ^{16}O и приняли упрощенный порядок температуры закрытия минералов: $Qz \rightarrow Bt \rightarrow (P)$, где $P = Kfs + Pl$ рассматривается как единая минеральная фаза. Это допущение основано на том, что при составе плагиоклаза An_{10-20} (характерно для гранитов массива Раумид, табл. 3) изотопное фракционирование между Pl и Kfs измеримо с погрешностью анализа и варьирует слабо (в интервале 400–800°C около 0.2‰ для Pl (An_{20}) и около 0.3‰ для Pl (An_{10}), в соответствии с (Vho et al., 2020)). Кроме того, для Pl и Kfs характерны близкие скорости диффузии кислорода, и при близких размерах кристаллов их температуры закрытия также должны быть близки. Мы используем упрощенный вид зависимости коэффициента фракционирования от температуры $\Delta \approx (\approx 10^3 \text{Ln}\alpha(a-b) = A_{a-b} \times 10^6 T^{-2})$, который обычно применяется в описании магматических процессов (Chacko et al., 2001). Наконец, мы допускаем, что в области температуры закрытия изотопной системы кислорода минералов переходная зона минимальна или отсутствует (Valley, 2001), т.е. величины T_q , T_b и T_p (температуры закрытия кварца, биотита и полевых шпатов соответственно) — это минимальные граничные значения температуры, при которых минерал находится в изотопном равновесии с остальными открытыми минералами, а при более низких температурах изотопный обмен кислорода для данного минерала полностью прекращается. В момент достижения породой T_q все

ее минералы “открыты” и находятся в изотопном равновесии друг с другом, так что:

$$\Delta_{p-b}^q = A_{p-b} \times 10^6 T_q^{-2} \quad \text{и} \quad \Delta_{q-p}^q = A_{q-p} \times 10^6 T_q^{-2}, \quad (2)$$

где A_{p-b} и A_{q-p} — коэффициенты в соответствующих термометрических уравнениях ($10^3 \text{Ln}\alpha(a-b) = A_{a-b} \times 10^6 T^{-2}$). Оба равенства (2) можно объединить, исключив из них T_q :

$$\frac{\Delta_{p-b}^q}{A_{p-b}} = \frac{\Delta_{q-p}^q}{A_{q-p}} \quad \text{и} \quad \Delta_{p-b}^q = \Delta_{q-p}^q \frac{A_{p-b}}{A_{q-p}}. \quad (3)$$

Баланс масс для кислорода породы, состоящей из трех минералов ($q - Qz$, $b - Bt$ и $p - (Pl + Kfs)$), имеет вид:

$$\delta_R = X_q \delta_q + X_b \delta_b + X_p \delta_p, \quad (4)$$

где X_q , X_b , X_p — доля кислорода породы, приходящаяся на каждый из минералов ($X_q + X_p + X_b = 1$). Например, для кварца содержание кислорода в формуле составляет $k_q = 0.53$, и при его содержании в породе x_q доля кислорода кварца в породе составит:

$$X_q = [k_q x_q] / [k_q x_q + k_b x_b + k_p x_p].$$

Величина δ_q в уравнении (4) соответствует измененной величине $\delta^{18}O(Qz)$. Изотопный состав остальных минералов при T_q составит:

$$\begin{aligned} \delta_b &= \delta_p - (\Delta_{p-b}^q)_{T_q} = \\ &= \delta_q - (\Delta_{q-p}^q)_{T_q} - (\Delta_{p-b}^q)_{T_q} \quad \text{и} \\ \delta_p &= \delta_q - (\Delta_{q-p}^q)_{T_q}. \end{aligned} \quad (5)$$

Подставив (2), (4) и (5) в уравнение (3), получаем выражение для изотопного состава кислорода всей породы:

$$\delta_R = \delta_q - (\Delta_{q-p}^q)_{T_q} \left(X_p + X_b \left(1 + \frac{A_{p-b}}{A_{q-p}} \right) \right). \quad (6)$$

В закрытой системе ($\delta_R = \text{const}$) изотопный сдвиг между кварцем и полевыми шпатами составит:

$$\Delta_{q-p}^q = \frac{\delta_q - \delta_R}{X_p + X_b \left(1 + \frac{A_{p-b}}{A_{q-p}} \right)} = A_{q-p} \times 10^6 (T_q)^{-2}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) можно выразить величину T_q :

$$\begin{aligned} T_q (^{\circ}\text{C}) &= \\ &= \sqrt{\frac{A_{q-p} \times 10^6 (X_p + X_b (1 + A_{p-b}/A_{q-p}))}{(\delta_q - \delta_R)}} - 273. \end{aligned} \quad (8)$$

При расчете T_q по уравнению (8) нами использовалась система согласованных термометрических

⁴ Далее по тексту индексы q , b и p обозначают кварц, биотит и полевые шпаты соответственно.

Таблица 6. Характеристика фаз внедрения расплавов массива Раумид, оценки температуры закрытия кварца (T_q), температуры изотопного равновесия кислорода между минералами (T_{eq}) и кажущиеся скорости остывания (V')

Фазы внедрения	Объем пород массива, %	a , мм*	T_q^{**}	T_{eq}^{**} , °C				V' , град./млн лет***		
				$Pl-Bt$ [$\approx T_b$]	$Pl-Ms$	$Qz-Bt$	$Qz-Pl$	$R = 1$ мм	$R = 2$ мм	$R = 3$ мм
γ_1	10	4 (0.1–6)	420 ± 30	350		380	440	40	10	5
γ_2	58	4 (0.5–5)	500 ± 35	570		540	440	590	150	65
γ_3	2	2 (0.1–3)	530 ± 37	670		600	640	1420	360	160
γ_4	20	4 (0.2–6)	440 ± 32	880		600	340	80	20	10
γ_5	6	2 (0.3–5)	480 ± 34	330	250	390	610	320	80	35
γ_6	3	3 (0.2–6)	610 ± 41	570		590	530	11200	2800	1250
γ_7	0.5	2 (0.1–5)	420 ± 31	570		490	390	40	10	5
γ_8	0.5	2 (0.1–3)	430 ± 30	380	400	400	340	60	15	7

* Преобладающий в породе размер кристаллов кварца, в скобках — диапазон от минимальных до максимальных размеров; ** значения округлены до десятков; *** расчет по уравнению Додсона (Dodson, 1973) для радиусов (R) кристаллов кварца 1, 2 и 3 мм, диффузионное уравнение из (Dennis, 1984a), геометрический фактор 55.

уравнений (Chacko et al., 2001). В качестве коэффициентов A_{q-p} и A_{p-b} были использованы значения, приведенные в данной системе для пар кварц–альбит и альбит–флогопит. Полученные значения T_q варьируют от 420 до 610°C (табл. 6). Как и ожидалось, T_q не коррелирует с оценками температур изотопных равновесий в минеральных парах (табл. 6), что объясняется ретроградным изотопным обменом (Farquhar et al., 1993; Giletti 1986; Kohn, Valley, 1998).

В породах массива Раумид суммарная масса ($Kfs + Pl$) резко преобладает над массой Bt , и, исходя из допущения о закрытости изотопной системы остывающей породы, T_b должна быть близка к температуре изотопного равновесия между Bt и полевыми шпатами ($\approx T_{Pl-Bt}$), причем должно выполняться соотношение $T_b < T_q$. Однако результаты расчета T_{Pl-Bt} (табл. 6) показывают, что для пород массива Раумид это соотношение нарушено в половине случаев (γ_2 , γ_3 , γ_4 и γ_7), т.е. имеет место более сложный процесс перераспределения изотопов кислорода после закрытия кварца.

Динамика остывания пород массива Раумид

Становление плутона Раумид протекало за счет многократного внедрения кислых расплавов (Волков, Негрей, 1974 и др.), поэтому рассматривать его остывание по моделям, созданным для однофазного интрузивного тела, некорректно. Однако можно рассчитывать кажущиеся скорости остывания (V'), которые должны так или иначе отразить влияние термальных событий, вызванных последовательным поступлением расплавов. Используя рассчитанную по уравнению (8) T_q

(табл. 6), мы провели оценку V' по уравнению Додсона (Dodson, 1973) методом последовательных итераций. Поскольку зернистость пород массива Раумид неравномерна, расчеты проведены в интервале радиусов кристаллов кварца от 1 до 3 мм (т.е. для изометричных зерен размером 2–6 мм, характерных для пород всех фаз внедрения, табл. 6). При расчете использовано диффузионное уравнение для кварца в присутствии водного флюида (Dennis, 1984a). Попытка расчета с использованием диффузионного уравнения, полученного в “сухих” условиях (Dennis, 1984b), приводит к нереально низким оценкам скоростей остывания.

Кажущиеся скорости остывания разных фаз внедрения V' варьируют в очень широком диапазоне ($1-10^4$ град./млн лет) и изменяются немонотонно в ряду $\gamma_1-\gamma_8$, что является следствием импульсного теплового режима, неравномерности прогрева пород и разного объема расплава, поступающего при внедрении разных фаз (оценки объемов фаз внедрения по данным (Волков, Негрей, 1974) приведены в табл. 6). К сожалению, оценок временного интервала между фазами в нашем распоряжении нет, но очевидно, что наличие длинных и коротких пауз между ними также должно сказываться на значениях V' . Моделирование динамики остывания многофазного массива — самостоятельная сложная задача, здесь можно только в общих чертах предсказать примерные значения T_q и V' . Прогрев породы выше T_q должен приводить к открытию изотопной системы кварца и фиксации ее последнего остывания, которое может происходить медленнее, как за счет дополнительного теплового импульса, так и за счет возрастания общего объема массива. Можно предполагать, что по-

рода, прогретая повторно, будет иметь более низкие значения T_q и V' . Если между фазами внедрения был существенный временной перерыв или объем внедрившейся фазы не привел к существенному прогреву пород, то повторного открытия изотопной системы кислорода кварца не произойдет, и порода покажет характеристики последнего термального события, при котором открывалась изотопная система кварца. В случае подобного перерыва может наблюдаться немонотонное поведение T_q и V' .

Имеющиеся оценки T_q и V' (рис. 12а, 12б) показывают, что восьмикратное внедрение гранитных расплавов происходило в два или три этапа. Установленная ритмичность для T_q и V' , в зависимости от порядка внедрения, полностью согласуется с различием геохимических и изотопных характеристик пород ранних ($\gamma 1$ – $\gamma 3$) и поздних ($\gamma 4$ – $\gamma 8$) фаз внедрения. Начало каждого из этапов фиксируется низкими значениями T_q и V' – это породы, которые нагревались повторно, возможно, дважды. Например, на первом этапе в ряду $\gamma 1$ – $\gamma 3$ породы $\gamma 1$ прогревались при внедрении $\gamma 2$ и $\gamma 3$, после чего, по видимому, следовал временной перерыв, после которого внедрение $\gamma 4$ и остальных фаз уже не затронуло изотопную систему кварца пород предыдущих фаз. Аналогично, на втором этапе в ряду $\gamma 4$ – $\gamma 6$ на породы $\gamma 4$ повлияло внедрение двух последующих фаз – $\gamma 5$ и $\gamma 6$. Крайне малое количество расплавов $\gamma 7$ и $\gamma 8$ фаз внедрения не привело к открытию изотопных систем кварца пород предыдущих фаз внедрения. Породы $\gamma 7$ и $\gamma 8$ могли завершать второй этап, внедряясь между еще не остывшими породами $\gamma 5$ и $\gamma 6$ (рис. 1), что и привело к медленному остыванию сравнительно мелких магматических тел этих фаз. Однако они могли формировать и самостоятельный, третий этап, что согласуется с результатами изучения Sm-Nd изотопной системы пород массива Раумид (Волков и др., 2016, рис. 12в), которые указывают на трехэтапную эволюцию состава источника.

Тепловое воздействие последовательно внедряющихся расплавов на породы предыдущих фаз внедрения прослеживается в закономерном пространственном распределении значений T_q . Почти все изученные образцы были отобраны в интервале высот 3600–4200 м (за исключением обр. 956-1 ($\gamma 4$), высота отбора 4700 м) и формируют единый тренд уменьшения T_q с возрастанием высоты отбора (рис. 13). Можно предположить, что возникновение подобного тренда связано с многократным прогревом и что наблюдаемые значения T_q – результат согласованного остывания центральной части массива. Это наблюдение снимает вопрос о влиянии локального положения отдельных образцов на оценку T_q . Направленность тренда показывает, что на данном гипсометрическом уровне верхние зоны массива

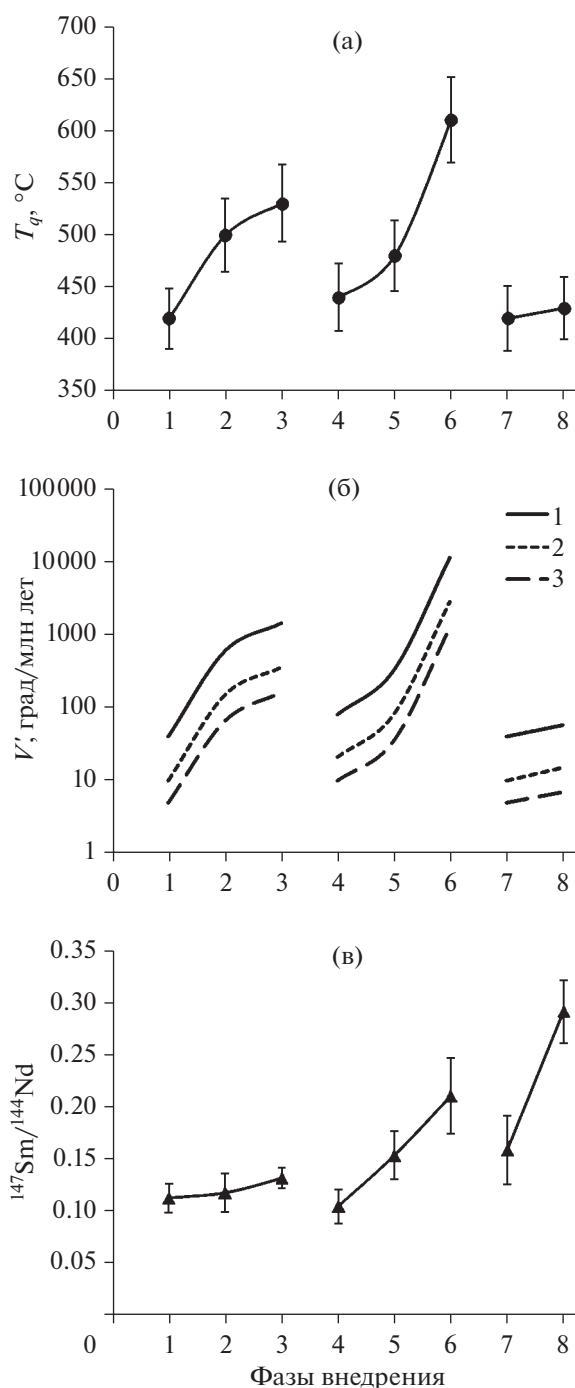


Рис. 12. Температура закрытия изотопной системы кислорода кварца T_q (а) и кажущаяся скорость остывания V' (б) гранитов разных фаз внедрения массива Раумид. (б): 1–3 – расчет для радиусов кристаллов кварца 1, 2 и 3 мм соответственно; (в) – приведено изменение изотопного отношения $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ в образцах тех же фаз внедрения, по (Волков и др., 2016).

остывали медленнее, чем нижние, возможно, за счет конвективного переноса тепла, направленного снизу вверх. Из тренда существенно выбивается точка, соответствующая образцу $\gamma 6$ фазы

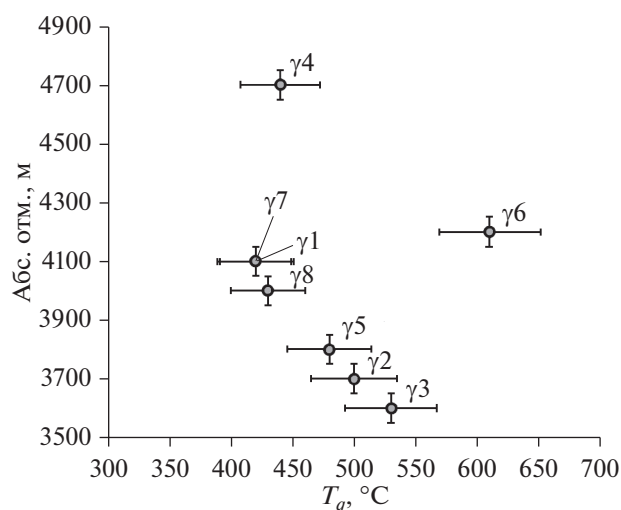


Рис. 13. Температура закрытия изотопной системы кислорода кварца и абсолютная отметка высоты отбора образцов гранитов массива Раумид.

внедрения, для которого характерна максимальная $T_q = 610^\circ\text{C}$. Возможно, что породы данной фазы практически не испытали прогрева при внедрении последних двух фаз, и тогда T_q может реально отражать скорость остывания массива после внедрения γ_6 . По нашим оценкам, она составляет 1250–11200 град./млн лет (табл. 6), что приблизительно соответствует длительности остывания массива Раумид в несколько десятков–первых сотен тысяч лет.

Автометаморфизм пород массива Раумид

Автометаморфизм пород массива Раумид проявлен в снижении величины $\delta^{18}\text{O}$ измененных минералов ($Kfs-2$, $Pl-2$) относительно визуально неизменных разностей Kfs и Pl , причем этот процесс воспроизводится для пород всех восьми фаз внедрения (табл. 5). Та же тенденция сохраняется при переходе от биотита к хлориту: $\delta^{18}\text{O}(Bt) > \delta^{18}\text{O}(Chl-Bt) > \delta^{18}\text{O}(Chl)$. Поскольку породы массива Раумид мы рассматриваем как закрытую систему, изотопный обмен с внешним флюидом, который обычно привлекается для объяснения пониженных значений $\delta^{18}\text{O}$ в минералах гранитов, исключен. Следовательно, важно понять, в пользу какой минеральной фазы перераспределяется изотоп ^{18}O , покидая измененные полевые шпаты. Наиболее реальным кандидатом на эту роль является биотит, который показывает дискордантность температуры закрытия по отношению к кварцу. Эта дискордантность проявлена в зернах биотита, не имеющих визуальных признаков изменений, откуда следует, что процесс автометаморфизма в гранитах массива Раумид частично или полностью протекал параллельно с

ретроградным диффузионным обменом между биотитом и полевыми шпатами, т.е. в температурном интервале между T_q и T_b . Поскольку нами предполагается автометаморфическое происхождение мусковита (рис. 23) в гранитах массива Раумид, минеральная пара $Pl-Ms$ может дать дополнительную оценку температуры автометаморфизма для γ_5 и γ_8 (250°C для γ_5 и 400°C для γ_8 , расчет по уравнению $Ab-Ms$, Chacko et al., 2001). Однако не стоит исключать и более высокую температуру данного процесса.

В процессах автометаморфизма происходит согласованное изменение изотопных систем нескольких минералов. Например, было показано, что формирование альбита и хлоритизация биотита при автометаморфизме гранитов массива Шварцвальд были связаны единым процессом катионного и изотопного обмена, протекающего по механизму растворения–кристаллизации (O'Neil, Taylor, 1967; Fiebig, Hoefs, 2002). Следуя этим представлениям, мы описали перераспределение изотопов кислорода между минералами на стадии автометаморфизма гранитов массива Раумид (рис. 14), используя модель растворения–кристаллизации минералов в закрытой относительно флюида системе (Dubinina, Lakshtanov, 1997). Для расчета мы приняли, что в процессе автометаморфизма происходит замещение Pl эпидотом и Kfs каолинитом в домене породы, который вместе с постоянным количеством флюида составляет закрытую систему. В расчетах принималось, что до начала перекристаллизации флюид находится в изотопном равновесии с исходным неизмененным минералом (Pl или Kfs), т.е. масса породы доминировала над массой флюида. Далее происходило частичное растворение исходного минерала, имеющего постоянный изотопный состав кислорода (9.0‰ для Pl и 8.4‰ для Kfs , табл. 5) и кристаллизация новых минералов (Ep и Kln) в равновесии с водным раствором при выбранной температуре. Расчет проведен для двух значений температуры (250 и 400°C) с использованием согласованных уравнений из (Vho et al., 2019) для изотопного фракционирования кислорода в системах Ep –вода и Kln –вода. Значения величины $\delta^{18}\text{O}$ измененных минералов ($Pl-2$ и $Kfs-2$) являются взвешенной суммой исходного и новообразованного минералов:

$$Pl-2 = Epf + Pl(1 - f) \text{ и } Kfs-2 = Klnf + Kfs(1 - f),$$

где f – степень протекания процесса перекристаллизации плагиоклаза и полевого шпата ($0 \leq f \leq 1$). В конце перекристаллизации $f = 1$, т.е. весь Pl замещен эпидотом или весь Kfs замещен каолинитом. Кроме оценки значений $\delta^{18}\text{O}$ для $Pl-2$ и $Kfs-2$, проводился расчет $\delta^{18}\text{O}(Bt)$, исходя из условия его изотопного равновесия с флюидом. Это условие допустимо при крайне низком содержании Bt в

породе, когда его влиянием на величину $\delta^{18}\text{O}$ флюида можно пренебречь.

Проведенный расчет перераспределения изотопа ^{18}O между всеми минералами, затронутыми автометаморфизмом гранитов, показывает, что наблюдаемые величины $\delta^{18}\text{O}$ в *Pl*-2, *Kfs*-2 и *Bt* могли быть сформированы при растворении—кристаллизации в закрытой системе. Наблюдаемые изотопные сдвиги в измененных минералах в диапазоне 250–400°C можно получить при массовых отношениях вода/порода(минерал) (*W/M*) от 0.3 до 0.05 (рис. 14). При более высоких температурах количество флюида могло быть выше (*W/M* = 0.8 при 500°C). Однако даже такие количества водного флюида не требуют его поступления извне и могут быть обеспечены флюидным потоком, покидающим гранитный pluton по мере его кристаллизации и остывания, исключительно за счет фильтрации флюида из внутренних зон массива к внешним. При этом в локальных доменах породы соотношение *W/R* может значительно повышаться, приводя к формированию метасоматизированных зон и изменению ее текстуры (Bartley et al., 2020). Расчеты, проведенные по линейной модели для остывающих гранитов, расплав которых изначально содержал 3.5% воды, показали, что эффективное отношение *W/R* в апикальной части массива может достигать 0.6 (Дубинина и др., 2010). Согласно эмпирическим оценкам по содержанию SiO_2 (Yang et al., 2021), содержание воды в исходном расплаве гранитов массива Раумид могло составлять 4.1–4.9 мас. %, т.е. эффективное отношение *W/R* при остывании гранитов массива вполне могло достигать 0.70–0.85.

Схема формирования массива Раумид

Приведенные данные позволяют предложить непротиворечивую схему поэтапного развития событий, которые привели к формированию гранитного массива Раумид (рис. 15). К первому этапу относится внедрение гранитов γ_1 – γ_3 фаз, ко второму — всех остальных, хотя можно полагать, что граниты γ_7 и γ_8 представляют отдельный, третий этап (Волков и др., 2016). Судя по близким изотопным (ϵ_{Nd} , $\delta^{18}\text{O}$) и геохимическим параметрам, источником расплавов всех фаз внедрения являлась примерно одна и та же зона утолщенной континентальной коры, сложенная *Bt*-содержащими метаморфическими породами. Магматическая камера, где протекала кристаллизационная дифференциация кислых расплавов, могла находиться на глубине 10–20 км. Основной этап ее разгрузки (γ_1 – γ_3) произошел после кристаллизации 20–40% расплава, после чего камера частично заполнилась новой порцией расплавов, поступивших из того же источника. Далее процесс кри-

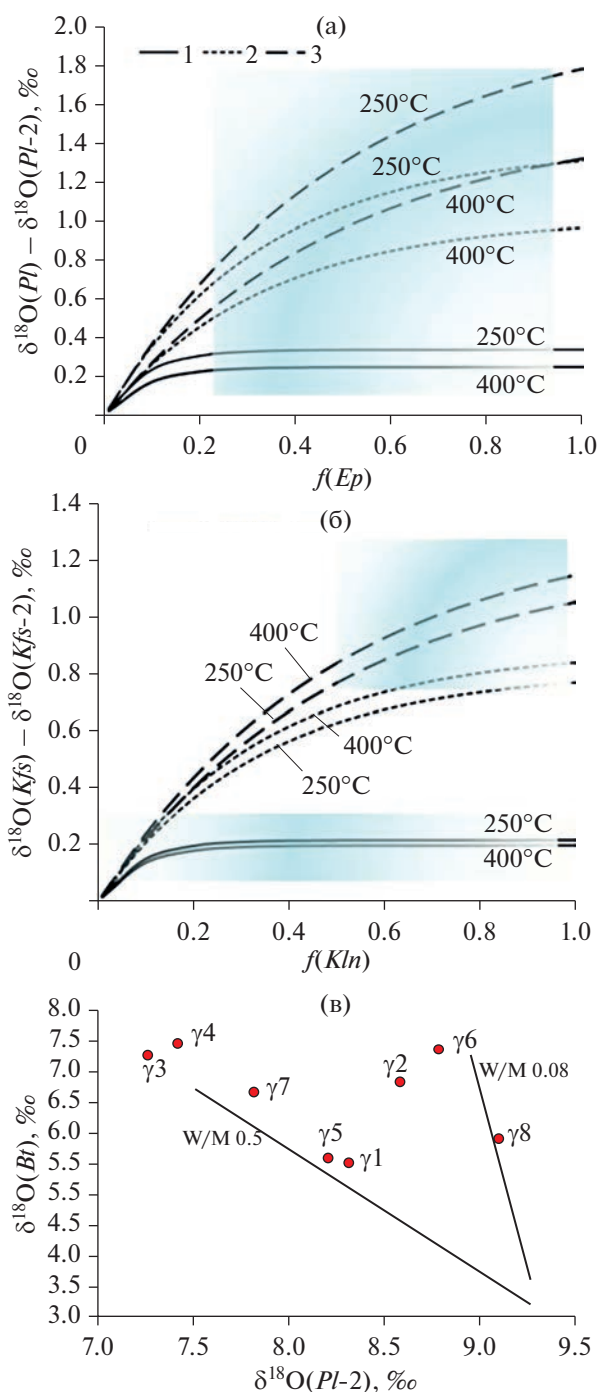


Рис. 14. Расчет изотопного сдвига кислорода между неизмененными и измененными разностями плагиоклаза (а) и калиевого полевого шпата (б) в зависимости от прогресса их перекристаллизации с формированием эпидота и каолинита ($f(Ep)$ и $f(Kln)$ соответственно). На рис. (а, б) — расчетные линии получены для температур 250 и 400°C, варианты расчета 1, 2 и 3 соответствуют соотношению *W/M*: 0.05, 0.2 и 0.3 соответственно. Залитые поля — наблюдаемые изотопные сдвиги в гранитах массива Раумид. На рис. (в) — расчет изменения величины $\delta^{18}\text{O}(Bt)$ по мере изменения величины измеренного $\delta^{18}\text{O}(Pl-2)$ плагиоклаза в ходе его автометаморфической перекристаллизации при 250°C, расчетные линии соответствуют значениям отношения *W/M* 0.5 и 0.08.

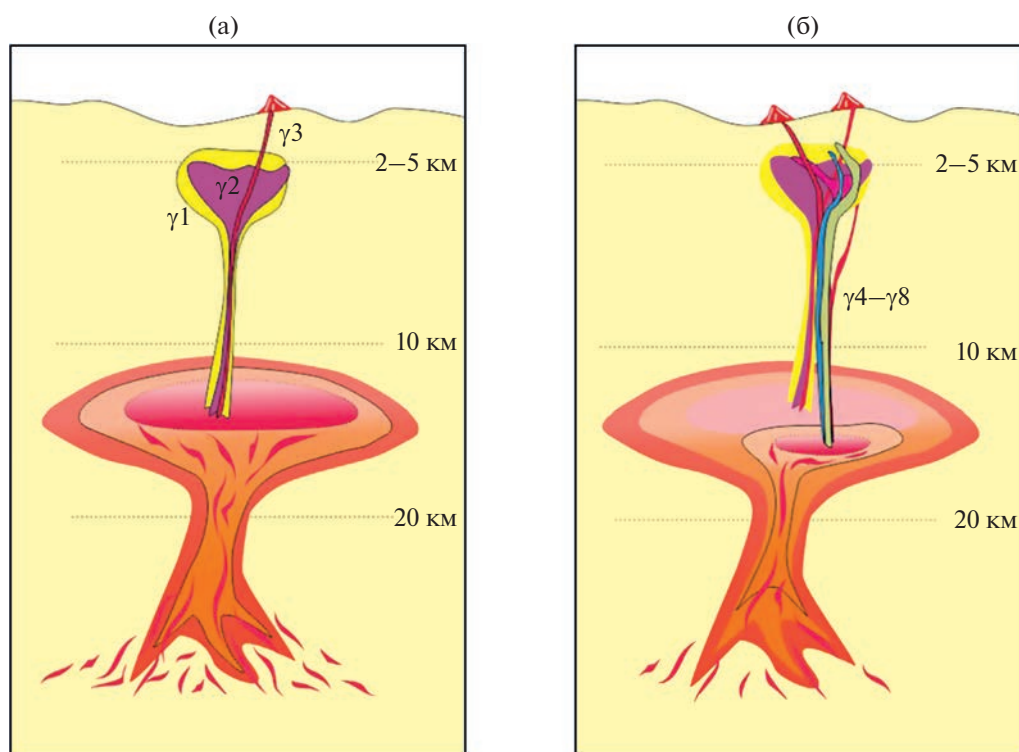


Рис. 15. Схема формирования массива Раумид. Пояснения см. в тексте.

сталлизионной дифференциации повторился и дошел до ее более высоких степеней (60–85%), после чего имел место второй, и, возможно, третий этапы разгрузки магматической камеры. Опубликованные данные изучения Sm-Nd системы гранитов массива Раумид согласуются с приведенной схемой, и показывают, что на каждом этапе поступления расплавов из источника повышалось изотопное Sm/Nd отношение (Волков и др., 2016), т.е. в зоне частичного плавления происходило своеобразное истощение источника в отношении легких РЗЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотопная геохимия кислорода позволяет решать вопросы, связанные с условиями кристаллизации расплавов, динамикой остывания пород и автотематоморфизмом, т.е. основными факторами формирования гранитного тела. Однако величина $\delta^{18}\text{O}$ не является индикатором геодинамических обстановок формирования гранитов, и в случае гранитов А-типа она, прежде всего, отражает разнообразие протолитов кислых расплавов.

Мы показали, что плутон Раумид может быть отнесен к разряду объектов, становление которых проходит в условиях закрытой системы — без ощутимого привноса постороннего вещества и участия внешнего флюида. Происхождение расплавов массива Раумид можно связать с процес-

сами корового анатексиса, несмотря на то, что его массовое проявление в регионе началось примерно через 15–17 млн лет после формирования плутона (Charman et al., 2018). По изотопным и геохимическим данным, дифференциация кислых расплавов, формировавших массив Раумид, происходила при 750–800°C и 4.5–7.8 кбар, т.е. в условиях средней коры, хотя становление самого плутона протекало на существенно меньших глубинах ($P \approx 2$ кбар).

На примере массива Раумид рассмотрены вопросы, важные при изучении других гранитных тел. Например, несмотря на то, что для полифазных массивов кажущиеся скорости остывания пород не имеют отношения к реальным скоростям остывания, они могут отражать динамику поступления магматического материала в зону становления интрузива. Детальное изучение как неизменных, так и измененных разностей Pl , Kfs и Bt позволяет получить представление об условиях ретроградного изотопного обмена и автотематоморфической перекристаллизации минералов. В случае гранитов массива Раумид оба процесса перекрывались во времени, вероятно, это может быть справедливо и для других гранитов. Соотношение флюид/порода при автотематоморфизме может быть небольшим, что не требует привлечения внешнего источника флюидной фазы.

Сравнение изотопно-геохимических характеристик измененных и неизмененных разностей минералов гранитов показывает, что отсутствие признаков изменений (визуальных, либо определяемых инструментальными методами) в минералах гранитов *не гарантирует* правильности получаемых оценок температуры, поскольку все минералы гранитов активно участвуют в процессах постмагматического изотопного обмена. Этот вывод важен и для геохронологических исследований, где сохранность изотопной системы минерала имеет критическое значение.

Благодарности. Настоящая работа состоялась благодаря усилиям самоотверженного исследователя массива Раумид Валентина Николаевича Волкова — автора коллекции образцов, изученных нами. Он провел крайне трудоемкую работу по отбору минералов и активно участвовал в обсуждении всех новых результатов по мере их появления. Авторы глубоко признательны рецензентам, в частности Н.Н. Круку, замечания которого были крайне полезны и конструктивны.

Источники финансирования. Работа проведена в рамках Государственного задания ФГБУН ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Волков В.Н. Генезис вертикальной зональности Раумидского гранитного Плутона (Южный Памир) // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1990. № 6. С. 52—63.
- Волков В.Н., Негрей Е.В. Строение плутона Раумид и проблема становления гранитных интрузивов // Сов. геология. 1974. № 3. С. 46—59.
- Волков В.Н., Шатагин К.Н., Крамчанинов А.Ю. О роли процессов контаминации и гибридизма при формировании гранитов многофазного раумидского массива (Памир) по данным изотопного Sm-Nd исследования // Докл. АН. 2016. Т. 470. № 3. С. 331—334.
- Гребенников А.В. Гранитоиды А-типа: проблемы диагностики, формирования и систематики // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 9. С. 1356—1373.
- Дубинина Е.О., Носова А.А., Авдеенко А.С. и др. Изотопная (Sr, Nd, O) систематика высоко-Sr-Ва гранитоидов позднемiocеновых интрузивов района Кавказских Минеральных Вод // Петрология. 2010. Т. 18. № 3. С. 227—256.
- Дубинина Е.О., Андреева О.А., Авдеенко А.С. и др. Фракционирование изотопов кислорода в системе фенокрист—расплав: оценка равновесий в щелочных лавах вулкана Чанбайшань (Северо-Восточный Китай) // Петрология. 2020. Т. 28. № 5. С. 545—560.
- Костицын Ю.А., Волков В.Н. Неоднородность первичного изотопного состава стронция и петрогенезис гранитов Раумидского массива (Южный Памир) // Геохимия. 1989. № 6. С. 853—864.
- Костицын Ю.А., Волков В.Н., Журавлев Д.З. Редкие элементы и эволюция гранитного расплава (на примере Раумидского массива, Ю. Памир) // Геохимия. 2007а. № 10. С. 1057—1069.
- Костицын Ю.А., Белоусова Е.А., Волков В.Н. и др. Сравнительные исследования изотопного и элементного состава цирконов и материнских гранитов Раумидского массива // Материалы XVIII симпозиума по геохимии изотопов им. А.П. Виноградова, Москва, 14—16 ноября 2007 г. М.: ГЕОХИ РАН, 2007б. С. 51—52.
- Шатагин К.Н., Волков В.Н. Особенности Rb-Sr изотопной системы гранитов: результаты сравнительного изучения свежей и измененной разности плагиоклаза из лейкогранитов Раумидского массива (Памир) // Докл. АН. 2020 Т. 493. № 2 С. 41—44.
- Anderson J.L. Status of thermobarometry in granitic batholiths // Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinburgh. 1996. V. 87. № 1—2. P. 125—138.
- Bachmann O., Bergantz G.W. On the origin of crystal-poor rhyolites: extracted from batholithic crystal mushes // J. Petrol. 2004. V. 45. № 8. P. 1565—1582.
- Bartley J.M., Glazner A.F., Stearns M.A. et al. The granite aqueduct and autometamorphism of plutons // Geosciences. 2020. V. 10. Iss. 4. P. 136.
- Boehnke P., Watson E.B., Trail D. et al. Zircon saturation revisited // Chem. Geol. 2013. V. 351. P. 324—334
- Bonin B. Ultrametamorphism and crustal anatexis // Geology. 2007. V. II. 7 p.
- Brown M. Granite: from genesis to emplacement // Geol. Soc. Amer. Bull. 2013. V. 125. P. 1079—1113.
- Bucholz C.E., Jagoutz O., VanTongeren J.A. et al. Oxygen isotope trajectories of crystallizing melts: Insights from modeling and the plutonic record // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 207. P. 154—184.
- Castillo P.R. Adakite petrogenesis // Lithos. 2012. V. 134—135. P. 304—316.
- Chacko T., Cole D.R., Horita J. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geological systems // Stable isotope geochemistry. Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 43. P. 1—81.
- Chapman J.B., Scoggin S.H., Kapp P. et al. Mesozoic to Cenozoic magmatic history of the Pamir // Earth Planet. Sci. Lett. 2018. V. 482. P. 181—192.
- Collins W.J., Beams D.S., Whitea J.R. et al. Nature and origin of A-type granites with particular reference to south-eastern Australia // Contrib. Mineral. Petrol. 1982. V. 80. P. 189—200.
- Creaser R.A., Price R.C., Wormald R.J. A-type granites revisited: assessment of a residual-source model // Geology. 1991. V. 19. P. 163—166.
- Dennis P.F. Oxygen self-diffusion in quartz under hydrothermal conditions // J. Geoph. Res. 1984a. V. 89. P. 4047—4057.
- Dennis P.F. Oxygen self-diffusion in quartz // Prog. Exp. Petrol. NERC Publ. D. 1984b. V. 25. P. 260—265.
- Dodson M.I. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems // Contrib. Mineral. Petrol. 1973. V. 40. P. 259—274.
- Dong Q., Du Y., Pang Z. et al. Composition of biotite within the Wushan granodiorite, Jiangxi Province, China: petrogenetic and metallogenetic implications // Earth Sci. Res. J. 2014. V. 18. № 1. P. 39—44.
- Dubinina E.O., Lakshatnov L.Z. A kinetic model of isotopic exchange in dissolution-precipitation processes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 2265—2273.
- Dubinina E.O., Aranovich L.Y., van Reenen D.D. et al. Involvement of fluids in the metamorphic processes within different zones of the Southern Marginal Zone of the Limpopo complex, South Africa: an oxygen isotope perspective // Precamb. Res. 2015. V. 256. P. 48—61.
- Ducea M.N., Seclaman A.C., Murray K.E. et al. Mantle drip magmatism beneath the Altiplano-Puna plateau, central Andes // Geology. 2013. V. 41. № 8. P. 915—918.

- Eby N. Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications // *Geology*. 1992. № 1. P. 641–644.
- Farquhar J., Chacko T., Frost B.R. Strategies for high-temperature oxygen isotope thermometry: a worked example from the Laramie Anorthosite Complex, Wyoming, USA // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 117. P. 407–422.
- Fiebig J., Hoefs J. Hydrothermal alteration of biotite and plagioclase as inferred from intragranular oxygen isotope- and cation-distribution patterns // *Eur. J. Mineral.* 2002. V. 14. P. 49–60.
- Frost C.D., Frost B.R. Reduced rapakivi-type granites: the tholeiite connection // *Geology*. 1997. V. 25. P. 647–650.
- Frost C.D., Frost B.R. On ferroan (A-type) granitoids: their compositional Variability and Modes of Origin // *J. Petrol.* 2011. V. 52. № 1. P. 39–53.
- Frost B.R., Arculus R.J., Barnes C.G. et al. A geochemical classification of granitic rocks // *J. Petrol.* 2001. V. 42. № 11. P. 2033–2048.
- Frost C., Frost B., Bell J. et al. The relationship between A-type granites and residual magmas from anorthosite: evidence from the northern Sherman batholith, Laramie Mountains, Wyoming, USA // *Precamb. Res.* 2002. V. 119. P. 45–71.
- Gao P., Zhao Z.-F., Zheng Y.-F. Petrogenesis of Triassic granites from the Nanling Range in South China: implications for geochemical diversity in granites // *Lithos.* 2014. V. 210–211. P. 40–56.
- Gao P., Zheng Y.-F., Zhao Z.-F. Experimental melts from crustal rocks: a lithochemical constraint on granite petrogenesis // *Lithos.* 2016. V. 266. P. 133–157.
- Giletti B.J. Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1986. V. 77. P. 218–228.
- Harris C., Faure K., Diamond R.E. et al. Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of S- and I-type granitoids: the Cape Granite suite, South Africa // *Chem. Geol.* 1997. V. 143. P. 95–114.
- Henry D.J., Guidicci C.V., Thomson J.A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // *Amer. Mineral.* 2005. V. 90. P. 316–328.
- Holtz F., Becker A., Freise M. et al. The water-undersaturated and dry *Qz-Ab-Or* system revisited. Experimental results at very low water activities and geological implications // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 141. P. 347–357.
- Jenkin G.R.T., Farrow C.M., Fallick A.E. et al. Oxygen isotope exchange and closure temperatures in cooling rocks // *J. Metamorph. Petrol.* 1994. V. 12. P. 221–215.
- King E.M., Valley J.W., Stockli D.F. et al. Oxygen isotope trends of granitic magmatism in the Great Basin: location of the Precambrian craton boundary as reflected in zircons // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 2004. V. 116. № 3–4. P. 451–462.
- Kohn M.J. Why most “dry” rocks should cool “wet” // *Amer. Mineral.* 1999. V. 84. P. 570–580.
- Kohn M.J., Valley J.W. Obtaining equilibrium oxygen isotope fractionations from rocks: theory and examples // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 132. P. 209–224.
- Lee C.-T. A., Morton D.M. High silica granites: Terminal porosity and crystal settling in shallow magma chambers // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 409. P. 23–31.
- Long X., Wilde S.A., Wang Q. et al. Partial melting of thickened continental crust in central Tibet: evidence from geochemistry and geochronology of Eocene adakitic rhyolites in the northern Qiangtang Terrane // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 414. P. 30–44.
- Luth W. C., Jahns R. H., Tuttle O. F. The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars // *J. Geophys. Res.* 1964. V. 69. Iss. 4. P. 759–773.
- Mohammadi N., Lentz D., McFarlane C. et al. Biotite composition as a tool for exploration: an example from Sn-W-Mo-bearing Mount Douglas Granite, New Brunswick, Canada // *Lithos.* 2021. V. 382–383. P. 105926.
- Moyen J.-F. High Sr/Y and La/Yb ratios: the meaning of the “adakitic signature” // *Lithos.* 2009. V. 112. P. 556–574.
- Nachit H., Ibhi A., Abia E. H. et al. Discrimination between primary magmatic biotites, reequilibrated biotites and neoformed biotites // *C. R. Geosci.* 2005. V. 337. № 16. P. 1415–1420.
- O’Neil J. R., Chappell B. W. Oxygen and hydrogen isotope relations in the Berriedale Batholith // *J. Geol. Soc.* 1977. V. 133. P. 559–71.
- O’Neil J.R., Taylor H.P.J. The oxygen isotope and cation exchange // *Amer. Mineral.* 1967. V. 52. P. 1414–1437.
- Ou Q., Wang Q., Wyman D.A. et al. Eocene adakitic porphyries in the central-northern Qiangtang Block, central Tibet: partial melting of thickened lower crust and implications for initial surface uplifting of the plateau // *J. Geophys. Res., Solid Earth.* 2017. V. 122. P. 1025–1053.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.J. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // *J. Petrol.* 1984. V. 25. P. 956–983.
- Savko K.A., Samsonov A.V., Kholina N.V. et al. 2.6 Ga high-Si rhyolites and granites in the Kursk Domain, Eastern Sarmatia: petrology and application for the Archaeozoic palaeocontinental correlations // *Precamb. Res.* 2019. V. 322. P. 170–192.
- Sharp Z.D. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios in silicates and oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 1353–1357.
- Shabbani A.T., Lalonde A. Composition of biotite from granitic rocks of the Canadian Appalachian: a potential tectonomagmatic indicator? // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. № 6. P. 1381–1396.
- Siegel K., Williams-Jones A.E., Stevenson R. A Nd- and O-isotope study of the REE-rich peralkaline Strange Lake granite: implications for Mesoproterozoic A-type magmatism in the Core Zone (NE-Canada) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2017. V. 172. P. 54.
- Simon L., Lécuyer C. Continental recycling: the oxygen isotope point of view // *Geochim. Geophys. Geosyst.* 2005. V. 6. № 8. P. 1–10.
- Steinitz A., Katzir Y., Valley J.W. et al. The origin, cooling and alteration of A-type granites in southern Israel (northernmost Arabian–Nubian shield): a multi-mineral oxygen isotope study // *Geol. Mag.* 2009. V. 146. № 2. P. 276–290.
- Sylvester P.J. Post-collisional alkaline granites // *J. Geol.* 1989. V. 97. P. 261–280.
- Trumbull R.B., Harris C., Frindt S. et al. Oxygen and neodymium isotope evidence for source diversity in Cretaceous anorogenic granites from Namibia and implications for A-type granite genesis // *Lithos.* 2004. V. 73. P. 21–40.
- Uchida E., Endo S., Makino M. Relationship between solidification depth of granitic rocks and formation of hydrothermal Ore Deposits // *Resour. Geol.* 2007. V. 57. P. 47–56.
- Valley J.W. Stable isotope thermometry at high temperatures // *Stable Isotope Geochemistry. Rev. Mineral. Geochem.* 2001. V. 43. P. 365–414.
- Valley J.W., Kitchen N., Kohn M.J. et al. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: Strategies for high preci-

- sion and accuracy with laser heating // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 5223–5231.
- Vho A., Lanari P., Rubatto D. An internally-consistent database for oxygen isotope fractionation between minerals // *J. Petrol.* 2020.
<https://doi.org/10.1093/petrology/egaa001>
- Wang J., Dan W., Wang Q. et al. High-Mg# adakitic rocks formed by lower-crustal magma differentiation: mineralogical and geochemical evidence from garnet-bearing diorite porphyries in Central Tibet // *J. Petrol.* 2021. V. 62. Iss. 4. <https://doi.org/10.1093/petrology/egaa099>
- Wang Q., Wyman D.A., Xu J. et al. Eocene melting of subducting continental crust and early uplifting of central Tibet: evidence from central-western Qiangtang high-K calc-alkaline andesites, dacites and rhyolites // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 272. P. 158–171.
- Watson E.B., Harrison M. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1983. V. 64. P. 295–304.
- Wei C.S., Zheng Y.F., Zhao Z.F. Hydrogen and oxygen isotope geochemistry of A-type granites in the continental margins of eastern China // *Tectonophysics*. 2000. V. 328. P. 205–227.
- Wei C.S., Zheng Y.F., Zhao Z.F. et al. Oxygen and neodymium isotope evidence for recycling of juvenile crust in north-east China // *Geology*. 2002. V. 30 Iss. 4. P. 375–378.
- Weinberg R. F., Hasalova P. Water-fluxed melting of the continental crust: a review // *Lithos*. 2015. V. 212–215. P. 158–188.
- Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. A-type granites: geochemical characteristics discrimination and petrogenesis // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1987. V. 95. P. 407–419.
- Whalen J.B., Jenner G.A., Longstaffe F.J. et al. Geochemical and isotopic (O, Nd, Pb and Sr) constraints on A-type granite petrogenesis based on the Topsails igneous suite, Newfoundland Appalachians // *J. Petrol.* 1996. V. 37. Iss. 6. P. 1463–1489.
- Wu F.Y., Jahn B.M., Wilde S.A. et al. Highly fractionated I-type granites in NE China (II): isotopic geochemistry and implications for crustal growth in the Phanerozoic // *Lithos*. 2003. V. 67. № 3–4. P. 191–204.
- Wu F.Y., Liu X.C., Ji W.Q. et al. Highly fractionated granites: recognition and research // *Sci. China: Earth Sci.* 2017. V. 60. № 7. P. 1201–1219.
- Yang X.M., Lentz D.R., Chi G. Ferric-ferrous iron oxide ratios: effect on crystallization pressure of granites estimated by *Qtz*-geobarometry // *Lithos*. 2021. V. 380–381. P. 105920.
- Yang W.B., Niu H.C., Hollings P. et al. The role of recycled oceanic crust in the generation of alkaline A-type granites // *J. Geophys. Res. Solid Earth*. 2017. V. 122. Iss. 12. P. 9775–9783.
- Zhang B., Chen C., Gong X. et al. The Kamusite A₂-type granites in the Karamaili tectonic belt, Xinjiang (NW China): tracing staged postcollisional delamination in the eastern Junggar // *Geol. Mag.* 2020.
<https://doi.org/10.1017/S0016756820000813>
- Zhang X.H., Yuan L.L., Xue F.H. et al. Early permian A-type granites from central Inner Mongolia, North China: magmatic tracer of post collisional tectonics and oceanic crustal recycling // *Gondwana Res.* 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.02.011>
- Zhao Z.F., Zheng Y.F. Calculation of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks // *Chem. Geol.* 2003. V. 193. P. 59–80.

High Fractionated Granites of the Raumid Massif (S. Pamir): O-Isotope and Geochemical Study

E. O. Dubinina¹, A. S. Avdeenko¹, **V. N. Volkov¹**, S. A. Kossova¹, and E. V. Kovalchuck¹

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

The processes of crystallization differentiation, retrograde isotopic exchange, and autometamorphism are considered using the “natural laboratory” – Eocene granites of the Raumid massif, which has eight intrusion phases. The work is based on a comprehensive (oxygen isotope, petrographic, geochemical) study of representative samples of each of the intrusion phases of the massif. Isotopic and geochemical studies of rock-forming minerals (*Qz*, *Pl*, *Kfs*, *Bt*), as well as their altered varieties, have been carried out. The geochemical features of the Raumid’s granites are correspond to both A-type granites and highly fractionated I-type granites. We show that the rocks of the Raumid massif are not the geochemical analog of the Qiangtang Eocene granitoids of the Central Tibet and the Vanj complex, as previously assumed (Chapman et al., 2018). The differentiation conditions for acidic melts that formed the Raumid pluton ($T = 750–800^{\circ}\text{C}$, $P = 4.5–7.8$ kbar with predominant *Pl* crystallization) were estimated. The intrusion of melts into the hypabyssal zone proceeded at least in two stages: early ($\gamma_1–\gamma_3$) and late ($\gamma_4–\gamma_8$), although it is possible that the rocks of the γ_7 and γ_8 phases belonged to a separate stage. The closing temperature of the oxygen isotopic system of quartz (T_q) varies from 420 to 610°C, which indicates a wide range of cooling rates for these rocks. The effect of the multiphase nature of melt intrusion on the T_q and apparent cooling rates is considered. The study of altered and unaltered minerals makes it possible to establish that autometamorphism partially overlapped with the retrograde oxygen isotope exchange in the cooling rock. The modelling of the $\delta^{18}\text{O}$ values of feldspars during autometamorphism in a system closed with respect to fluid show that the *Pl*/saussuritization and *Kfs*/kaolinitization proceeded at a limited fluid/mineral ratio ($W/M = 0.3–0.05$), which could be provided by aqueous fluid separated during the Raumid pluton cooling.

Keywords: Raumid massif, oxygen isotopes, $\delta^{18}\text{O}$, isotope thermometry, retrograde isotope exchange, granites, differentiation, rock cooling, diffusion, authometamorphism

УДК 550.42

ВОЗРАСТНЫЕ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Ta-Nb-W-Sn МИНЕРАЛИЗАЦИИ, СВЯЗАННОЙ С РЕДКОМЕТАЛЬНЫМИ ГРАНИТАМИ (ХАНГИЛАЙСКИЙ РУДНЫЙ УЗЕЛ, ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2023 г. Е. В. Баданина^а, *, Л. Ф. Сырицо^а, А. А. Иванова^б, **, Н. Г. Ризванова^б, ***

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^б Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: e.badanina@spbu.ru

**e-mail: anna_al_ivanova@mail.ru

***e-mail: rizng@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 18.11.2022 г.

На основе изотопно-геохронологического исследования массивов-месторождений Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье с различной металлогенической специализацией установлены возрастные соотношения между формированием материнского массива и кристаллизацией связанной с ним рудной минерализации. В Орловском массиве Li-F гранитов время кристаллизации колумбита-танталита (145 ± 1 млн лет) и касситерита (144.2 ± 0.3 млн лет) (U-Pb метод, ID-TIMS) сопоставимо со временем кристаллизации циркона (145 ± 1 млн лет, U-Pb метод, CA-ID-TIMS) – возрастного маркера формирования массивов, что подтверждает магматогенную природу редкометальной минерализации. В Спокойнинском массиве – “стандартный тип” редкометальных плюмазитовых гранитов – между временем формирования массива (146.9 ± 0.7 млн лет, Rb-Sr изотопная система) и кристаллизацией вольфрамита (141.8 ± 0.6 млн лет, Rb-Sr изотопная система) выявлен временной интервал в 3.8 млн лет. Возможно, этот интервал соответствует времени формирования гидротермальной системы, с которой генетически связано вольфрамовое оруденение.

Ключевые слова: редкометальные граниты, рудная минерализация, колумбит-танталит, касситерит, вольфрамит, Восточное Забайкалье, изотопно-геохронологические исследования

DOI: 10.31857/S0869590323040039, **EDN:** RBUESV

ВВЕДЕНИЕ

Расшифровка длительности формирования рудных месторождений является одной из ключевых задач при решении современных проблем рудообразования. Особый интерес представляют изотопно-геохронологические и изотопно-геохимические исследования сложных рудоносных магматогенно-гидротермальных систем (РМС), связанных с дифференцированными массивами редкометальных плюмазитовых гранитов (РПГ). Такие системы характеризуются многообразием металлогенической специализации (Li, Ta, Nb, W, Sn, Be) и генетических типов. В наиболее полном модельном варианте такой тип рудообразования соответствует РМС с закономерной пространственной локализацией оруденения относительно материнского массива: Ta, Nb, Li ($\pm$ Sn) концентрируются в пределах материнского массива $\rightarrow$ Li, W, Sn, ($\pm$ Mo, Be) в эндо-экзоконтакте (грейзены, метасоматиты) $\rightarrow$ Sn и

W ($\pm$ Mo) в кварцево-жильной формации ареала массива РПГ $\rightarrow$ Pb и Zn (сульфидное оруденение). Танталовое оруденение формируется в пределах массива в виде мелкозернистой Ta-Nb минерализации (колумбит-танталит, микролит). Как известно, уровни концентраций Ta и Nb в расплаве не достигают пределов насыщения, необходимых для кристаллизации колумбита-танталита на магматическом этапе (Чевычелов, 2013), что позволяет предполагать их кристаллизацию на позднемагматическом этапе из Al-Na-F расплава (Баданина и др., 2010) или в процессе метасоматического перераспределения (Зарайский, 2004). В пределах массивов РПГ происходит также некоторое накопление олова и вольфрама, при этом необходимого насыщения в расплаве для кристаллизации вольфрамита и касситерита на магматическом этапе здесь также не достигается (Баданина, 2008; Сырицо и др., 2018). Однако, в отличие от тантала и ниобия, для этих элементов характерны высо-

кие значения коэффициентов распределения в системе флюид–расплав (Чевычелов, 2013), что способствует их переходу во флюид и выносу во вмещающие породы, где образуется два типа концентраций: в эндо-экзоконтактовых грейзенах и метасоматитах и кварцево-жильном оруденении во вмещающих породах ареала массивов РПГ. Причины проявления пространственной зональности оруденения с различной металлогенической специализацией в ареалах массивов РПГ могут найти объяснение в закономерностях эволюции физико-химического состояния флюида насыщенного расплава в связи с изменением P - T условий, режима кислотности–щелочности и, как следствие, последовательности отделения различных летучих – комплексобразователей для переноса редких элементов. Формирование различных генетических типов оруденения при пространственной разобщенности в пределах ареалов массивов, отражающее различие в условиях кристаллизации рудной минерализации, создает предпосылки для постановки задачи выявления возрастных различий отдельных этапов формирования таких РМС. Исходя из известных генетических представлений, основанных на изучении непосредственно минералообразующих сред, образование указанных минералов отражает большой температурный интервал эволюции силикатного расплава, включая магматогенно-гидротермальный переход: от позднемагматического этапа – кристаллизация колумбита–танталита из алюмосиликатного расплава или солевой субстанции – до грейзенового процесса – кристаллизация из флюида касситерита – и собственно гидротермального процесса – кристаллизация из гидротермального раствора вольфрамита. Особый интерес представляла оценка времени кристаллизации непосредственно рудных минералов: колумбита–танталита, касситерита, вольфрамита и их соотношения со временем формирования вмещающего гранита.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОДЕЛЬНОГО ОБЪЕКТА

Попытка оценить возрастные соотношения формирования материнской породы и рудной минерализации предпринята нами на примере месторождений Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье (рис. 1), представленных спателлитами Хангилайского интрузива с различной геохимической и металлогенической специализацией: Орловский массив Li-F амазонитовых гранитов с танталовым оруденением и Спокойнинский массив альбитизированных и грейзенизированных гранитов с вольфрамовым оруденением.

Согласно U-Pb геохронологическим исследованиям циркона (SHRIMP, ВСЕГЕИ), все три массива сформировались практически одновременно:

возраст биотитовых гранитов Хангилайского массива – 140.3 ± 2.6 млн лет; протолитионитовых гранитов Орловского массива – 140.6 ± 2.9 млн лет; мусковитовых гранитов Спокойнинского массива – 141.3 ± 1.8 млн лет (Абушкевич, Сырицо, 2007). Полученные возрастные данные находятся в хорошем согласии с результатами Rb-Sr датирования пород Хангилайского интрузива, выполненных ранее Ю.А. Костицыным (Костицын и др., 2004). Согласно этим исследованиям, впервые была выявлена возрастная синхронность образования трех массивов Хангилайского рудного узла, и на этой основе высказано представление об их генетическом единстве.

Из-за приуроченности Хангилайского интрузива к зоне резкого структурного несогласия указанные спателлиты пространственно располагаются в разновозрастных толщах вмещающих пород: Спокойнинский массив – в песчано-сланцевой толще рифея, Орловский – в слабометаморфизованных алевро-песчаных отложениях девон-каменноугольного возраста, что позволяло предполагать различие в субстрате плавления и источнике вещества.

В соответствии с изотопно-геохимическими исследованиями (Dolgoplova, Seltmann, 2005; Абушкевич, Сырицо, 2007), применительно к Хангилайскому рудному узлу в качестве такого субстрата можно рассматривать вмещающие осадочно-метаморфические толщи зун-шивининской свиты, изотопные метки которых свидетельствуют о коровой природе вещества ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.06–19.07$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.51–15.60$), $\epsilon_{\text{Nd}}(140) = -8.7, -6.9$). Несоответствие значений $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ предполагаемого субстрата и трех массивов Хангилайского интрузива (табл. 1) может быть обусловлено различной степенью воздействия на расплав флюида, имеющего мантийные характеристики и являющегося производной мантийного диапира (Абушкевич, Сырицо, 2007). Важное значение для суждения об особенностях формирования Орловского спателлита имеет его пространственная приуроченность к покровам палеозойских трахириодацитов $\epsilon_{\text{Nd}}(235) = -6.7$, представляющих собой специфические “тела проплавления” вмещающих песчано-сланцевых пород (Сырицо и др., 2001; Баданина и др., 2008), а также обилие в ареале именно этого массива даек субщелочных базальтоидных пород (лампрофиры, диабазы, долериты) и штоков субщелочных габброидов возрастного интервала 320–149 млн лет, $\epsilon_{\text{Nd}}(320) = 2.9$, $\epsilon_{\text{Nd}}(149) = -0.1$. Специализация трахириодацитов по литофильным редким элементам, типичным для Li-F гранитов, – Li до 950 г/т, Rb до 2400 г/т, F до 0.18 мас. % и их обогащенность высокозарядными элементами – Zr до 90 г/т, сумма P3Э до 227 г/т, Th до 43 г/т, характерными для базальтоидных пород дайкового комплекса, позволяет предполагать вероятность

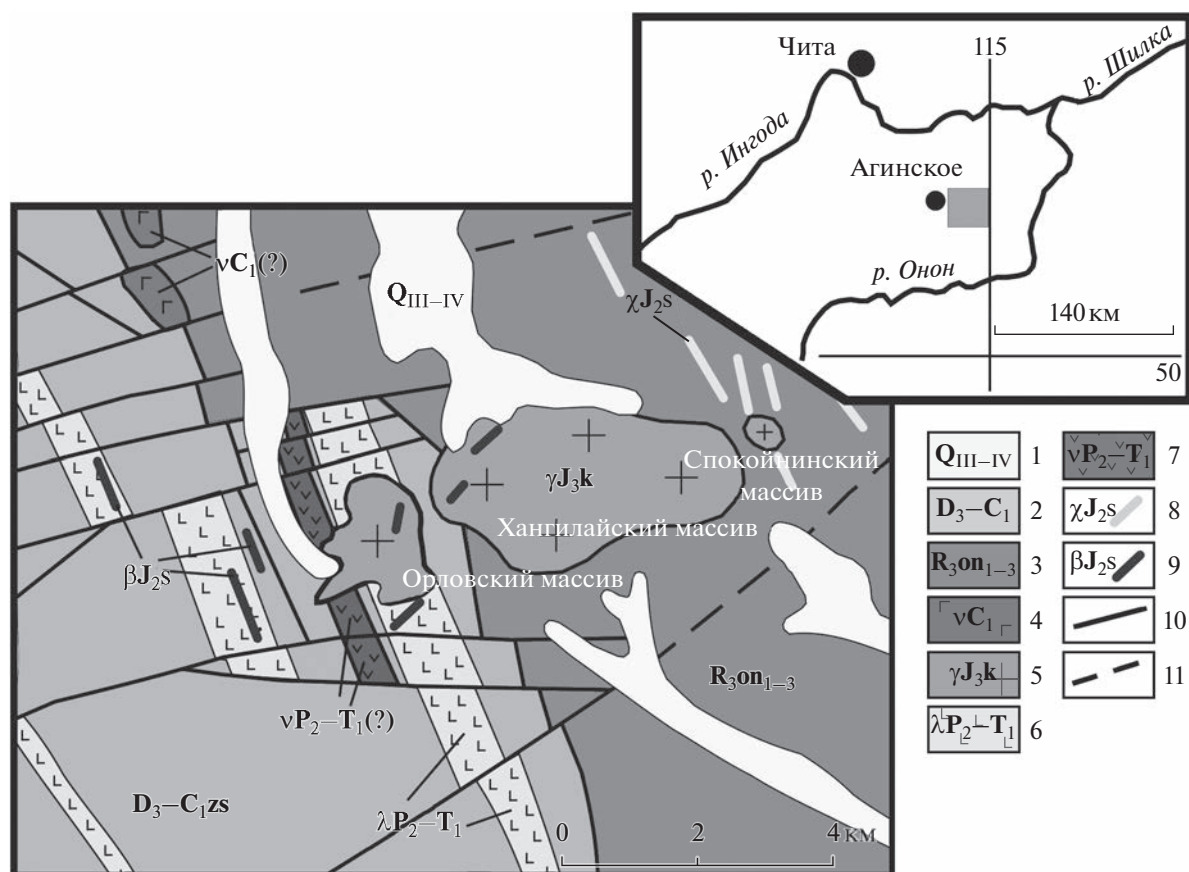


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Хангилайского рудного узла по (Абушкевич, Сырицо, 2007).

1 — четвертичные отложения; 2 — верхнедевонские—нижнекаменноугольные гравелиты, песчаники, алевролиты; 3 — верхнерифейские песчаники и алевропелиты; 4 — раннекаменноугольные (?) субщелочные габбро (штоки Инкижин); 5 — позднеюрские граниты кукульбейского комплекса (Хангилайский интрузив); 6—9 — породы дайкового комплекса: 6 — позднепермские—раннетриасовые трахидациты и трахириолиты, 7 — позднепермские—раннетриасовые (?) диабазы, 8 — среднеюрские лампрофиры (керсантиты, спессартиты), 9 — среднеюрские долериты. 10, 11 — разрывные нарушения. Дайковые тела лампрофиров и долеритов показаны вне масштаба.

смещения корового и более глубинного мантийного вещества. Близость геохимического состава (суммарное содержание РЗЭ и характер их распределения) унаследованных ядер цирконов Орловского массива и циркона трахириодацитов, сопоставимость возрастов их кристаллизации (254 ± 5 и 235 ± 2 млн лет, соответственно) допускают общность в источнике магмогенерации Li-F расплавов и риолитовых очагов.

Со времени открытия месторождений редких металлов, связанных с РПГ (60-е годы прошлого века), и по настоящее время в отечественной и зарубежной литературе этому интрузиву уделяется исключительно большое внимание, что определяется, прежде всего, приуроченностью к одному материнскому массиву биотитовых гранитов двух массивов-сателлитов, представляющих собой различные геохимические типы РПГ. Пути решения этой проблемы определялись изменением методов и подходов в изучении рудоносных гранитоидных систем: минерально-породный уровень

(Залашкова, 1969; Сырицо, 2002), экспериментальное (Чевычелов, 2013) и расчетное (Сырицо и др., 2001) моделирование, изотопно-геохимические исследования (Костицын, 2004; Dolgoplova et al., 2005; Абушкевич, Сырицо, 2007) и изучение минералообразующих сред (Баданина и др., 2010). В последние годы активно отрабатываются изотопные методики датирования непосредственно рудных минералов. Учитывая многообразие процессов рудообразования на рассматриваемых объектах, представляло интерес выявить их возрастные различия.

Внутреннее строение рудоносных массивов интрузива неоднократно рассматривалось в литературе, в том числе в указанных выше работах. Исходя из результатов этих работ, строение Орловского массива представляется следующим образом. Наиболее глубокие горизонты массива сложены двуслюдяными порфировидными гранитами с Li-сидерофиллитом и мусковитом. Выше по разрезу залегают порфиروبластовые микро-

Таблица 1. Возрастные и изотопно-геохимические характеристики рудных минералов и вмещающих их пород в месторождениях Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье

Массив, месторождение	Порода, гранит	Объект исследования	Возраст, млн лет/метод	Изотопно-геохимические параметры		Литературный источник
				$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	ϵ_{Nd}	
Хангилайский	Вмещающие толщи зун-шивининской свиты D-C ₁ (zs)	Порода		0.709485	-8.7; -6.9	Абушкевич, Сырицо, 2007
	Трахиродациты	Циркон	235 ± 2.4 (U-Pb, SHRIMP)			
		Порода		0.70465	-6.1	
	Бiotитовые	Порода	145 ± 3 (Rb-Sr)	0.7067 ± 4		Костицын и др., 2004
		Циркон			-2.6	Абушкевич, Сырицо, 2007
Орловский	Протолитионитовые		140.3 ± 2.6 (U-Pb, SHRIMP)			Оригинальные данные авторов
	Порфиروбластовые микроклин-альбитовые	Циркон	140.6 ± 2.9 (U-Pb, SHRIMP)			
		Циркон	145 ± 1 (U-Pb, ID-TIMS)			
	Амазонитовые	Порода	145.2 ± 1.8 (Rb-Sr)	0.706 ± 5		Костицын и др., 2004
		Колумбит-танталит			-1.7	Абушкевич, Сырицо, 2007
	Циннвальдит-топазовые грейзены	Касситерит	144.2 ± 0.3 (U-Pb, ID-TIMS)			Анисимова и др., 2013
Спокойнинский	Мусковитовые	Порода	146.9 ± 0.7 (Rb-Sr, породно-минеральная изохрона)	0.70658 ± 28	-3.4	Абушкевич, Сырицо, 2007
		Циркон	141.3 ± 1.8 (U-Pb, SHRIMP)			
		Мусковит	144.6 ± 1.6 (Ar-Ar)			
	Кварц-вольфрамитовые жилы, пегматоиды, грейзены	Вольфрамит	141.8 ± 0.6 (Rb-Sr)	0.710832 ± 42	-2.2 -2.3	Оригинальные данные авторов
Увальное	Кварц-вольфрамитовая жила в сланцах	Минеральная изохрона (КПШ, мусковит, флюорит)	140.1 ± 1.4 (Sm-Nd)	0.711048	-2.5	
			146.4 ± 1.47 (Rb-Sr)	0.708598 ± 35		Сырицо и др., 2018

клин-альбитовые граниты с “snow-ball” кварцем и Li-фенгит-мусковитом. Резкий контакт этих пород с нижележащими двуслюдяными гранитами, контрастное их обогащение литофильными редкими элементами, в том числе фтором и литием (Баданина и др., 2010), дают основание рассматривать эти породы в качестве самостоятельной фазы, являющейся результатом отщепления остаточного флюидонасыщенного расплава Хангилайской магматической камеры. Вышезалегающие разновидности пород, в том числе микроклин-альбитовые граниты с зеленым мусковитом и рудоносные литионит-амазонит-альбитовые граниты, представляют собой результат поздне-постмагматических преобразований расплава порфировых гранитов: проявление жидкостных силикатных несовместностей и/или послемагматического метасоматоза.

Рудная минерализация Орловского массива представлена колумбитом-танталитом, в меньшей мере микролитом, образующими тонкозернистую вкрапленность в амазонитовых гранитах апикальной части массива. Соразмерность и парагенетическая ассоциация колумбита-танталита с акцессорными минералами (циркон, монацит) послужила в свое время предпосылкой для представления о магматогенном генезисе колумбита-танталита. Для касситерита помимо вкрапленности характерны сегрегированные крупные выделения в кварцевых прожилках и в циннвальдит-топазовом грейзене. Наиболее крупные агрегаты касситерита (до 7 кг) были обнаружены в циннвальдит-топаз-амазонитовых дайках экзоконтакта массива. Вольфрамит более редок в граните, образует жильно-грейзеновое штокерное рудопроявление в северо-восточном экзоконтакте массива — Ферберитовое.

В Спокойнинском массиве основной объем рудного вещества связан с мелкозернистым вольфрамитом интенсивно альбитизированных и грейзенизированных гранитов и грейзенов, и лишь небольшая часть (4%) — с кварцевыми жилами эндоэкзоконтакта.

Представлялось интересным определить время кристаллизации главных рудных минералов обоих массивов, их соотношение с возрастом формирования вмещающей породы и в целом оценить длительность формирования рудообразующей системы. Для корректного сопоставления возрастных данных планировалось провести аналитические исследования пород и минералов на основе U-Pb изотопной системы. В отличие от Rb-Sr датирования выбор этой методики вносил ограничения на возможные погрешности, связанные с проявлением наложенных метасоматических процессов.

МЕТОДИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Выделение циркона проводилось по стандартной методике с использованием тяжелых жидкостей. К сожалению, в рудовмещающих амазонитовых гранитах циркон, необходимый для геохронологических исследований, отсутствует. В нижележащих порфировых гранитах, по которым развивается лепидолит-амазонитовый парагенезис, циркон оказался высокоурановым (до 10 мас. % UO_2) и неподходящим для датирования локальным U-Th-Pb методом (SHRIMP). В связи с этим были проведены U-Pb геохронологические исследования циркона, включающие предварительный высокотемпературный отжиг и кислотную обработку (CA-ID-TIMS).

Выбранные для U-Pb геохронологических исследований кристаллы циркона подвергались многоступенчатому удалению поверхностных загрязнений в спирте, ацетоне и 1 М HNO_3 , после каждой ступени зерна циркона (или их фрагменты) промывались особо чистой водой. Химическое разложение циркона и выделение U и Pb выполнялось по модифицированной методике Т.Е. Кроу (Krogh, 1973). Для уменьшения степени дискордантности использовалась методика химической абразии (кислотная обработка смесью 35% HF + 15% HNO_3 в пропорции 5:1 при 220°C) с предшествующим высокотемпературным отжигом в течение 48 ч при 850°C (Mattinson, 2005). Для изотопных исследований использовался трассер ^{235}U — ^{202}Pb . Холодное загрязнение не превышало 15 пг Pb и 1 пг U. Изотопные исследования были выполнены в ИГД РАН (г. Санкт-Петербург) на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON TI в статическом и динамическом (с помощью электронного умножителя) режимах. Точность определения значений U/Pb и содержаний U и Pb составила 0.5%. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программ “PbDAT” и “ISOPLOT” (Ludwig, 1991, 2003). При расчете возрастов были использованы значения констант распада урана по (Steiger, Jager, 1976). Поправки на обычный свинец введены в соответствии с эволюционной моделью Стейси—Крамперса (Stacey, Kramers, 1975).

Отобранные наиболее чистые зерна касситерита после многократной обработки в ультразвуковой ванне в H_2O тщательно растирались в ступке. Затем взятая на анализ навеска обрабатывалась смесью 6N HCl + 6N HNO_3 в течение двух часов на плитке при температуре 100°C, после трижды тщательно промывалась особо чистой водой при нагревании 100°C по 15 минут. Разложение образцов проводилось в 10N HCl в температурном интервале 230—235°C в термостате 2 суток в металлических бомбах с тефлоновыми вкладышами. Для определения содержаний свинца и урана методом изо-

Таблица 2. Места отбора проб для аналитических исследований, приведенных в настоящей статье

Массив	Порода, гранит	Объект исследования (номер пробы)	Описание	Место отбора
Орловский	Порфиробластовый микроклин-альбитовый	Циркон (О-2299)	Акцессорный циркон	Скв. 628, глубина 170–176 м
	Циннвальдит-топазовый грейзен	Касситерит (О-306)	Монофракция касситерита	Карьер, 1000 горизонт
Спокойнинский	Мусковитовый	Мусковит (С-190)	Монофракция серого мусковита	Скв. 176, глубина 348 м

топного разбавления использовался смешанный трассер $^{235}\text{U}/^{208}\text{Pb}$. Хроматографическое выделение Pb и U проводилось по методике (Manhes et al., 1978) в Вг-форме и последующим выделением U на ионообменной смоле UTEVA в нитратной форме. Лабораторное загрязнение составляло 25 пг Pb и 5 пг U. Изотопные исследования были выполнены в ИГГД РАН на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON TI в статическом режиме.

Изотопное $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование мусковита проводилось в ИГМ СО РАН (Новосибирск, аналитик Д.С. Юдин) по методике, опубликованной в работе (Травин и др., 2009). Материалом для датирования послужила монофракция серого мусковита из наименее измененных мусковитовых гранитов глубоких горизонтов Спокойнинского массива, которая выделялась по стандартной методике с использованием электромагнитной сепарации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для решения поставленной задачи, помимо ранее выполненных U-Pb геохронологических исследований циркона из пород трех массивов Хангайского интрузива (Абушкевич, Сырицо, 2007) и танталита из гранитов Орловского массива (Анисимова и др., 2013), в рамках настоящего исследования было выполнено U-Pb геохронологическое исследование циркона из рудоносных порфиробластовых гранитов и определен возраст касситерита из рудной зоны Орловского массива. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ методом был оценен возраст мусковита из гранитов Спокойнинского массива. Места отбора проб для аналитических исследований представлены в табл. 2.

U-Pb геохронологические исследования циркона из порфиробластовых гранитов были выполнены по усовершенствованной методике с предварительным высокотемпературным отжигом и кислотной обработкой (CA-ID-TIMS) (Mattinson, 2005), которая, как показано в работе (Иванова и др., 2021), может успешно применяться даже

в случае с высокоурановым метамиктизированным цирконом. Конкордантная оценка возраста циркона из порфиробластовых гранитов соответствует 145 ± 1 млн лет (СКВО = 0.76) (табл. 3, рис. 2а) и совпадает с оценкой возраста, определяемой нижним пересечением с конкордией дискордии, образуемой всеми аналитическими точками изотопного состава циркона (145 ± 1 млн лет, СКВО = 0.19).

U-Pb возраст касситерита из кварц-топазового грейзена эндоконтакта Орловского массива был определен методом изотопного разбавления (ID-TIMS) по новой методике (Ризванова, Кузнецов, 2020) и соответствует 144.2 ± 0.3 млн лет (табл. 4, рис. 2б).

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ методом ступенчатого прогрева серого мусковита из мусковитовых гранитов глубоких горизонтов Спокойнинского массива получены данные о его возрасте. Как видно из табл. 5 и рис. 3, и здесь выделяется кондиционное плато со значениями возраста 144.6 ± 2.2 млн лет при относительно ровном ступенчатом спектре. На основании этого анализа можно говорить о закрытии изотопной системы мусковита 144.6 ± 2.2 млн лет назад.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотопно-геохронологические исследования редкометалльных гранитов и рудных минералов Хангайского рудного узла приводят к выводу о необходимости отдельного обсуждения аналитических данных, полученных разными изотопными методами. Как видно из табл. 1, устанавливается четкое разграничение возрастов изучаемых пород, полученных локальным методом U-Pb датирования (SHRIMP, VCEGEI) и U-Pb (ID-TIMS), Rb-Sr и Ar-Ar методами геохронологических исследований. Между этими данными прослеживается устойчивое различие, фиксирующее стабильное омоложение (порядка 5 млн лет, по средним значениям) возрастов пород, полученных локальным U-Pb методом по циркону, в отличие от аналитических исследований, выполненных другими указанными методами. В то же время заслуживает внима-

Таблица 3. Результаты U-Pb геохронологических исследований циркона из порфировластовых микроклин-альбитовых гранитов Орловского массива (проба О-2299)

Номер п/п	Количество зерен, характеристика, размерная фракция, условия предварительной обработки	U/Pb	Изотопные отношения					Rho	Возраст, млн лет		
			$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^a$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^a$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1	35 з., прозр., коричн., 50–150 мкм, призм. и дл.-призм., ВО, кисл.обр.=2.0	41.9	1271	0.0498 ± 1	0.1056 ± 1	0.1576 ± 2	0.0230 ± 1	0.88	149 ± 1	146 ± 1	186 ± 2
2	65 з., прозр., коричн., 50–150 мкм, призм. и дл.-призм., ВО, кисл.обр.=4.0	43.3	1858	0.0490 ± 1	0.1071 ± 1	0.1539 ± 3	0.0228 ± 1	0.73	145 ± 1	145 ± 1	149 ± 3
3	15–20 з., прозр., коричн., 50–150 мкм, дл.-призм., ВО, кисл.обр.=4.0	34.0	206	0.0490 ± 1	0.1425 ± 1	0.1541 ± 5	0.0228 ± 1	0.52	146 ± 1	145 ± 1	148 ± 6

Примечание. ^a Изотопные отношения, скорректированные на бланк, фракционирование и обычный свинец; Rho – коэффициент корреляции ошибок отношений $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ – $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$; ВО – высокотемпературный отжиг циркона; кисл.обр. = 3.0 – кислотная обработка циркона с заданной экспозицией (часы). Величины ошибок (2σ) соответствуют последним значащим цифрам после запятой.

ния то обстоятельство, что аналитические исследования, выполненные методами U-Pb (ID-TIMS), Rb-Sr и Ar-Ar, дают хорошо сопоставимые результаты. Таким образом, как видно из табл. 1, выделяются два варианта возрастных интервалов формирования массивов Хангилайского интрузива. Согласно локальному методу датирования, возраст формирования соответствует для Хангилайского массива – 140.3 ± 2.6 млн лет, Орлов-

ского – $140.6 \pm \pm 2.9$ млн лет, Спокойнинского – 141.3 ± 1.8 млн лет. По данным Rb-Sr датирования возраст Хангилайского массива – 145 ± 3 млн лет, Орловского – 145.2 ± 1.8 млн лет (Костицын, 2004), Спокойнинского – 146.9 ± 0.7 млн лет (Абушкевич, Сырицо, 2007). Учитывая интенсивность развития наложенных метасоматических процессов в породах рудоносных сателлитов, для контроля оценок возраста по породам были выполнены

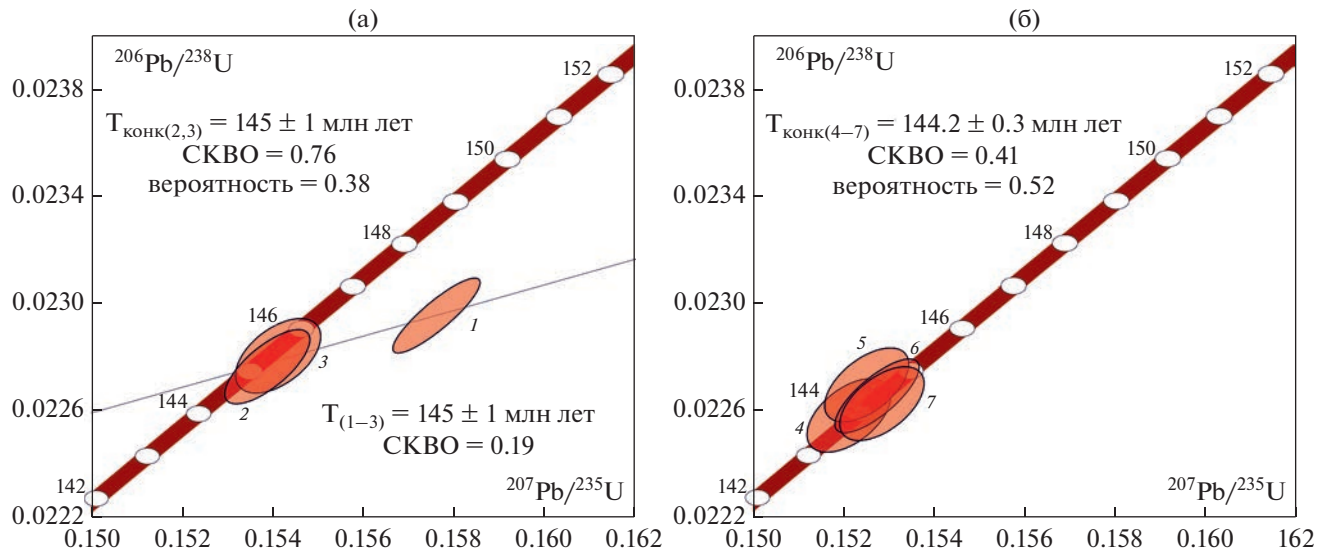


Рис. 2. Диаграммы с конкордией для циркона из порфировластовых микроклин-альбитовых гранитов (а) и касситерита из циннвальдит-топазового грейзена (б) Орловского массива. Номера точек на диаграммах соответствуют порядковым номерам в табл. 3 и 4.

Таблица 4. Результаты U-Pb изотопных исследований касситерита из циннвальдит-топазового грейзена эндо-контакта Орловского массива (проба О-306)

Номер п/п	Характеристика минерала, условия предварительной обработки	Навеска, мг	U, ppm	Pb, ppm	Изотопные отношения					Rho	Возраст, млн лет		
					$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^a$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^a$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
4	Темно-коричн. крист. 1–3 мм, на плитке в 6N HCl ± 6N HNO ₃	24.08	8.8	0.23	257	0.0489 ± 1	0.0002 ± 1	0.1521 ± 4	0.0226 ± 1	0.52	143.8 ± 0.4	144.0 ± 0.2	141.2 ± 5.3
5	Темно-коричн. крист. 1–3 мм, на плитке в 6N HCl ± 6N HNO ₃	19.24	7.8	0.18	617	0.0487 ± 1	0.0006 ± 1	0.1525 ± 4	0.0227 ± 1	0.56	144.1 ± 0.3	144.7 ± 0.2	135.4 ± 4.4
6	Темно-коричн. крист. 1–3 мм, на плитке в 6N HCl ± 6N HNO ₃ дважды	25.95	8.4	0.20	376	0.0489 ± 1	0.0002 ± 1	0.1528 ± 4	0.0227 ± 1	0.77	144.3 ± 0.4	144.4 ± 0.3	143.2 ± 4.4
7	Темно-коричн. крист. 1–3 мм, на плитке в 6N HCl ± 6N HNO ₃ дважды	20.59	8.7	0.19	1075	0.0490 ± 1	0.0005 ± 1	0.1529 ± 4	0.0226 ± 1	0.55	144.4 ± 0.4	144.2 ± 0.2	147.9 ± 5.0

Примечание. ^aИзотопные отношения, скорректированные на бланк, фракционирование и обычный свинец; Rho – коэффициент корреляции ошибок отношений $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ – $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. Величины ошибок (2σ) соответствуют последним значащим цифрам после запятой.

Таблица 5. Результаты $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ датирования мусковита из мусковитового гранита Спокойнинского массива (проба С-190)

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	$^{40}\text{Ar}, 10^{-9} \text{ см}^3$	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$\pm 1\sigma$	$^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$\pm 1\sigma$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$\pm 1\sigma$	$^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$\pm 1\sigma$	Ca/K	$\Sigma^{39}\text{Ar}, \%$	Возраст, млн лет	$\pm 1\sigma$
Мусковит, J = 0.003955 ± 0.000041, навеска 26.66 мг														
600	10	19.6	88.1	3.858	0.306	0.01440	14.0	1.0538	0.2196	0.04471	50.5	1.0	158.7	84.6
700	10	22.6	29.5	0.148	0.067	0.00306	3.2	0.2020	0.0211	0.00501	11.5	4.3	158.7	9.8
800	10	53.2	23.1	0.072	0.043	0.00114	1.7	0.1296	0.0072	0.00311	6.3	14.5	143.6	6.2
900	10	190.5	21.6	0.025	0.018	0.00011	0.2	0.0202	0.0007	0.00092	0.6	53.3	146.3	2.3
975	10	67.7	21.6	0.017	0.023	0.00045	0.5	0.0400	0.0019	0.00037	2.0	67.0	144.5	1.6
1050	10	123.5	21.7	0.050	0.018	0.00028	0.3	0.0275	0.0014	0.00207	1.1	92.0	145.9	4.3
1130	10	40.0	21.9	0.029	0.034	0.00096	1.0	0.1775	0.0035	0.00091	3.7	100.0	142.9	2.3

Примечание. 1σ – стандартное отклонение.

изотопно-геохронологические исследования минералов. Так, возраст циркона из порфировластовых гранитов Орловского массива, оценен-

ный U-Pb (CA-ID-TIMS) методом, соответствует 145 ± 1 млн лет. Возраст серого мусковита Спокойнинского массива, согласно Ar-Ar методу, определен как 144.6 ± 1.6 млн лет. Таким образом, в обоих случаях полученные данные хорошо подтверждают возрасты Rb-Sr датирования.

Оба варианта определения возраста позволяют говорить о практической синхронности образования материнского Хангилайского массива и его сателлитов. Таким образом, выполненные исследования подтверждают полученные ранее результаты Rb-Sr изотопных исследований Ю.А. Костицына (Костицын и др., 2004), впервые выявившего синхронность их образования и на этой основе высказавшего представление об их генетическом единстве.

Сопоставление полученных оценок возраста и начальных изотопных отношений Sr по Хангилайскому рудному узлу с аналогичными объектами Этыкинского рудного узла и онгонитами Ары-Бу-

**Рис. 3.** Результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования серого мусковита из мусковитового гранита Спокойнинского массива (проба С-190).

лака Аргунского террейна в свое время послужило основанием для разработки представления об их образовании в ходе единого этапа магматического процесса корового гранитообразования под воздействием мощного мантийного энергетического источника (Костицын и др., 2004). В то же время хорошо известно, что в составе кукульбейского комплекса, относимого к единому геохимическому типу РПГ (Таусон, 1977), выделяются два подтипа гранитоидов, которые при близком петрогеохимическом составе “материнских” биотитовых гранитов контрастно различаются направленностью кристаллизационной дифференциации и металлогенической специализацией оруденения. Эти типы известны для подавляющего большинства редкометальных провинций фанерозоя и выделяются в виде самостоятельных лейкогранит-аляскитовых формаций (Марин, Бескин, 1983), геохимических типов — Li-F и стандартный (Коваленко, 1977) или дифференциатов, различающихся по щелочности интрузивных серий (Сырицо, 2002). В зарубежной литературе для выделения этих подтипов РПГ используются термины *peraluminous high fluxing* и *peraluminous low fluxing*, что удачно отражает суть различия хангилайских сателлитов по содержаниям в их расплавах флюсовых компонентов — F и Li. В изучаемом регионе породы этих подтипов РПГ, известные как танталоносный и вольфрамоносный типы, характеризуются пространственной разобщенностью. Вольфрамоносные массивы типичны для Агинского террейна (Саханайский, Дурулгуевский, Хангилайский интрузивы) с многочисленными сателлитами и грейзеново-жильным вольфрамовым оруденением. Танталоносные массивы амазонитовых гранитов Li-F типа располагаются в Аргунском террейне (Этыкинский и Ачиканский массивы, Тургинский интрузив). Такая закономерность позволяла предполагать различия этих типов РПГ в условиях маглообразования, прежде всего в субстрате, и степени плавления. Имеющиеся к настоящему времени материалы, в том числе геохимические, позволяют допускать задействованность указанных возможных причин пространственной разобщенности перечисленных типов РПГ. Определенная верификация такого представления связана с Хангилайским интрузивом, продуцирующим оба типа РПГ в рамках единого интрузива, в том числе появление здесь Li-F типа, не характерного для Агинской зоны. Однако решение указанных вопросов выходит за рамки настоящей работы. Более локальный план наших исследований приводит к необходимости рассматривать генетическое единство сателлитов в рамках представления о едином исходном материнском расплаве, соответствующем расплаву Хангилайского массива, и на этой основе выяснять условия и механизмы возникновения двух различных геохимических типов рудоносных гранитов с редкометальным и

вольфрамовым оруденением. Эти исследования привели нас к необходимости изучения минералообразующих сред в дифференциатах пород массивов-сателлитов (Баданина и др., 2010; Сырицо и др., 2021).

На основании этих исследований формируется представление о вероятности проявления различных путей эволюции расплава Хангилайского интрузива в зависимости от различия в локальном геологическом положении малых массивов. Как видно из рис. 1, особенностью геологического положения Орловского массива является его непосредственная приуроченность к зоне глубинного разлома, фиксирующего резкое структурное несогласие между девон-каменноугольными и рифейскими отложениями. Этот разлом трассируется мощной дайкой-покровом трахириодацитов, дайкой диабазов и малыми штоками субщелочных габброидов Инкижина. Такая обстановка, судя по $\epsilon_{Nd}(144) = -1.7$ в породах Орловского массива, предполагает большее участие мантийной компоненты при формировании его расплава, по сравнению со Спокойнинским массивом $\epsilon_{Nd}(144) = -3.5$.

Указанные различия в геологическом положении сателлитов могли внести коррективы в направленность эволюции флюидонасыщенного расплава, для которого помимо механизма кристаллизационного фракционирования характерны проявления жидкостных несмесимостей и послемагматического метасоматоза (Баданина и др., 2010). Вероятность единого исходного расплава для обоих типов рудоносных РПГ проявляется в примесном составе главных рудных минералов Хангилайского рудного узла: вольфрамиты Спокойнинского месторождения характеризуются высокими концентрациями Nb (1.5 мас. % Nb_2O_5) и Ta (0.8 мас. % Ta_2O_5), в то время как колумбиты-танталиты Орловского месторождения с 2.2 мас. % WO_3 фиксируют наличие изоморфного ряда вольфрамит–колумбит, с образованием промежуточного ряда минералов типа квитианлингита.

Как следует из вышеизложенного, возраст кристаллизации циркона из порфиробластовых гранитов — главной разновидности пород Орловского массива, оцененный U-Pb (CA-ID-TIMS) методом, соответствует 145 ± 1 млн лет ($СКВО = 0.76$), и он сопоставим со временем формирования непосредственно рудовмещающих лепидолит-амазонитовых гранитов — 145.2 ± 1.8 млн лет, оцененным Rb-Sr методом (Костицын и др., 2004). Из приведенных данных следует, что сколько-либо заметного различия в оценках возраста полного ряда дифференциатов Орловского массива — от протолитионитовых гранитов глубоких горизонтов до порфиробластовых гранитов основного объема массива и далее до рудоносных лепидолит-амазонитовых гранитов апикальной части

массива — не прослеживается. Таким образом, процесс дифференциации расплава от безрудного состояния (5.55 г/т Та) до рудоносного (162 г/т Та) быстротечен, его длительность не устанавливается изотопно-геохронологическими методами.

Результаты геохронологических исследований колумбита-танталита — 145 ± 1 млн лет (Анисимова, Абушкевич и др., 2013) оказались практически идентичными времени кристаллизации циркона из порфиробластовых гранитов. Выявленная временная идентичность кристаллизации колумбита-танталита и циркона находится в согласии с магматогенной концепцией генезиса Та-Nb минерализации.

Возраст кристаллизации касситерита из циннвальдит-топазового грейзена эндоконтактной зоны Орловского массива, определенный методом U-Pb (ID-TIMS) по новой методике (Ризванова, Кузнецов, 2020), соответствует 144.2 ± 0.3 млн лет. Учитывая парагенезис этого касситерита, можно предположить, что минерал возникает на постмагматическом этапе. К сожалению, приходится признавать, что прецизионность существующих методов оценки возраста не позволяет выявить временной интервал между магматическим и постмагматическим этапами формирования Орловского массива, связанный с эволюцией рудно-магматической системы в процессе концентрации рудного вещества. Различие изотопных систем и методов, используемых в качестве возрастных маркеров рудных минералов: U-Pb определения возраста колумбита-танталита и касситерита на Орловском массиве и Rb-Sr определения возраста вольфрамита на Спокойнинском массиве, затрудняет корректное сопоставление времени формирования редкометальной и оловянно-вольфрамовой минерализации. Тем не менее полученные данные свидетельствуют о быстротечности процессов формирования гранитов обоих типов РПГ и концентрировании в них редких элементов. Не случайно в последние годы в публикациях по Китаю в качестве геохронометров для оценки возраста редкометальных гранитов, пегматитов и грейзенов активно используются рудные минералы — касситерит и колумбит-танталит (Che et al., 2019).

Принципиально иная картина возрастного взаимоотношения рудовмещающей породы и вольфрамитовой минерализации складывается в РПГ “стандартного” типа с низким содержанием лития и фтора. На основе изучения двух изотопных систем (Rb-Sr и Sm-Nd) вольфрамитов Спокойнинского массива из разных парагенезисов (рассеянная вкрапленность в гранитах, в грейзенах, кварцевых жилах и пегматоидах) был выявлен разрыв между временем кристаллизации вольфрамита и формированием вмещающего гранита. Этот возрастной разрыв по данным Rb-Sr изотоп-

ной системы соответствует 3.8 млн лет. Близкий возрастной интервал прослежен между формированием Первомайского массива и вольфрамово-рудным процессом грейзенизации (≈ 1.3 млн лет) в пределах Джидинского W-Mo месторождения в Западном Забайкалье (Чернышев и др., 1998), что, по мнению авторов статьи, позволяет говорить о “тесной временной сближенности инициальных и завершающих процессов рудообразования”. Возможно, выявленный нами возрастной разрыв между кристаллизацией рудных минералов и вмещающей породой может соответствовать времени формирования гидротермальной системы, с которой генетически связано Sn-W оруденение в РПГ “стандартного” типа. Такое представление подтверждается индифферентностью расплава Спокойнинского массива к концентрированию вольфрама на магматическом этапе, установленной на основе изучения состава расплавных включений в кварце в ряду дифференциатов пород вольфрамоносного Спокойнинского массива (Сырицо и др., 2018). Заслуживают внимания результаты Rb-Sr датирования вольфрамоносного парагенезиса — КПШ, мусковит, флюорит из кварц-вольфрамитовой жилы месторождения Увальное в ареале вмещающих пород Спокойнинского массива. Месторождение Увальное находится в 1.5 км к северу от Спокойнинского месторождения и представляет собой штокверк с кварцево-жильным оловянно-вольфрамовым оруденением, залегающий во вмещающих сланцах. Его положение представлено на схематической геологической карте Хангайского рудного узла в работе (Сырицо и др., 2018, рис. 4). Установленный возраст формирования этих вольфрамоносных жил — 146.4 ± 1.5 млн лет (Rb-Sr изотопная система) показывает, что, в отличие от спокойнинского вольфрамита (141.8 ± 0.6 млн лет), их образование идентично времени формирования непосредственно гранитного массива — 146.9 ± 0.7 млн лет (Rb-Sr изотопная система). Таким образом, кварцево-жильное вольфрамовое оруденение в ареале массивов редкометальных гранитов может являться результатом гидротермального пропаривания вмещающих пород в период внедрения рудоносного расплава, сопровождающегося выносом вольфрама из магматического очага или его мобилизацией из вмещающих пород.

О специфической природе Sn-W рудного вещества свидетельствует выявленная изотопная гетерогенность между составом вольфрамита и вмещающими его гранитами. Как видно из табл. 1, эта гетерогенность проявляется в деплетированности ϵ_{Nd} в составе вольфрамита, и, напротив, большим содержанием в них радиогенного стронция (Abushkevich et al., 2010; Сырицо и др., 2018). Изотопная гетерогенность радиогенных Nd и Sr может служить признаком воздействия глубинного источника ювенильного вещества. Источ-

ники вольфрамита и касситерита по изотопным параметрам Sr и Nd попадают в поле состава обогащенного мантийного источника ЕМII-типа. Эти данные хорошо согласуются с представлением о смешанной мантийно-коровой природе расплавов редкометальных гранитов под воздействием мантийных магм, связанных с плюмами (Ярмолюк, Коваленко, 2003).

ВЫВОДЫ

Выполненные изотопно-геохронологические исследования (U-Pb, Rb-Sr, Ar-Ar изотопные системы) возрастных соотношений формирования массивов Хангилайского интрузива в Восточном Забайкалье подтвердили полученные ранее результаты Rb-Sr датирования (Костицын и др., 2004), впервые выявившего синхронность образования трех массивов интрузива.

Установлено, что возрасты формирования изучаемых гранитов (средние значения без учета погрешностей), оцененные локальным U-Pb методом по циркону (SHRIMP), являются более молодыми по сравнению с оценками возраста, полученными другими изотопными методами, в том числе Rb-Sr по породам и минералам, U-Pb с химическим разложением по циркону и Ar-Ar по мусковиту. Между этими значениями наблюдается устойчивое различие порядка 5 млн лет.

Процесс формирования полного ряда дифференциатов Li-F гранитов Орловского массива от безрудных протолитионитовых гранитов глубоких горизонтов, порфиروبластовых гранитов основного объема до рудоносных лепидолит-амазонитовых гранитов апикали быстротечен, его длительность не устанавливается результатами геохронологических исследований.

Возрасты кристаллизации рудной минерализации Li-F гранитов Орловского массива, определенные U-Pb (ID-TIMS) методом (колумбит-танталит — 145 ± 1 млн лет, касситерит — 144.2 ± 0.3 млн лет), сопоставимы со временем кристаллизации циркона рудоносного гранита — 145 ± 1 млн лет (U-Pb метод, CA-ID-TIMS), что подтверждает магматогенную природу редкометальной минерализации. В стандартном типе РПГ Спокойнинского массива между временем формирования массива (Rb-Sr система) и кристаллизацией вольфрамита (Rb-Sr система) выявлен временной интервал в 3.8 млн лет, что может соответствовать времени формирования гидротермальной системы, с которой генетически связано вольфрамовое оруденение.

Синхронность формирования массивов РПГ Хангилайского интрузива, в том числе массивов-сателлитов с редкометальным и вольфрамовым оруденением, является следствием общей краткосрочности проявления магматизма, согласно которой “возрастная длительность существования редкометального расплава не превышала 10^4 – 10^5 лет” (Костицын, 2004).

Благодарности. Статья претерпела значительные изменения и заметно улучшилась благодаря замечаниям В.В. Ярмолюка, Ю.А. Костицына, А.В. Самсонова и анонимного рецензента.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-27-00427).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абушкевич В.С., Сырицо Л.Ф. Изотопно-геохимическая модель формирования Li-F гранитов Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье. Санкт-Петербург: Наука, 2007. 147 с.
- Анисимова И.В., Абушкевич В.С., Сырицо Л.Ф. и др. U-Pb и Pb-Pb исследование танталита — нетрадиционного минерала-геохронометра редкометальных гранитов (Орловское месторождение, Восточное Забайкалье) // Тр. XX симпозиума по геохимии изотопов. М.: ИГЕМ РАН, 2013. С. 30–32.
- Баданина Е.В. Первые данные о содержании вольфрама в высокоспециализированных гранитоидных расплавах — по данным изучения расплавных включений в кварце // Вопросы геохимии и типоморфизм минералов. Изд-во СПбГУ, 2008. Вып. 6. С. 42–49.
- Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Абушкевич В.С. и др. Геохимия ультракалийевых риодацитовых магм из ареала Орловского массива Li-F гранитов в Восточном Забайкалье на основе изучения расплавных включений в кварце // Петрология. 2008. Т. 16. № 3. С. 317–330.
- Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В. и др. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18. № 2. С. 139–167.
- Залашкова Н.Е. Зональность метасоматически измененных танталоносных гранитов // Минералого-геохимические и генетические особенности редкометальных апогранитов. / Под. ред. К.Д. Субботина. М.: Наука, 1969. С. 5–29.
- Зарайский Г.П. Условия образования редкометальных месторождений, связанных с гранитоидным магматизмом // Смирновский сборник-2004. М.: Фонд им. Ак. В.И. Смирнова, 2004. С. 105–192.
- Иванова А.А., Сальникова Е.Б., Котов А.Б. и др. U-Pb (ID-TIMS) датирование высокоурановых метамиктизированных цирконов: новые возможности известных подходов // Петрология. 2021. Т. 29. № 6. С. 656–667.
- Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977. 206 с.
- Костицын Ю.А., Зарайский Г.П., Аксюк А.М. и др. Rb-Sr изотопные свидетельства генетической общности биотитовых и Li-F гранитов на примере месторождений Спокойнинское, Орловское и Этыкинское (Восточное Забайкалье) // Геохимия. 2004. № 9. С. 940–948.
- Марин Ю.Б., Бескин С.М. Принципы выделения и систематики фанерозойских гранитоидных формаций и ассоциирующих с ними месторождений полезных ископаемых // Зап. Ленингр. Горн. ин-та. 1983. Т. 95. С. 32–40.
- Ризванова Н.Г., Кузнецов А.Б. Новый подход для определения U-Pb-возраста касситерита методом ID-TIMS на примере Питкярантского месторождения олова // Геохимия. 2020. Т. 491. № 1. С. 47–51.

- Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометалльного рудообразования. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2002. 360 с.
- Сырицо Л.Ф., Баданина Е.В., Абушкевич В.С. и др. Продуктивность редкометалльных плюмазитовых гранитов и условия образования месторождений вольфрама // Геология рудн. месторождений. 2018. Т. 60. С. 38–56.
- Сырицо Л.Ф., Табунс Э.В., Волкова Е.В. и др. Геохимическая модель формирования Li-F гранитов Орловского массива, Восточное Забайкалье // Петрология. 2001. № 13. Т. 9. С. 313–336.
- Сырицо Л.Ф., Иванова А.А., Баданина Е.В. и др. Амазонитовые Li-F граниты REE-Zr-Nb-Th-U специализации: геохимия, минералогия, изотопная геохронология Тургинского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2021. Т. 29. № 1. С. 64–89.
- Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М.: Наука, 1977. 278 с.
- Травин А.В., Юдин Д.С., Владимиров А.Г. и др. Термохронология Чернорудской гранулитовой зоны (Ольхонский регион, Западное Прибайкалье) // Геохимия. 2009. № 11. С. 1181–1199.
- Чевычелов В.Ю. Распределение летучих, порообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореф. дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. Черноголовка: ИЭМ РАН, 2013. 62 с.
- Чернышев И.В., Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д. и др. Rb-Sr-геохронометрия процессов последовательного формирования гранитов, грейзенизации и гидротермальной минерализации: Джидинское W-Mo-месторождение, Западное Забайкалье // Докл. АН. 1998. Т. 360. № 4. С. 537–540.
- Ярмолюк В.В., Коваленко В.В. Глубинная геодинамика, мантийные плюмы и их роль в формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса // Петрология. 2003. Т. 11. № 6. С. 556–586.
- Abushkevich V.S., Badanina E.V., Syritso L.F. Wolframite and cassiterite: age of forming and isotope characteristics Sr and Nd // The 20-th General Meeting of the International Mineralogical Association (Budapest, Hungary, 2010). Budapest, Hungary, 2010. P. 419.
- Che X.-D., Wang R.-C., Wu F.-Y. et al. Episodic Nb-Ta mineralization in South China: constraints from in situ LA-ICP-MS columbite-tantalite U-Pb dating // Ore Geol. Rev. 2019. V. 105. P. 71–85.
- Dolgoplova A., Selmann R., Stanley C. Isotope systematics of ore-bearing and host rocks of the Orlovka-Spokojnoe mining district, eastern Transbaikalia, Russia // Mineral. Deposit Res. Eds. Jingwen Mao, Frank P. Bierlein V.I. Springer, 2005. P. 747–751.
- Krogh T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V. 37. P. 485–494.
- Ludwig K.R. Isoplot 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center Spec. Publ. 2003. V. 4.
- Ludwig K.R. PbDat for MS-DOS, version 1.21 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 88–542. 1991. 35 p.
- Manhes G., Minster J.E., Allegre C.J. Comparative uranium-lead and rubidium-strontium study of the Severin amphibolite: consequences for early solar system chronology // EPSL. 1978. V. 39. № 1. P. 14–24.
- Mattinson J.M. Zircon U-Pb chemical abrasion “CA-TIMS” method: combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved and accuracy of zircon ages // Chem. Geology. 2005. V. 220. P. 47–66.
- Stacey J.S., Kramers I.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // Earth Planet. Sci. Lett. 1975. V. 26. № 2. P. 207–221.
- Steiger R.H., Jäger E. Subcommission of geochronology: Convention of the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. V. 36. № 2. P. 359–362.

Age and Isotope-Geochemical Characteristics of Ta, Nb, W, Sn Mineralization Associated with Rare-Metal Granites (Khangilay Ore District, Eastern Transbaikalia)

E. V. Badanina¹, L. F. Syritso¹, A. A. Ivanova², and N. G. Rizvanova²

¹ Saint-Petersburg State University, St.-Petersburg, Russia

² Institute of Precambrian Geology and Geochronology Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

The age relations between the formation of the parent massif and the time of crystallization of the associated ore mineralization were established on the basis of isotope-geochronological study of the massifs-deposits of the Khangilay ore district with various metallogenic specialization in Eastern Transbaikalia. In the Orlovka massif of Li-F granites, the crystallization time of columbite-tantalite (145 ± 1 Ma) and cassiterite (144.2 ± 0.3 Ma) (U-Pb, ID-TIMS) is almost identical to the crystallization time of zircon (140.6 ± 2.9 Ma (U-Pb, SHRIMP) and 145 ± 1 Ma (U-Pb, CA-ID-TIMS)) – an age marker of the formation of massifs. This fact testifies to the magmatogenic nature of rare-metal mineralization. In the Spokojnoye massif – the “standard type” of rare-metal peraluminous granites – a time gap with an interval of 0.6–3.8 Ma was revealed between the time of formation of the massif (141.3 ± 1.8 Ma, U-Pb, SHRIMP, 146.9 ± 0.7 Ma, Rb-Sr isotopic system) and crystallization of wolframite (141.8 ± 0.6 , Rb-Sr isotopic system and 140.1 ± 1.4 Ma, Sm-Nd isotopic system). Perhaps this interval corresponds to the time of formation of the hydrothermal system, with which tungsten mineralization is genetically related.

Keywords: rare-metal granites, ore-mineralization, columbite-tantalite, cassiterite, wolframite, Eastern Transbaikalia, isotopic-geochronological investigations

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМФИБОЛА С ВЫСОКОСОЛЕННЫМ ФЛЮИДОМ $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ ПРИ 750°C , 700 МПа: ПРИЛОЖЕНИЕ К ЩЕЛОЧНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ АМФИБОЛОВЫХ ПОРОД¹

© 2023 г. Л. И. Ходоревская^a, *, Д. А. Варламов^a, О. Г. Сафонов^a

^a Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногловка, Московская обл., Россия

*e-mail: khodorevskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

Приведены экспериментальные данные взаимодействия амфибола с растворами $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при варьирующем содержании солей. При его взаимодействии с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ амфибол остается преобладающим минералом во всех опытах. Кроме него образуются Na-флогопит, плагиоклаз и нефелин/содалит. При $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$ наблюдается плавление амфибола. При взаимодействии амфибола с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.40$ и $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде, определяемом как $X_{\text{NaCl}} = 0.506 - 0.84X_{\text{KCl}}$, происходит замещение амфибола ассоциацией нефелина с кислым плагиоклазом, содалитом, биотитом. При значении $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) > 0.3$ нефелин, содалит и плагиоклаз становятся нестабильными, появляется калиевый полевой шпат, сохраняются биотит, клинопироксен и амфибол. При $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) > 0.5$ стабильна ассоциация $\text{Cpx} + \text{Bt} + \text{Kfs} + \text{Grt}$ (гроссуляр–андрадит). Таким образом, индикатором высокой активности калия во флюидах является гранат гроссуляр–андрадитового ряда, а высокой активности натрия – нефелин. В амфиболах и биотите наблюдается изоморфизм $\text{Na} \rightarrow \text{K}$, в клинопироксенах – изоморфизм $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, но в целом эти минералы (в отличие от нефелина и граната) остаются стабильными в области широких вариаций K/Na во флюиде. Клинопироксен в опытах отвечает $\text{Ca}-\text{Fe}-\text{Mg}$ составам с варьирующим, иногда высоким содержанием Al_2O_3 , амфиболы относятся к паргасит-гастингситовому составу. При увеличении $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ($X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.57$), т.е. уменьшении валовой солёности флюида, появляются расплавы, состав которых варьирует от трахитовых до фонолитовых. С ростом $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюидах снижается глинозёмистость расплавов. Увеличение общей солёности флюида приводит к увеличению содержания калия в расплаве и уменьшению содержания в нем хлора. Эксперименты продемонстрировали, что взаимодействие амфибола с флюидами, содержащими высокие концентрации NaCl и KCl , ведет к образованию минеральных ассоциаций, характерных для щелочного метасоматоза амфиболовых пород и сопутствующему обогащению HCl флюидной фазы. Замена флюидов с высокой солевой составляющей на высококислотные приводит к выщелачиванию Ca , Mg , Fe из метаморфических пород, их переносу и переотложению. Таким образом, в ряде случаев значительный вынос FeO , MgO , CaO является следствием взаимодействия вмещающих пород с водно-солевыми растворами.

Ключевые слова: амфибол, NaCl , KCl , щелочной метасоматоз, флюид, клинопироксен, андрадит, нефелин

DOI: 10.31857/S0869590323040052, **EDN:** RBZDYL

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературный метасоматоз и плавление пород в условиях верхов амфиболитовой и гранулитовой фаций в значительной степени определяются взаимодействием пород с флюидами (Newton et al., 1998; Type, 2009; Markl, Bucher, 1998; Harlov, Melzer, 2002; Safonov, Aranovich, 2014

и лит. обзор в статье; Бушмин и др., 2020). Присутствие водно-солевых флюидов способно объяснить некоторые текстурные особенности пород, высокую мобильность главных и малых элементов, низкую активность воды в этих породах, состав и количество сопутствующих расплавов. Например, при $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < \text{Al}_2\text{O}_3$ (метаалюминиевый тип пород) вариации K/Na во флюиде определяют либо гранитизацию пород, либо их чарнокитизацию. В условиях $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) > \text{Al}_2\text{O}_3$ (пералюминиевый тип пород) изменение величины K/Na во флюиде

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна doi:10.31857/S0869590323040052 для авторизованных пользователей.

способствует формированию щелочных магматических пород от лейцитовых до нефелиновых фonoлитов. Л. Аранович с соавторами (Aranovich et al., 2013) показали, что K/Na во флюиде является важнейшим фактором, определяющим начало плавления. Взаимодействие флюидов, содержащих повышенные концентрации солей K и Na , с породами выражается во флюидно-минеральных реакциях с возникновением как новых K - и Na -содержащих минералов, так и с закономерным изменением составов первичных минералов. Вариации активности щелочей во флюидах определяют перенос и переотложение редких и РЗЭ элементов.

Впервые зависимость минеральных парагенезисов горных пород от химических потенциалов K и Na при постоянных P - T параметрах была предсказана Д.С. Коржинским (1946) и позднее неоднократно анализировалась в отношении гранитоидов и щелочных пород (Жариков, 1999; Левин, 1974; Aranovich, Safonov, 2018 и др.). Эксперименты по взаимодействию биотит-амфиболового гнейса (Safonov et al., 2014) и метапелита (Сафонов, Косова, 2017) с флюидами H_2O - CO_2 -(K , Na) Cl показали, что вариации KCl - $NaCl$ наряду с P - T условиями определяют как закономерные изменения минеральных ассоциаций, так и составов сосуществующих расплавов от гранитных до сиенитовых. Эти вариации осуществляются в пределах первых мольных процентов солевой составляющей, т.е. при концентрациях, вполне реальных для коровых флюидов. Однако, как показано в ряде работ (Mora, Valley, 1989; Newton, Manning, 2010; Aranovich et al., 2013 и др.), в метасоматических преобразованиях пород принимают участие и водные флюиды с высоким содержанием солей. Например, высококонцентрированные растворы и рассолы играют значимую роль в тыловых зонах инфильтрационных колонок гранитизации метабазитов (Кориковский, Ходоревская, 2006; Кориковский, Аранович, 2010 и др.). Их появление связано с образованием расплава, а также роговых обманок и биотита, связывающих воду из флюидной фазы. При этом во флюиде увеличиваются как a_{CO_2}/a_{H_2O} , a_{HCl}/a_{H_2O} , так и молярная доля хлоридов солей (Markl, Piazzolo, 1998; Nijland et al., 1993; Ходоревская, 2009 и др.). Согласно выводам в (Aranovich, Newton, 1998; Аранович, 2017), равновесие флогопита с энстатитом, санидином, кварцем может отражать высокое значение $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) = 0.37$ – 0.39 во флюиде.

Наряду с общим содержанием хлоридов щелочей во флюиде, вынос и переосаждение большинства элементов как из интрузива, так и из вмещающих пород будут контролироваться величиной K/Na во флюиде, что обеспечивает специфику метасоматитов на большинство рудных, редких и редкоземельных элементов. Однако, несмотря на большое количество работ, появившихся в послед-

нее время, их все же недостаточно для оценки влияния хлоридсодержащих флюидов на петрологические особенности метасоматитов, возникающих при участии высококонцентрированных (Na , K) Cl флюидов при варьирующих активностях Na и K в них.

Амфибол – важнейший минерал пород среднего и основного состава в нижней и средней коре. Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с $NaCl$ -содержащими флюидами при 500 МПа и 900°C (Ходоревская, Аранович, 2016) показало, что в случае плавления амфибола состав расплава может меняться от кварц-к нефелин-нормативному в зависимости от X_{NaCl} во флюиде. Важной особенностью плавления амфибола в присутствии флюида H_2O - $NaCl$ является существенный вынос во флюид алюмосиликатной составляющей, богатой “гранитными” компонентами.

Целью настоящей работы являлось определение и изучение составов фаз, образующихся в системах амфибол- $NaCl$ - H_2O и амфибол- $NaCl$ - KCl - H_2O . Полученные данные позволят расширить информацию об особенностях метасоматоза, вызываемого флюидами с высокими активностями щелочей.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В вертикально расположенную ампулу (диаметром 5 мм и высотой 50 мм) помещалась навеска (25–40 мг) амфибола из горнблендитовой жилы о-ва Кий (Ходоревская, Варламов, 2018, обр. 135). По составу амфибол соответствует чермакиту (Leake et al., 1997). Свободный объем ампулы заполнялся $NaCl$ или смесью ($NaCl + KCl$) (х.ч.) и водой. Соотношение H_2O , $NaCl$, KCl приведено в табл. 1. После заполнения ампула заваривалась, взвешивалась, переворачивалась и хорошо встряхивалась для более равномерного распределения соль-вода-порода. Все эксперименты проводились в золотых ампулах во избежание потерь железа. Летучесть кислорода не контролировалась. Отсутствие необходимости контроля фугитивности кислорода в опытах связано с тем, что амфибол остается после опытов, буферизуя величину Fe^{3+}/Fe^{2+} . По данным (Helz, 1973; Beard, Lofgren, 1991), f_{O_2} при параметрах экспериментов близка к буферу Ni - NiO . Исследования более тысячи экспериментальных и природных кристаллов амфиболов (Ridolfi, Renzulli, 2012) также показывают, что значение Fe^{3+}/Fe^{2+} в этом минерале отвечает буферу Ni - NiO (± 0.37 лог. ед.) в широком диапазоне P - T условий.

Опыты проводились при $T = 750^\circ C$, $P = 700$ МПа в установках высокого газового давления с внутренним нагревом в Институте экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН, Черноголовка). Погрешность регулировки и измерения температуры оценивалась в

Таблица 1. Исходные и конечные продукты опытов

Номер опыта	Заполнение ампул, г				$X_{\text{соли}}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{KCl}	Минеральные ассоциации после опытов
	m_{Hbl}	m_{NaCl}	m_{KCl}	$m_{\text{H}_2\text{O}}$				
U-6	0.050	0	0	0	0	0	0	<i>Hbl</i>
U-8	0.053	0.026	0	0.056	0.10	0.8	0	<i>Hbl</i> ₁ + <i>Gl</i> + <i>Ap</i> + <i>Hbl</i> ₂
U-9	0.041	0.055	0	0.065	0.20	0.64	0	<i>Hbl</i> ₁ + <i>Gl</i> + <i>Na-Phl</i> + <i>Hbl</i> ₂ + <i>Ap</i>
U-3	0.053	0.128	0	0.058	0.40	0.36	0	<i>Hbl</i> ₁ + <i>Ab(Pl)</i> * + <i>Na-Phl</i> + <i>Hbl</i> ₂ + <i>Ap</i>
U-2	0.057	0.200	0	0.041	0.61	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.39$	0	<i>Hbl</i> ₁ + <i>Sdl</i> + <i>Ab(Pl)</i> + <i>Na-Phl</i> + <i>Hbl</i> ₂
S-3	0.063	0.222	0.053	0.039	0.68	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.32$	0.16	<i>Bt</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Ab(Pl)</i> + <i>Cpx</i> + <i>Ne</i> + <i>Sdl</i> <i>Sdl</i> + <i>Ne</i> + <i>Hbl</i> ₂ ± <i>Ann</i>
S-2	0.053	0.199	0.104	0.094	0.48	0.27	0.29	<i>Kfs(Pl)</i> ** + <i>Ann</i> + <i>Bt</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Cpx</i> + <i>Hbl</i> ₂
S-4	0.033	0.200	0.122	0.056	0.62	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$	0.32	<i>Kfs(Pl, Hbl)</i> + <i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Ne</i> + <i>Ann</i>
S-8	0.060	0.104	0.088	0.069	0.43	0.33	0.40	<i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Ann</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Kfs</i> + <i>Gl</i> + <i>Ap</i>
S-7	0.049	0.153	0.135	0.080	0.50	0.25	0.41	<i>Kfs</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Ann</i> + <i>Ap</i>
S-1	0.027	0.101	0.102	0.106	0.34	0.44	0.44	<i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Ann</i> + <i>Kfs</i> + <i>Cpx</i> + <i>Gl</i>
S-6	0.059	0.093	0.153	0.064	0.50	0.25	0.56	<i>Bt</i> + <i>Kfs(Pl, Hbl)</i> + <i>Cpx</i> + <i>Grt</i> + <i>Ap</i>
S-9	0.052	0.104	0.173	0.103	0.42	0.34	0.57	<i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Hbl</i> ₁ + <i>Ann</i> + <i>Kf</i> + <i>Ap</i>
S-10	0.055	0.101	0.181	0.230	0.25	0.56	0.60	<i>Cpx</i> + <i>Bt</i> + <i>Kfs</i> + <i>Gl</i> + <i>Ann</i> + <i>Ap</i>
S-5	0.042	0.099	0.197	0.040	0.67	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.33$	0.60	<i>Kfs(Pl, Hbl)</i> + <i>Grt</i> + <i>Cpx</i> + <i>Bt</i>

Примечание. m_{Hbl} , m_{NaCl} , m_{KCl} , $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — соответственно навески амфибола, солей NaCl, KCl и H₂O в граммах; $X_{\text{соли}}$ — мольная доля соли, $(X_{\text{NaCl}} + X_{\text{KCl}})/(X_{\text{NaCl}} + X_{\text{KCl}} + X_{\text{H}_2\text{O}})$ в исходной навеске; a — активность воды, рассчитанная для мольной доли H₂O ≥ 0.5 (Arapovich, Newton, 1997); $X_{\text{KCl}} = X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$, мольные отношения; *Ab(Pl)**, *Kfs(Pl)*** — неполное замещение плагиоклаза и/или амфибола альбитом, либо калиевым полевым шпатом.

±7°, давления — ±300 бар Продолжительность опытов составляла 7 сут, после чего проводилась закалка со скоростью 100°/мин. По окончании опытов сохранность ампул контролировалась повторным взвешиванием. Ампулу вскрывали, извлеченную твердую навеску помещали в контейнер, заливали эпоксидным клеем, полировали и анализировали. Вследствие высоких содержаний солей растворы после опыта в ампуле практически отсутствовали, но влажная поверхность твердой навески показывала pH ≈ 4–5.

Составы минеральных фаз изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующих электронных микроскопов “CamScan MV2300” (VEGA TS 5130MM) и Tescan VEGA-II XMU, оснащенных энерго-дисперсионными спектрометрами INCA Energy 450 (Научное подразделение физических методов исследования вещества ИЭМ РАН). Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 150–400 пА, время набора спектра 70–100 с для разных фаз. Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 157–180 нм (Tescan) и 115–160 нм (Camscan) при сканировании до 60 нм. Область возбуждения в зависимости от состава образца и геометрии фаз могла достигать 5 мкм в диаметре. Съемка микрофотографий осуществлялась, главным образом, в режиме обратнорассеянных электронов с веществом контрастом, а также с применением детектора вторичных электронов.

При микронзондовом анализе закаленных расплавов использовались следующие основные стандартные образцы сравнения (эталон): SiO₂ (Si), альбит (Na), Al₂O₃ (Al), ортоклаз (K), NaCl синт. (Cl), MgO синт. (Mg), Fe мет. (Fe), кислород рассчитывался по стехиометрии. Для оценки корректности сумм анализов постоянно проводились сравнительные анализы безводных природных кварца и альбита. Сумма петрогенных оксидов в закаленных расплавах, образующихся в некоторых опытах, не достигала 100 мас. %, а составляла 89–91 мас. %. Занижение суммы оксидов, в первую очередь, связано с тем, что в состав расплавов входит вода. Поскольку все эксперименты проводились при избытке флюидной фазы, образовавшийся расплав был водонасыщенным. При заданных параметрах экспериментов содержание воды в расплавах кислото-среднего состава составляло около 10 мас. % (McMillan, 1994), что и вносит основной вклад в заниженную сумму оксидов при анализе. Кроме того, занижение суммы оксидов может быть связано с миграцией Na и в меньшей степени K под воздействием электронного пучка в неструктурированных матрицах (стеклах). Обычно исследование подобных закаленных расплавов проводится при расфокусировке электронного пучка (сканирование по площади исследуемой фазы), либо при уменьшении времени набора спектра, однако в последнем случае возрастает погрешность определения всех элементов. Нами использовалась методика снижения тока поглощенных электро-

нов до 100–180 пА (что соответствует токам пучка 0.5–1 нА) и расфокусировка пучка в режиме сканирования на площадках от 10×10 до 50×50 мкм. Это позволяет практически нейтрализовать расщепление Na при анализе. При этих условиях эффект миграции щелочных элементов практически отражен в погрешностях измерений, составляющих по $\text{Na}_2\text{O} \approx 0.5\text{--}0.6$ мас. % с вероятностью 95.45%.

Особенности анализа системы амфибол–флюид H_2O –(Na,K)Cl

Состояние полного химического равновесия между фазами в продуктах опытов достигалось не всегда. На это указывает зональность в зернах амфибола и биотита. В краях зерен амфибола за время опытов устанавливалось более близкое к равновесному распределение Fe и Mg между минералом и флюидом, и эта новообразованная внешняя кайма экранировала центральную часть амфибола от взаимодействия с флюидом. Поэтому в центрах зерен амфибола распределение Fe и Mg оставалось близким к исходному. Увеличение продолжительности экспериментов от 7 до 14 дней не способствовало образованию незональных минералов. Однако мелкие, менее 50 мкм, зерна амфиболов обычно незональные и по составу соответствуют краевым зонам крупных зерен. В исследованиях (Helz, 1973; Beard, Lofgren, 1991) также было установлено, что при 700–900°C и 3–7 кбар в системе метабазит– H_2O при продолжительности экспериментов до 7 суток не достигалось полностью равновесное состояние системы. Аналогичным образом наблюдалось неполное замещение плагиоклаза An_{75-77} более кислым плагиоклазом и калиевым полевым шпатом.

В опытах U-8, U-9, S-8, S-1, S-10 отмечены единичные алюмосиликатные глобулы стекла (табл. 1). Подобные глобулы могут представлять собой либо закалочное осаждение вещества из флюида, либо первые порции расплава (G^2), образующегося при частичном плавлении амфибола в водонасыщенных условиях. Поскольку гло-

булы присутствовали лишь в опытах при $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.56$, можно предполагать, что это не продукты осаждения из флюида, а закаленные расплавы, образующиеся при частичном плавлении амфибола. Это согласуется с данными (Aranovich, Newton, 1996), согласно которым появление расплава при P - T параметрах экспериментов возможно лишь при $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$. Сферические формы проявления расплавов обусловлены коагуляцией расплавов в водно-солевых растворах вследствие того, что расплав и флюид не смачиваются (Newton, Manning, 2008 и др.). К сожалению, малые размеры немногочисленных глобул в опытах позволили получить лишь единичные анализы составов, и статистический анализ составов был невозможен.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходные вещества и фазовый состав продуктов опытов для системы амфибол– NaCl – H_2O (серия оп. U) и системы амфибол– NaCl – KCl – H_2O (серия оп. S) представлены в табл. 1, где номера опытов расположены по нарастанию величины $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{NaCl}} + X_{\text{KCl}})$ во флюиде. Величина $a_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде после опытов рассчитывалась по $a_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}}^2$, согласно (Aranovich, Newton, 1997), в тех случаях, когда в исходных растворах $X_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0.5$. Для опытов с исходным содержанием $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.5$ $a_{\text{H}_2\text{O}}$ не рассчитывалась, поскольку для таких флюидов отсутствуют экспериментальные данные, определяющие $X_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$. Именно поэтому для опытов U-2, S-3, S-4, S-5 в табл. 1 указывается не $a_{\text{H}_2\text{O}}$, а мольная доля H_2O ($X_{\text{H}_2\text{O}}$). Аналогичным образом a_{NaCl} , a_{KCl} во флюиде не могла быть рассчитана из-за отсутствия соответствующих коэффициентов активности. Поэтому в работе указывается соответственно X_{NaCl} , X_{KCl} .

В опыте U-6, проведенном в отсутствие флюидной фазы, амфибол остается практически единственным минералом (табл. 1). В остальных опытах частичное или полное разложение амфибола приводит к образованию как Ca-Mg-Fe содержащих минералов, таких как *Cpx*, *Bt*, *Grt*, так и лейкократовых минералов, таких как K-Na полевой шпат, нефелин с варьирующим содержанием кальсилитового минала, содалит.

На рис. 1 показаны главные минеральные ассоциации в продуктах опытов. Появление тех или иных фаз зависит как от величины KCl/NaCl во флюиде, так и от общей солёности флюида или $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Такие минералы, как роговая обманка, клинопироксен, биотит, калиевый полевой шпат характерны для большинства опытов, в то время как нефелин/содалит, альбит/калиевый полевой шпат, гранат стабильны лишь при определенных

² *Gl* – закаленный расплав, *Hbl* – амфибол, *Hbl₁* – амфибол паргасит–гастингситового ряда после опытов, *Hbl₂* – кайма железистого амфибола после опытов, *Act* – актинолит, *Andr* – андрадит, *Ann* – аннит, *Ap* – апатит, *Arf* – арфведсонит, *Bt* – биотит, *Cpx* – клинопироксен, *Crn* – корунд, *Di* – диопсид, *Eck* – экерманит, *Ed* – эденит, *Ep* – эпидот, *Fsp* – K-Na полевой шпат, *Gln* – глаукофан, *Grs* – гроссуляр, *Grt* – гранат, *Hyp* – гиперстен, *Kfs* – калиевый полевой шпат, *Kfp* – катофорит, *Le* – лейцит, *Na-Pl* – Na-флогопит, *Ne* – нефелин, *Ol* – оливин, *Or* – ортоклаз, *Pl* – плагиоклаз, *Prg* – паргасит, *Rbk* – рибекит, *Rct* – рихтерит, *Sdl* – содалит, *Tch* – чермакит, *Tr* – тремолит, *Wo* – волластонит. Железистость – $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$, X_{KCl} , X_{NaCl} , $X_{\text{H}_2\text{O}}$ – мольная доля KCl, NaCl, H_2O во флюиде, f_{O_2} – фугитивность кислорода, $\text{ASI} = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$, $\text{ANK} = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$, мольные отн., $\text{MALI} = (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) - \text{CaO}$, массовые кол-ва, форм. ед. – формульная единица.

соотношениях солевых компонентов (рис. 1). Горизонтальная пунктирная линия на рис. 1 ограничивает поля стабильности *Pl–Kfs* (Aranovich et al., 2013) при значении $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) \leq 0.2$ во флюидной фазе. При более высоких значениях данного отношения плагиоклаз сохраняется только в виде включений в *Kfs*. Высокая a_{H_2O} во флюиде ($X_{H_2O} \geq 0.57$) способствует частичному плавлению амфибола, что показано вертикальной линией и залитыми значками на рис. 1.

Система H_2O – $NaCl$ –амфибол

При $X_{NaCl} \leq 0.2$ (оп. U-8) амфибол (*Hbl*₁) резко преобладает, а при $X_{NaCl} > 0.2$ наряду с амфиболом появляются *Na*-флогопит, плагиоклаз. В опыте U-2 отмечаются отдельные кристаллы содалита размером ≈ 50 мкм. В крупных кристаллах амфибола иногда проявлена зональность, тогда как в мелких зернах зональность визуально не наблюдается. Зональность минерала объясняется диффузией Fe относительно Mg от центра (1) к краям амфибола (2) (рис. 2а). Подобное распределение Fe и Mg часто наблюдается в экспериментах при высоких (750–900°C) температурах и избытке флюидной фазы. Увеличение содержания соли в исходных растворах приводит к более значительному выносу Fe относительно Mg из амфибола вплоть до формирования индивидуальных железистых фаз (Ходоревская, Аранович, 2016). Железистые амфиболы в опытах не отмечены, но по краям некоторых кристаллов амфибола формируется железистая кайма *Hbl*₂. В опыте U-8 подобная кайма толщиной ≈ 1 мкм отмечается крайне редко, в остальных опытах хорошо заметна (3 на рис. 2а).

В опытах U-3, U-2 отмечен кислый плагиоклаз. Как правило, это редкие одиночные кристаллы, достигающие 150 мкм. Изредка отмечается зональный плагиоклаз с основным составом *An*_{75–77}, в центре вплоть до *Ab* по краям, что хорошо идентифицируется по более темному цвету кислого и более светлого – основного плагиоклаза на фотографиях. При $X_{H_2O} = 0.8–0.9$ отмечается слабое плавление амфибола. Это выражается в появлении единичных глобул закаленного расплава размером менее 3 мкм (оп. U-8). В опыте U-9 глобулы отсутствуют, но вокруг амфибола появляется кайма расплава толщиной 1–3 мкм (рис. 2б).

В продуктах опытов иногда отмечаются единичные мелкие (<10 мкм) зерна апатита, содержащие 0.16–1.72 мас. % Cl. Образование апатита обусловлено примесью фосфора в исходном амфиболе, которое может колебаться в интервале 0–180 ppm (Koritnig, 1965). Таким образом, амфибол остается преобладающим минералом при взаимодействии с флюидом H_2O – $NaCl$ во всех опытах при заданных параметрах. Кроме амфибола при-

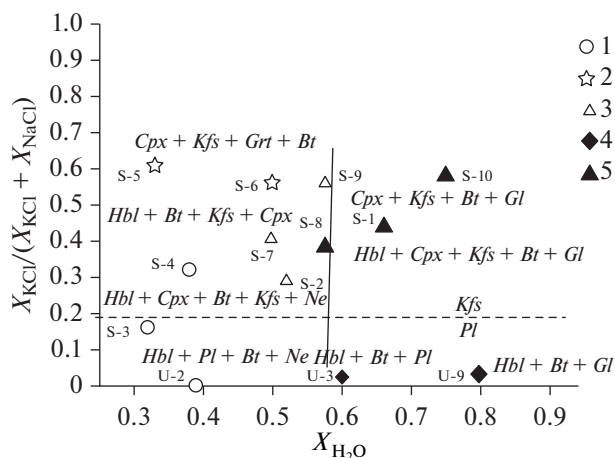


Рис. 1. Минеральные ассоциации по окончании опытов при соотношениях $X_{H_2O} - X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$, задаваемых в опытах.

1 – *Ne ± Sdl + Hbl + Bt + Pl ± Kfs ± Cpx*; 2 – *Grt ± Hbl + Bt + Kfs + Cpx*; 3 – *Hbl + Bt + Cpx + Kfs*; 4 – *Hbl + Bt + Pl + Gl*; 5 – *Gl + Cpx + Bt + Kfs ± Hbl*. Остальные обозначения см. в тексте.

сутствуют *Na*-флогопит, плагиоклаз и содалит, может отмечаться расплав. В целом результаты опытов, полученные при взаимодействии амфибола с флюидом H_2O – $NaCl$ близки к результатам, представленным в (Ходоревская, Аранович, 2016) для аналогичных опытов, проведенных при 900°C, 500 МПа за исключением *Ne–Sdl*, которые не отмечались при 900°C.

Система H_2O – $NaCl$ – KCl –амфибол

В опыте S-3 амфибол является резко преобладающей фазой. Это крупные удлинённые кристаллы с ровными четкими краями. Помимо амфибола отмечаются содалит, единичные зерна пироксена. Содалит и нефелин образуют в основном одиночные квадраты и шестиугольники, неравномерно распределённые среди амфибола. Клинопироксен представлен лишь двумя-тремя зернами ≈ 50 мкм на исходную навеску амфибола. Отмечен биотит и редкий плагиоклаз (до 20–30 мкм) (рис. 2в).

В опытах S-4, S-2 при более высоких X_{KCl} и X_{NaCl} преобразования амфибола более заметны (рис. 2г). В центральных частях крупных кристаллов амфибола образуются пустоты растворения, а мелкие кристаллы, как правило, растворяются полностью. Появляются призматические кристаллы клинопироксена, размеры которых местами превышают 80 мкм. Включения амфибола в клинопироксене отсутствуют. Много кристаллов тонкопризматического или игольчатого биотита, по краям которого изредка формируются каймы почти чистого аннита. В опыте S-2 местами еще сохраняются образования *Hbl*₂ по краям амфиболов,

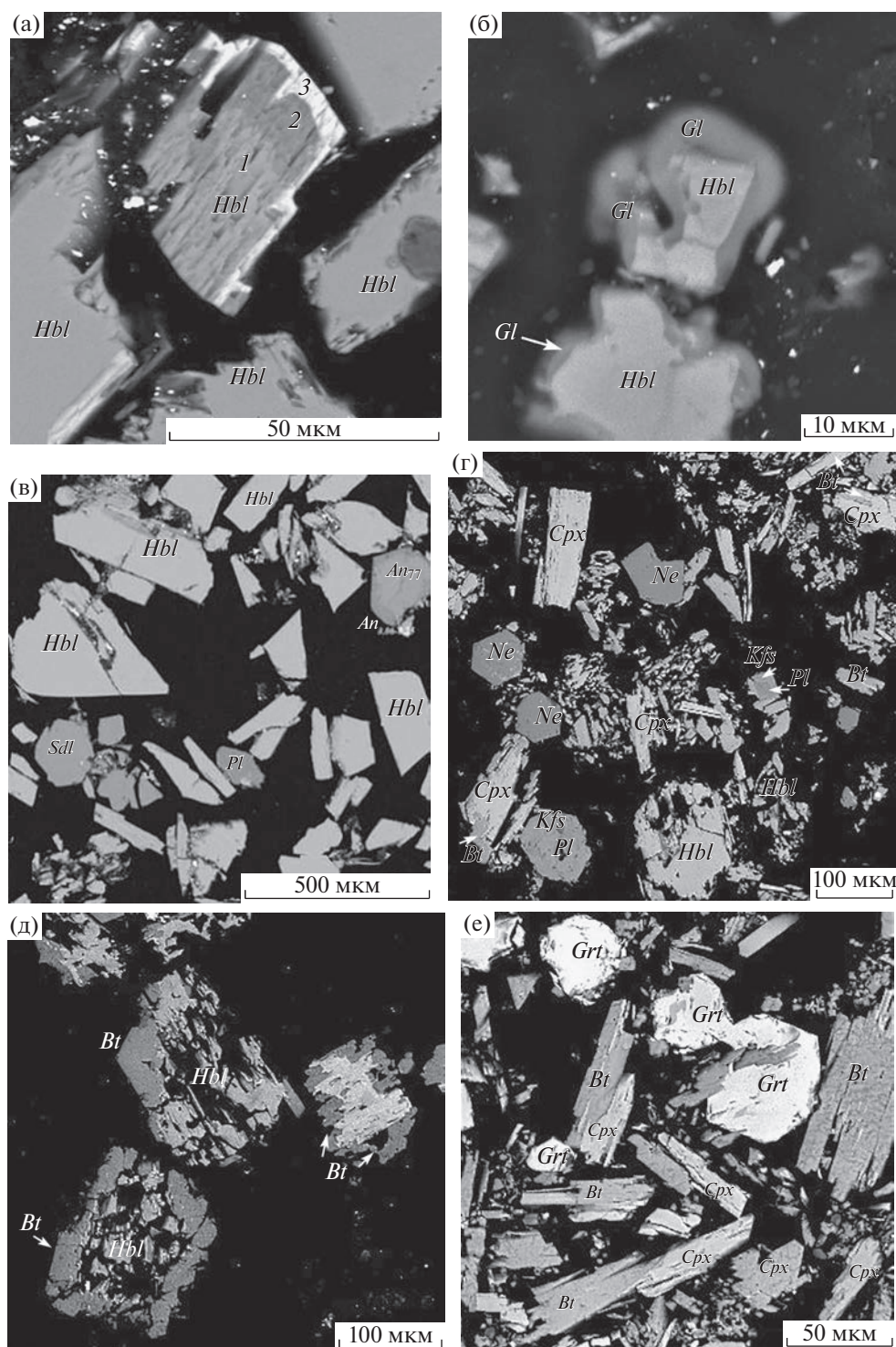


Рис. 2. Фотографии продуктов опытов в обратнорассеянных электронах (BSE): (а) — зональность амфибола, (опыт U-2); (б) — каймы закаленного расплава вокруг амфибола (опыт U-9); (в) — хорошо выраженные отдельные кристаллы амфибола с единичными *Pl* и *Sdl* (опыт S-3); (г) — начало фрагментации и растворения *Hbl*: края приобретают неровные игольчатые очертания, по трещинам и по краям *Hbl* местами развивается *Bt*, *Kfs* замещает *Pl*, по краям *Bt* появляется кайма *Anp*, идиоморфный *Ne* (опыт S-4); (д) — *Cpx* и *Bt*, образующиеся за счет *Hbl*, в последнем сохраняется лишь крайняя часть (опыт S-1); (е) — взаимопрорастания биотита, граната и клинопироксена, *Hbl* отсутствует (опыт S-5).

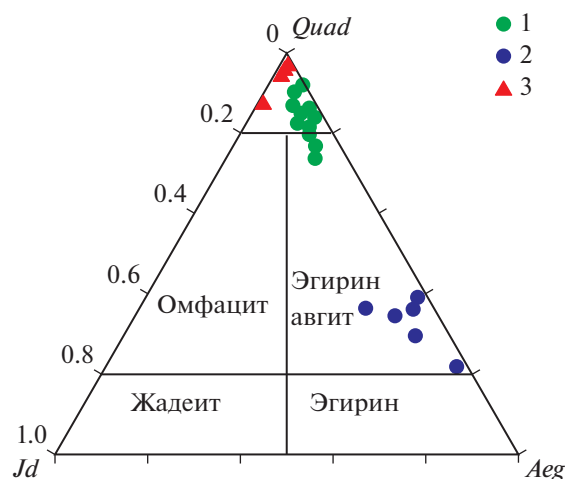


Рис. 3. Классификационная диаграмма для пироксенов (Morimoto, 1989).

1 — составы *Cpx* из опытов с растворами (Na, K)Cl; 2 — с растворами Na_2CO_3 (Ходоревская, 2020); 3 — (Safonov et al., 2014).

но в оп. S-4 и последующих опытах с более высокой величиной X_{KCl} во флюиде *Hbl*₂ отсутствует (табл. 1). Помимо отдельных кристаллов биотит образует каймы по амфиболу, либо начинает замещать амфибол по трещинам. Края зерен плагиоклаза интенсивно, а иногда и в полной мере замещаются калиевым полевым шпатом. В опыте S-4 отмечаются шестиугольники нефелина, но в оп. S-2 нефелин отсутствует. По краям амфибола образуются фрагментарные каймы биотита и аннита 3–4 мкм шириной. Иногда по краям зерен плагиоклаза образуются тонкие (≈ 15 мкм) каймы калиевого полевого шпата.

При увеличении X_{KCl} происходит дальнейшее растворение амфибола. Как видно на рис. 2д, амфиболы частично или полностью замещаются клинопироксеном, биотитом, но иногда сохраняются в виде мелких включений в калиевом полевым шпате.

В опытах S-5 и S-6 ассоциация представлена *Grt* + *Bt* + *Cpx* + *Kfs* (рис. 2е). Эти минералы образуют четко выраженные идиоморфные зерна, местами размером более 50 мкм. Именно в этих опытах наблюдаются многочисленные, наиболее крупные листочки биотита и наблюдаются сростки биотита с гранатом или клинопироксеном. Амфибол сохраняется в виде включений размером в первые микроны в калиевом полевым шпате, либо почти полностью замещается биотитом. Зерна плагиоклаза микронных размеров, как и амфибол, сохраняются в калиевом полевым шпате. Нефелин отсутствует.

Увеличение $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ($X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.5$) приводит к плавлению амфибола. Так же, как в системе амфибол– H_2O – NaCl , в некоторых экспериментах в присутствии H_2O – NaCl – KCl (табл. 1) отмечают-

ся единичные сферулы, свидетельствующие о процессе плавления. В опытах S-1 и S-8 размер сферул составляет 2–3 мкм. В опыте S-8 наряду с клинопироксеном, биотитом, калиевым полевым шпатом и единичными глобулами стекла сохраняются крупные зерна амфибола без признаков растворения. В опытах S-9, S-1 амфибол интенсивно растворяется и замещается биотитом, реже клинопироксеном. В опыте S-10 количество мелких сферических расплавных форм больше, чем в других опытах, их размеры достигали 25 мкм. Амфибол в опыте не отмечен, сохраняются клинопироксен, полевой шпат и биотит. Аннит присутствует как в виде кайм, так и в виде отдельных кристаллов размером до 50 мкм в отличие от остальных опытов, где аннит развивается только по краям биотита.

СОСТАВЫ ФАЗ В ПРОДУКТАХ ОПЫТОВ

Клинопироксен

Составы клинопироксена, образующегося практически во всех опытах, проведенных с присутствием KCl во флюиде, представлены в Supplementary³ 1, ESM_1.pdf. Пересчет составов клинопироксена на формулы и оценка величины $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в нем проводились согласно (Cawthorn, Collerson, 1974). Клинопироксен относится к Ca-Mg-Fe^{2+} пироксенам (*Quad*) с небольшой долей эгириновой составляющей (рис. 3; Morimoto,

³ В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены Supplementary 1:

ESM_1.pdf – Химические составы клинопироксенов;

ESM_2.pdf – Химические составы амфиболов;

ESM_3.pdf – Химические составы полевых шпатов;

ESM_4.pdf – Химические составы закаленных расплавов.

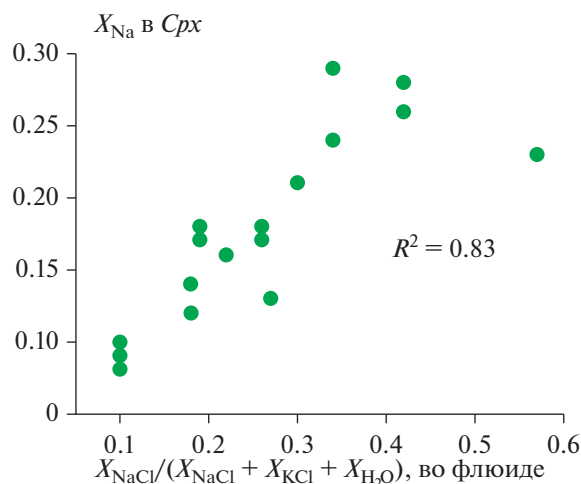


Рис. 4. Соотношение X_{NaCl} во флюиде—Na (ат. кол-ва) в клинопироксенах. R^2 здесь и далее — коэффициент корреляции.

1989). Железистость минерала, $X_{\text{Fe}} \leq 0.3$, в среднем составляет 0.10–0.15. Отличительной особенностью клинопироксенов является сильно варьирующее, от 1–3 до 7 мас. %, содержание Al_2O_3 даже в минерале из одного опыта (например, оп. S-3, S-5 в Suppl. 1, ESM_1.pdf). Подобный разброс значений содержания Al_2O_3 в клинопироксене в продуктах одного опыта связан с отсутствием полного равновесия в системе. Высокое содержание Al_2O_3 в клинопироксене отвечает изоморфизму чермакового типа: $\text{Mg}^{2+}(\text{Fe}^{2+}) + \text{Si}^{4+} = 2\text{Al}^{3+}$, характерного для клинопироксена, кристаллизующегося в равновесии с высокосолёными растворами (Ходоревская, Аранович, 2016).

При $X_{\text{NaCl}} < 0.4$ во флюиде наблюдается прямая корреляция между содержанием Na в клинопироксене и содержанием NaCl во флюиде, выражаемая как: $X_{\text{Na}}^{\text{Cpx}} = 0.07 + 0.42 (X_{\text{NaCl}}^{\text{Fl}})$ (рис. 4).

Амфиболы

Составы амфиболов пересчитывались на формулу $\text{AB}_2\text{C}_5^{\text{VI}}\text{T}_8^{\text{IV}}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ в соответствии с классификацией (Leake et al., 1997). Распределение катионов по позициям и величина $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ рассчитывались по методу (Schumacher, 1997). Как правило, состав амфиболов в центральной части кристаллов одинаков во всех опытах, тогда как в краевых частях зависит от состава флюида, поэтому в Suppl. 1, ESM_2.pdf приведены, главным образом, составы краевых частей зерен амфибола. Все амфиболы в продуктах опытов (Hbl_1) относятся к паргасит—гастингситовому составу, в которых $(\text{Ca} + \text{Na})_{\text{B}} > 1.50$ и $\text{Na}_{\text{B}} < 0.50$ (рис. 5).

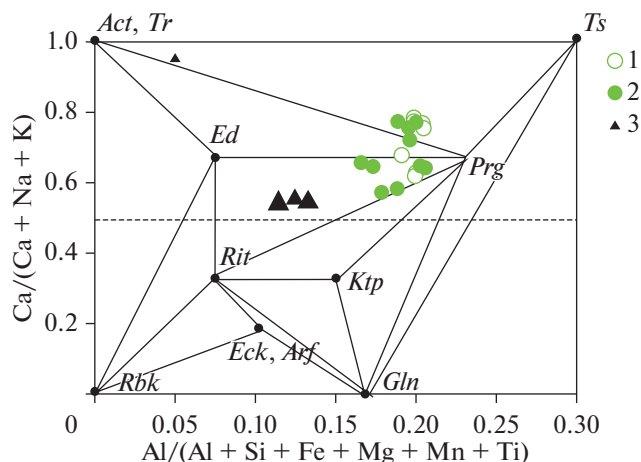


Рис. 5. Соотношение $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ti})$ — $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})$ в амфиболах. Пунктирная линия отделяет Ca-амфиболы от Ca-Na амфиболов. 1, 2 — значения соответственно для центров и краев минералов, 3 — Hbl_2 .

Увеличение X_{NaCl} в исходном флюиде приводит к слабому замещению $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, но кальциево-натриевые и натриевые амфиболы не появлялись ни при каких исходных значениях X_{NaCl} .

Железистость минерала в опытах с флюидами H_2O — NaCl и H_2O — $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ несколько понижается от $X_{\text{Fe}} \approx 0.3$ —0.4 в центре до $X_{\text{Fe}} \approx 0.20$ —0.30 к краю (Suppl. 1, ESM_2.pdf). Амфиболы, формирующие кайму Hbl_2 , характеризуются довольно постоянным составом, $X_{\text{Fe}} \approx 0.90$ (треугольники на рис. 5). В амфиболах наблюдаются изоморфные замещения, относящиеся к паргаситовому $(^{\text{A}})(\text{Na} + \text{K}) + (^{\text{B}})\text{Mg} + 2(^{\text{A}})\text{Si} = (^{\text{A}})\text{Na} + 2(^{\text{A}})\text{Al} + (^{\text{B}})\text{Al}$ и гастингситовому $(^{\text{A}})(\text{Na} + \text{K}) + (^{\text{B}})\text{Mg} + 2(^{\text{A}})\text{Si} = (^{\text{A}})\text{Na} + 2(^{\text{A}})\text{Al} + (^{\text{B}})\text{Fe}^{3+}$ типам замещения, в связи с чем исходный чермакит переходит в паргасит и гастингсит — железистый амфибол Hbl_2 в кайме.

Наблюдается прямая корреляция между $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде и содержанием калия в новообразованных амфиболах, выражаемая соотношением (см. ниже рис. 15, синие кружки):

$$X_{\text{K}}^{\text{Hbl}} = 0.12 + 0.95 (X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}))^{\text{Fl}}, \quad (1)$$

$$R^2 = 0.98.$$

Наиболее богатые калием амфиболы присутствуют в продуктах опытов S-5, S-6, хотя в этих опытах амфиболы явно нестабильны и сохраняются лишь их реликты. Зависимости X_{NaCl} (флюид)— X_{Na} (Hbl) нет. Содержание Ti в амфиболах от центра к краям зерен после опытов практически не меняется, Cl в минерал не входит.

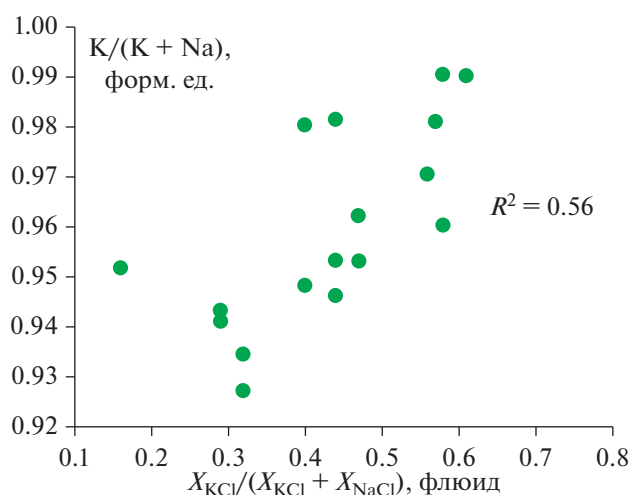
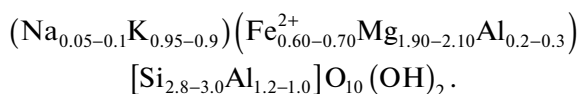


Рис. 6. Соотношение $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде — $K/(K+Na)$ в биотите. Железистая кайма по краям биотита представлена практически чистым аннитом $K(Fe_{2.5}^{2+}Mg_{0.2}Al_{0.2})[Si_{2.8}Al_{1.2}]O_{10}(OH)_2$, содержащим 0–0.3 мас. % Cl.

Слюда

Состав слюды в опытах с флюидом $H_2O-NaCl$ (см. серия оп. U, табл. 1) соответствует Na-флогопиту (вонзиту) — триоктаэдрической слюде, в которой K почти целиком замещен на Na (с незначительной примесью Ca) (Spear et al., 1981). Хлора в слюде практически нет, содержание TiO_2 составляет 0.05–0.10 форм. ед., $X_{Fe} \approx 0.10$ –0.15. Общая формула минерала $(Na_{0.6-0.9}K_{0.1-0.15}Ca_{<0.05})(Mg_{2.4-2.6}Fe_{0.3}Ti_{0.1}Al_{0.2-0.6})(Si_{2.6-3}Al_{1.4-1}O_{10}) \cdot (OH)_2$. Во всех опытах с $H_2O-NaCl-KCl$ флюидом состав слюды отвечает биотиту постоянного состава:



Железистость минерала $X_{Fe} \approx 0.2$ –0.3, хлор отсутствует. Небольшое изоморфное замещение $K \rightarrow Na$ в биотите (рис. 6) наблюдается при высоких X_{NaCl} во флюиде. Линейную зависимость содержания калия в биотите от $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде можно выразить соотношением $X_{K/(K+Na)}^{Bi} = 0.89 + 0.16X_{K/(K+Na)}^{Fl}$, $R^2 = 0.56$. Железистая кайма по краям биотита представлена практически чистым аннитом $K(Fe_{2.5}^{2+}Mg_{0.2}Al_{0.2})[Si_{2.8}Al_{1.2}]O_{10}(OH)_2$, содержащим 0–0.3 мас. % Cl.

Полевые шпаты

В системе амфибол– $H_2O-NaCl$ состав плагиоклаза меняется от практически чистого *Ab* до

*An*_{75–77}, который иногда сохраняется в центре зерен. При добавлении во флюид KCl зональность единичных зерен $Ca-Na$ плагиоклаза сохраняется, так же как и в системе амфибол– $H_2O-NaCl$, например, $An_{78}Ab_{21} \rightarrow An_{9}Ab_{83}Or_{0.07}$ (оп. S-3). С повышением $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ плагиоклаз переменного состава может сохраняться в центре зерен (Suppl. 1, ESM_3.pdf), но интенсивно, а иногда и полностью замещается с краев калиевым полевым шпатом.

Нефелин–содалит

Химический состав нефелина, отмеченного в двух опытах, отвечает формуле $(Na_{0.76}K_{0.12})Al_{0.91}Si_{1.08}O_4$ в оп. S-3 и $(Na_{0.73}K_{0.17})Al_{0.90}Si_{1.10}O_4$ в оп. S-4. Содалит встречается как в опытах с $NaCl-H_2O$ флюидом с высокой X_{NaCl} (оп. U-2), так и в опытах с флюидом $(K, Na)Cl-H_2O$ вместе с нефелином (оп. S-3). Состав содалита в том и другом опытах сходен и отвечает формуле: $Na_{5.41}Al_{5.62}Si_{5.90}O_{24} \cdot 1.98NaCl$.

Гранат

Составы граната в опытах S-6 и S-5 близки, их средняя минеральная формула $Grs_{48-51}Andr_{43-46}Prp_{2-4}$.

Расплавы

Редкие мелкие глобулы или тонкие каймы закалочных расплавов, образующиеся в продуктах опытов, дают лишь их единичные анализы (Suppl. 1, ESM_4.pdf). В условиях опытов в определении составов стекол не исключены значительные ошибки. Прежде всего, это касается натрия, занижение относительного содержания которого может быть вызвано его миграцией из зоны возбуждения при анализе. При отсутствии значительных ошибок в анализах должна наблюдаться корреляция содержания H_2O в закаленных расплавах ($H_2O = 100$ -сумма оксидов) с суммарным содержанием солей во флюиде. Рисунок 7 демонстрирует удовлетворительную корреляцию в опытах. Это позволяет считать, что анализы мелких глобул, представленные в настоящей работе, являются вполне корректными и могут служить характеристиками частичного плавления в рассматриваемых системах.

Расплавы, образующиеся в системе амфибол– $H_2O-NaCl$ (серия оп. U в табл. 1), являются кварц-нормативными, содержат высокие ≈ 24 –26 мас. % Al_2O_3 , $(Na_2O + K_2O) \approx 7$ –8 мас. %, $X_{NaCl} = 0.1$ –0.2 во флюиде (Suppl. 1, ESM_4.pdf). Индекс ASI = 1.5–2.0 (Shand, 1943; Acosta-Vigil et al., 2003), $A/NK = 2.0$ –2.2 (Chappell, 1999). По соотношению ASI–A/NK расплавы глиноземистые. Индекс MALI (Frost et al., 2001) указывает на их принадлежность к щелочному типу. В системе амфибол–

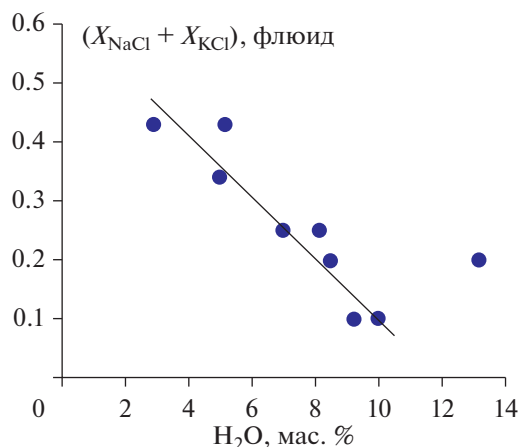


Рис. 7. Соотношение $(X_{\text{NaCl}} + X_{\text{KCl}})$ во флюиде– H_2O (мас. %) в закаленных расплавах.

$\text{H}_2\text{O}-(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ (оп. S-8, S-10) средний химический состав глобулей закаленных расплавов почти одинаков. Индекс $\text{ASI} = 0.9-1.0$ практически не зависит от общей солёности флюида при высоких $X_{\text{соль}}$, $\text{A/NK} = 1.1$. По соотношению $\text{ASI}-\text{A/NK}$ расплавы метаглиноземистые. Согласно индексу MALI , относятся к щелочному типу – миа-скитовым расплавам, поскольку $(\text{Na} + \text{K}) < \text{Al}$. Сопоставление наших данных и данных из статьи (Safonov et al., 2014) для флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ показывает, что с увеличением X_{NaCl} во флюиде от ≤ 0.02 до 0.2 расплавы меняются от метаглиноземистых до высокоглиноземистых. В то же время изменение во флюиде X_{KCl} от 0 до 0.58 не влияет на агрегатность расплавов, они остаются метаглиноземистыми.

Соотношения $\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ в расплавах, образующихся при наличии флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, в пересчете на 100 мас. % являются характерными для трахитов (рис. 8). Подобные трахитовые составы расплавов получены при взаимодействии гнейса с $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ флюидом при 750°C , 500 МПа (Safonov et al., 2014) (квадраты на рис. 8). При этом различие в содержании SiO_2 в расплавах из наших опытов и опытов в (Safonov et al., 2014) не превышает 4–5 мас. %, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 3$ мас. %. Расплавы, образующиеся при взаимодействии амфибола с флюидами $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$, по соотношению $\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ отвечают фонолитам (рис. 8).

На рис. 9 видно, что отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в расплавах будет определяться как величиной $\text{KCl}/(\text{KCl} + \text{NaCl})$ во флюиде, так и общей солёностью флюида. Например, значение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в расплаве, равное 3 мас. %, может быть получено либо при $X_{\text{KCl}} \approx 0.6$ во флюиде при низкой солёности флюида ($\text{KCl}/(\text{KCl} + \text{NaCl}) = 0.04$; Safonov et al., 2014), либо при $X_{\text{KCl}} \approx 0.47$ во флюиде при валовой

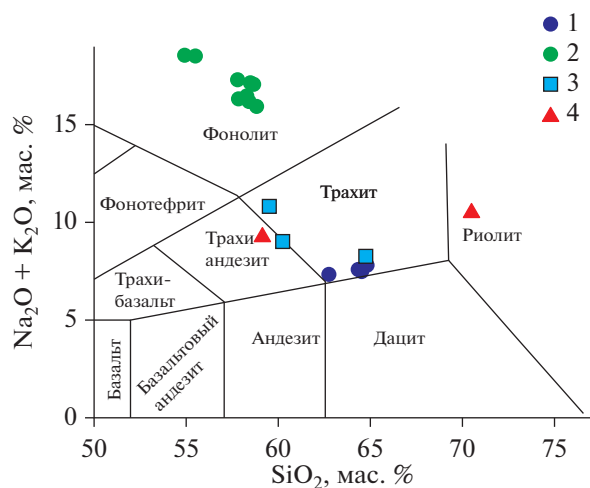


Рис. 8. Составы экспериментальных стекол на классификационной диаграмме $\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (TAS, Le Bas et al., 1986).

1 – флюид $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, 2 – флюид $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$; 3 и 4 – данные (Safonov et al., 2014): 3 – флюид $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, 4 – $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$.

вой солёности флюида 0.25, либо при $X_{\text{KCl}} \approx 0.35$ во флюиде при валовой солёности флюида 0.34.

Сферулы стекла содержат Cl. К сожалению, отсутствие статистики определения Cl из-за малого количества глобулей и их малых размеров позволяет лишь предварительно обсуждать изменение концентрации Cl в расплавах в соответствии с изменением концентрации и отношения солей во флюиде. Тем не менее на рис. 10 видно, что содержание Cl в закаленных расплавах в целом умень-

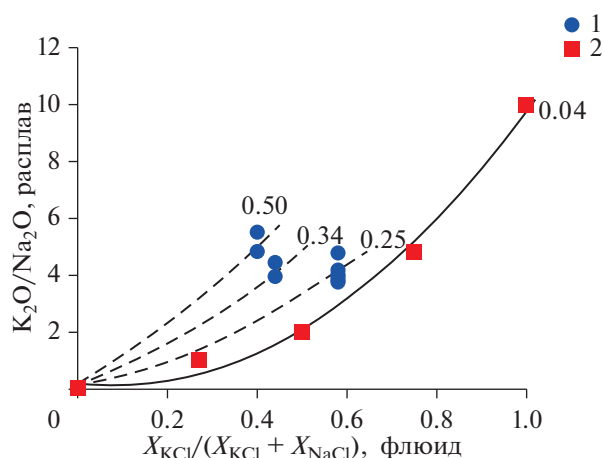


Рис. 9. Соотношение $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде– K/Na (мас. %) в расплаве.

1 – данные настоящей работы; 2 – обобщенные данные при $700-850^\circ\text{C}$, 550–600 МПа (Safonov et al., 2014, fig. 12). Числа у кривых – валовая солёность $(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ флюида (табл. 1).

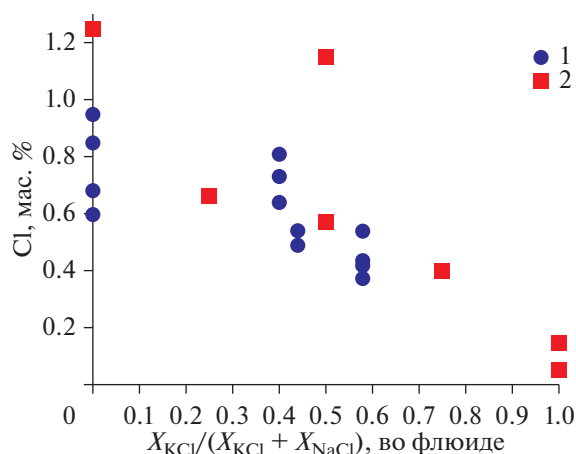


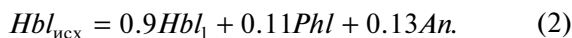
Рис. 10. Зависимость содержания хлора в расплаве от $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде. 1 — данные настоящей работы, 2 — данные (Safonov et al., 2014; Сафонов, Косова, 2017, при 750–850°C).

шается с увеличением $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде.

Таким образом, составы расплавов, образующихся при участии NaCl-содержащих флюидов, меняются от метаглиноземистых до высокоглиноземистых. Добавление KCl в состав флюидной фазы заметно снижает глиноземистость расплавов. Увеличение общей солености флюида приводит к увеличению содержания K в расплаве и уменьшению содержания в нем Cl, т.е. натриевые расплавы богаче хлором по сравнению с калиевыми (Webster, 1997; Safonov et al., 2014).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученное взаимодействие амфибола с флюидом H_2O -NaCl показало, что амфибол отмечается почти во всех опытах. При высокой a_{H_2O} происходит частичное плавление амфибола с образованием расплава, отвечающего по составу трахитам. При высоком X_{NaCl} (низкой a_{H_2O}) появляется Na-флогопит, нефелин и содалит практически постоянного состава. В плагиоклазе часто наблюдается зональность с основным составом в центре и кислым по краям. Появление высококальциевых плагиоклазов в опытах (например, оп. U-2 в Suppl. 1, ESM_3.pdf) связано с частичным разложением амфибола согласно реакции:



При взаимодействии с растворами NaCl по краям образовавшегося анортита происходит замещение $Ca \rightarrow Na$ согласно реакции:



Выносимый Ca уходит в раствор, а также может формировать апатит, количество которого

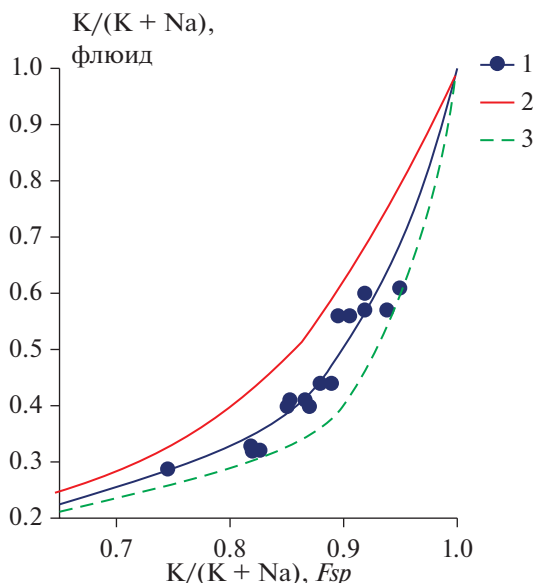


Рис. 11. Содержание ортоклазового минала в Fsp в зависимости от отношения $K/(K + Na)$ во флюиде. 1 — данные настоящей работы; 2, 3 — кривые распределения того же отношения между флюидом и K-Na полевым шпатом: 2 — данные (Aranovich et al., 2013), 3 — данные (Orville, 1962) для 600°C, 2 кбар.

определяется содержанием фосфора в исходной навеске. Очевидно, что скорость реакции (2) выше, чем скорость реакции (3), поэтому и наблюдается зональность плагиоклаза, связанная в ряде случаев с неполным замещением основного плагиоклаза в центре кристаллов до кислого по краям.

При добавлении KCl в состав исходных растворов минеральное равновесие при заданных P - T параметрах определяется любыми двумя независимыми из трех компонентов: a_{H_2O} , a_{KCl} , a_{NaCl} . Активность H_2O во флюиде будет определять наличие/отсутствие расплава, a_{KCl} , a_{NaCl} — основные минеральные ассоциации.

При низких значениях a_{H_2O} и относительно низких X_{KCl} во флюиде ($X_{KCl} = 0.16$) стабильна ассоциация новообразованного амфибола Hbl_1 паргазит-гастингситового состава, Cpx , Bt , Ab и Ne - Sdl (рис. 2в, оп. S-3). При более высоких значениях X_{KCl} сохраняются Hbl_1 , Bt , Cpx , вместо Ne - Sdl - Ab устойчив Kfs . В опытах S-6, S-5 при высоких X_{KCl} ($X_{KCl} \geq 0.55$) наблюдается разложение Hbl с образованием Cpx , Bt , Kfs и Grt . При $a_{H_2O} > 0.65$ наряду с новообразованными клинопироксеном и биотитом происходит частичное плавление амфибола. Образовавшиеся расплавы относятся к феолитам.

При взаимодействии амфибола с флюидами H_2O -NaCl-KCl также наблюдается появление высококальциевых плагиоклазов в центре зерен, связанное с частичным разложением амфибола

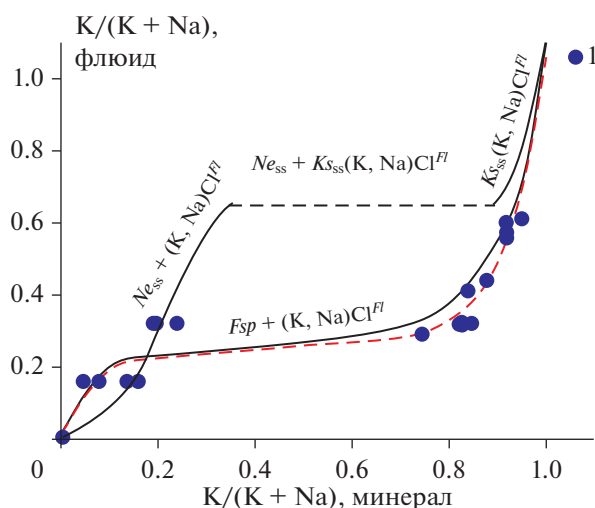


Рис. 12. Распределение К и Na между нефелином, К-Na полевым шпатом и флюидной фазой при 700°C, 100 МПа по данным (Zyryanov et al., 1978, fig. 5). 1 — данные настоящей работы. Ne_{ss} , Ks_{ss} , Fsp_{ss} — твердые растворы нефелина, кальсилита и полевого шпата.

согласно реакции (2). В краевых частях зерен происходит замещение Са-Na плагиоклаза калиевым полевым шпатом, зависящее от X_{KCl} во флюиде. Так, если в оп. S-3 при $X_{KCl} = 0.16$ по краям еще отмечался *Ab*, то начиная с оп. S-2, *Ab* замещается на *Kfs*.

На рис. 11 кружками показано содержание ортоклазового минала в *Fsp*, полученное в наших опытах. Данные свидетельствуют о том, что содержание калия в К-Na полевых шпатах будет возрастать как с ростом $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$ во флюиде, так и с падением температуры и/или давления при одном и том же составе флюида.

В общем случае появление подобных зональных как Са-Na, так и Na-K полевых шпатов при наличии флюида H_2O -NaCl-KCl зависит от доступных путей прохождения флюида через минерал и для разных кристаллов в одном опыте может существенно различаться (Niedermeier et al., 2009). Этим и объясняется неодинаковые по ширине каймы *Ab*, либо *Kfs*, развивающиеся по кальциевым плагиоклазам.

Изоморфное замещение $Na \rightarrow K$ в нефелине, так же как в плагиоклазе и калиевом полево шпате, прямо зависит от $K/(K + Na)$ во флюиде. Эта зависимость исследовалась ранее (Zyryanov et al., 1978; Sack, Ghiorso, 1998 и др.) и представлена на рис. 12. Синие кружки — это результаты экспериментов настоящей работы, приводимые при 750°C, 700 МПа. Видно хорошее соответствие величины K/Na в нефелинах и Na-плагиоклазах с таковой $K/(K + Na)$ во флюиде, полученными нами и в (Zyryanov et al., 1978). Очевидно, изменение давления в интервале 100–700 МПа практически

не влияет на $K/(K + Na)$ в Na-Са плагиоклазах и нефелине. Значение $K/(K + Na)$ в *Fsp* из наших опытов несколько более высокое по сравнению с данными в (Zyryanov et al., 1978) (соответственно красная и черная линии на рис. 12). Более высокое содержание *Or* в *Fsp* связано с тем, что увеличение давления приводит к увеличению области растворения твердого раствора *Fsp* (Zyryanov et al., 1978), хотя, как видно из рис. 12, в интервале давлений 100–700 МПа это увеличение очень невелико.

В (Schneider, Jenkins, 2020) получены оценки равновесной X_{NaCl} во флюиде при образовании содалита за счет реакции взаимодействия нефелина с раствором NaCl, согласно формуле:



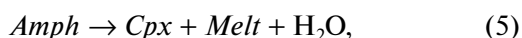
при 3 и 6 кбар и 750°C. Полученные значения X_{NaCl} во флюиде, а также исследования в (Wellman, 1970; Sharp et al., 1989 и др.) показали, что реакция слабо зависит от температуры, но с ростом давления поле стабильности содалита смещается в область все более высоких X_{NaCl} . Так, при 750°C, 700 МПа содалит стабилен в диапазоне $0.48 \leq X_{NaCl} \leq 0.6$. Поэтому появление содалита в наших опытах U-2 и S-3 (табл. 1) вполне закономерно, поскольку именно в этих опытах X_{NaCl} во флюидах отвечает максимальным значениям — 0.57–0.61.

Гранаты состава $Grs_{48-51}Andr_{43-46}Prp_{2-4}$ появлялись только в опытах с высоким содержанием KCl и низкой a_{H_2O} . Увеличение a_{H_2O} приводило к сокращению поля стабильности гранатов. Например, в оп. S-5 гранат отмечается при $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) = 0.60$ и $X_{H_2O} = 0.33$, в то время как при том же значении X_{KCl}/X_{NaCl} , но при $X_{H_2O} = 0.75$ гранат отсутствует (оп. S-10). Аналогичным образом гранат отмечен в оп. S-6 при низкой a_{H_2O} и отсутствует с ростом a_{H_2O} (оп. S-9), хотя значение X_{KCl}/X_{NaCl} в том и другом опыте близкое.

В экспериментах (Safonov et al., 2014) гранат *Grs-Andr* состава отмечался при взаимодействии породы с флюидом H_2O -KCl, т.е. при $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl}) = 1$, однако при $X_{KCl} = 0.75$ гранат не установлен (Safonov et al., 2014, оп. NK29). Вероятно, при увеличении солёности флюида гранатgrossуляр-андрадитового ряда становится устойчив и при наличии Na в составе флюида, т.е. при более низких значениях $X_{KCl}/(X_{KCl} + X_{NaCl})$. Появление граната, видимо, в значительной степени связано с тем, что при полном разложении *Hbl* (в котором отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} контролирует fO_2) создаются условия более высокой, по сравнению с буфером Ni-NiO, фугитивности кислорода. Это стимулирует образование Fe^{3+} , т.е. создаются условия, способствующие образованию андрадитовой составляющей в гранате. Кальций (grossулярная составляющая)

щая) обеспечивается разложением амфибола и остаточного, не полностью замещенного *Kfs* анортита.

Клинопироксены отсутствуют в экспериментах, проведенных в системе амфибол–(NaCl–H₂O)–флюид, в то время как в экспериментах (Safonov et al., 2014) при сходных *P-T* параметрах и флюиде, представленном H₂O–NaCl, клинопироксен отмечается. Расхождение наших результатов и результатов в (Safonov et al., 2014) обусловлено $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в тех и других опытах. В общем случае образование клинопироксена можно описать схематической реакцией:



которая зависит от $a_{\text{H}_2\text{O}}$. В экспериментах (Safonov et al., 2014) заметное плавление *Bt-Hbl* гнейса приводило к понижению $a_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде, и реакция (5) смещалась вправо. В наших экспериментах при отсутствии активного плавления $a_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде почти не менялась, что не приводило к сдвигу реакции (5) вправо, поэтому клинопироксен не образовывался.

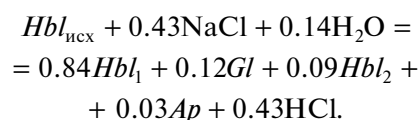
В опытах при $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.65$, наряду с новообразованными клинопироксеном и биотитом, отмечается появление сферических форм закаленных расплавов. Согласно экспериментальным данным (Holloway, 1973 и др.), плавление амфибола начинается около 900°C или при более высокой температуре в зависимости от состава минерала. Добавление H₂O в систему может понижать температуру плавления амфибола. В наших исследованиях не проводились опыты в системе амфибол–H₂O с целью определения температуры начала плавления. Однако при изучении изотопного обмена между амфиболами широкого состава и водой в температурном интервале 350–950°C (Graham, Hartono, 1984) не отмечалось появление расплава. Поэтому, можно полагать, что при 750°C и 700 МПа в системе амфибол–H₂O расплав отсутствует. Как видно из табл. 1, взаимодействие амфибола с растворами NaCl и (NaCl + KCl) способствует появлению первых процентов расплава при $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$, что близко к оценкам *P-T-X_{H2O}* при образовании первых выплавов в системе гранит–H₂O–NaCl (Aranovich, Newton, 1996). Иными словами, не только *P-T-a_{H2O}* определяют образование расплава в системе амфибол–флюид, но и наличие щелочей во флюиде. Это подтверждают эксперименты (Safonov et al., 2014), согласно которым при 750°C в *Bt-Hbl* гнейсе отмечается плавление при флюидах H₂O–NaCl и H₂O–NaCl–KCl, в то время как при флюиде H₂O–CO₂ при тех же параметрах плавление отсутствует.

Реакции в системе амфибол–флюид (H₂O–NaCl–KCl)

Основные реакции взаимодействия амфибола с флюидами H₂O–NaCl и H₂O–NaCl–KCl определялись при решении системы уравнений баланса петрогенных компонентов, выраженных в виде $i_{(\text{исх.})} = \sum i_{(\text{после опыта})}$, где $i_{(\text{исх.})}$ – состав исходного амфибола (Suppl. 1, ESM_2.pdf). Количественный расчет баланса масс, а, следовательно, и уравнений реакций, включает в себя ряд погрешностей. Прежде всего, это погрешности микрозондового анализа, при котором составы продуктов экспериментов определены с относительной точностью ±5 мас. %, а для щелочей – до 15%. Пожалуй, основную погрешность в уравнениях реакций вносит зональность, наблюдаемая как в лейкократовых, так и в темноцветных минералах, поскольку трудно определить средний состав того или иного минерала, используемый в реакциях. Некоторую, хотя и слабую погрешность в расчетах баланса масс вносит образование в продуктах опытов новых типов амфибола *Hbl*₁ с возможно варьирующим содержанием воды (Вольф, Уайли, 1993), а также образование малых количеств железистого амфибола *Hbl*₂ и аннита, появление малых количеств расплава.

Уравнения реакций рассчитывались на основании составов краевых зон *Hbl*, *Pl*. Формульные количества расплава рассчитывались на 16 атомов кислорода. Состав расплава в пределах погрешности атомных единиц был близок составу калиевого полевого шпата (например, *Kfs* – K_{0.95}Al_{0.97}Si_{2.97}O₈ и *Gl* – K_{1.51}Na_{0.59}Al_{2.43}Si_{5.51}O₁₆, оп. S-10). Аналогичным образом является идентичной формула нефелина и содалита (NaAlSiO₄ и NaAlSiO₄·NaCl). Поэтому в расчетах, где присутствовали *Gl* и *Kfs* или *Ne-Sdl*, учитывалась только одна фаза. Изменение содержания H₂O в амфиболах, наличие H₂O в расплавах, малые количества аннита, а также содержания Cl[–], OH[–] в апатите (вследствие его малого количества) в расчетах не учитывалось.

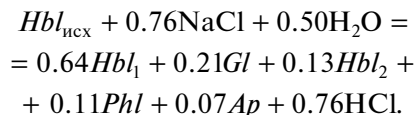
Система амфибол–H₂O–NaCl. При относительно невысоких концентрациях соли ($X_{\text{NaCl}} = 0.1$) отмечались незначительные количества *Hbl*₂ и *Gl* (оп. U-8, табл. 1). Основную реакцию в этом опыте можно представить как:



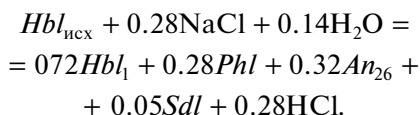
Следует отметить, что в исследованиях (Ходоревская, Аранович, 2016) при 900°C, 5 кбар и $X_{\text{NaCl}} = 0–0.1$ в равновесии с расплавом помимо амфибола отмечались единичные зерна *Cpx*, *Pl*, *Mag*, которые сменялись железистыми амфиболами с

увеличением концентрации соли во флюиде. Отсутствие Cpx , Pl в оп. U-8 при $X_{NaCl} = 0.1$ свидетельствует о расширении поля стабильности амфибола при понижении температуры.

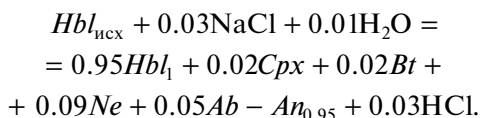
Уменьшение a_{H_2O} (оп. U-9) приводит к появлению $Na-Phl$ в продуктах опыта согласно реакции:



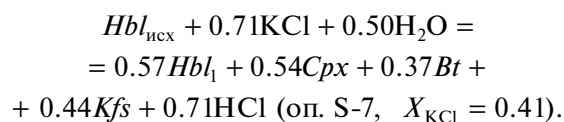
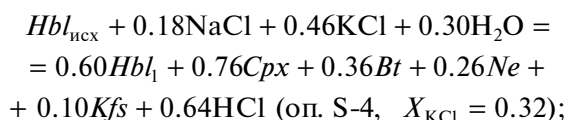
При $a_{H_2O} < 0.6$ (опыты U-3, U-2 в табл. 1) частичного плавления нет, но отмечен плагиоклаз, нефелин и содалит, образующийся согласно реакции:



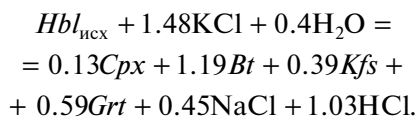
Система амфибол–H₂O–NaCl–KCl. Для опыта S-3 при $X_{KCl} = 0.16$ основная реакция выглядит, как:



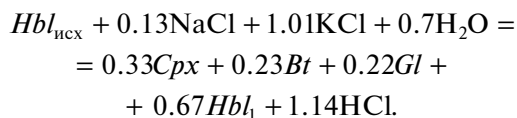
С увеличением X_{KCl} происходит замещение плагиоклаза калиевым полевым шпатом, затем нефелин становится нестабильным. Эти изменения отражены в следующих реакциях:



Очень высокие X_{KCl} (оп. S-5, $X_{KCl} = 0.60$) приводят к замещению Hbl на $Grs-Andr$:

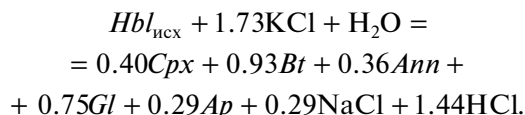


Увеличение a_{H_2O} в опытах S-1, S-8 и S-10 приводит к появлению расплава. Для опыта S-8 реакция выглядит как:



В опыте S-10 при высоких X_{KCl} и высокой a_{H_2O} отсутствует Hbl , не появляется Grt , но, как отмечалось выше, антит формирует отдельные замет-

ные кристаллы. Поэтому этот минерал учитывался в уравнении реакции:



Как видно из рассмотренных реакций, взаимодействие амфибола с высокосолёными (Na, K)Cl растворами приводит к обогащению флюидной фазы HCl.

Как указывалось в исследованиях (Рябчиков, 1975; Webster, 1997; Aranovich et al., 2013; Manning, Aranovich, 2014; Ходоревская, Аранович, 2016 и др.), образование кислых расплавов в присутствии растворов галогенидов щелочей приводит к обогащению флюидной фазы HCl вследствие реакции $MeCln(Fl) + nH_2O = Me(OH)n(Melt) + nHCl(Fl)$. Приведенные выше уравнения реакций показывают, что подобное изменение состава флюидной фазы (увеличение его кислотности) характерно не только для условий плавления. Это более общее следствие взаимодействия минералов/пород с флюидами, содержащими хлориды щелочей. Замена флюидов с высокой солевой составляющей на высококислотные приводит к увеличению растворимости темноцветных минералов (Азимов, Бушмин, 2007), т.е. к выщелачиванию Ca, Mg, Fe из метаморфических пород, их переносу и переотложению. Таким образом, в ряде случаев значительный вынос FeO, MgO, CaO является следствием взаимодействия вмещающих пород с водно-солевыми растворами.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Природные щелочные метаморфогенные метасоматиты могут быть связаны со щелочными интрузивными породами (Левин, 1974; Складов и др., 2016; Котов и др., 2015 и др.), либо представлять собой породы, приуроченные к глубинным разломам и не имеющие связи с магматизмом (Быков, Архангельская, 1995; Архангельская и др., 2012). Флюиды, участвующие в формировании метасоматитов, характеризуются как существенно водным, так и водно-солевым или водно-карбонатным составом. Экспериментальные исследования показали, что взаимодействие амфибола с растворами (Na, K)Cl–H₂O с высокими концентрациями солей приводит к образованию таких фаз, как нефелин, содалит, гранат, характерных для щелочных метасоматитов. Таким образом, эксперименты демонстрируют, что щелочные метасоматиты могут формироваться не только при участии щелочных, но и нейтральных высокосолёных флюидов. Подобные флюиды могут возникать при уменьшении a_{H_2O} в составе флюидной фазы. Например, процессы амфиболизации вмещающих пород в контакте с интрузивом, поглощаю-

шие H_2O , приводят к росту солёности флюидов и, как следствие, образованию парагенезисов, характерных для щелочных метасоматитов. Для того чтобы в полной мере говорить о возможности участия не только щелочных, но и нейтральных $Na-K-Cl-H_2O$ флюидов в формировании метасоматитов щелочных комплексов, необходимо сравнить составы минералов, полученных в экспериментах, и минералов из природных метасоматитов.

Так, содержание калия в нефелине из экспериментов составляет 0.17–0.20 форм. ед. (<6 мас. %) (рис. 12), что достигается при $X_{KCl} \approx 0.16–0.32$ в исходных растворах. При более высоких значениях X_{KCl} в наших опытах нефелин не образуется. Однако в природных нефелинах максимальное содержание кальсильного компонента составляет 0.25 форм. ед., что, по (Buerger, 1954), соответствует заполнению калием всех крупных позиций в структуре. Подобное содержание калия в нефелине может быть достигнуто при $X_{KCl} \geq 0.40$ (рис. 12), хотя в наших опытах при $X_{KCl} \approx 0.40$ во флюиде нефелин не образуется (оп. S-8).

Зависимость содержания калия в нефелине от X_{KCl} может быть использована для оценки X_{KCl} во флюидах в природных объектах. Например, в исследованиях А. Стариковой (2013) показано, что содержание К в природных нефелинах увеличивается от 0.14 форм. ед. в центральных зонах массива нефелиновых сиенитов Тажеранского комплекса до 0.18–0.19 форм. ед. в нефелинах из приконтактных зон этого массива. Согласно рис. 12, увеличение X_K в нефелине связано с возрастанием X_{KCl} во флюиде от 0.17 до 0.30 по направлению к экзоконтакту. Это кажется логичным, поскольку отмечаемое образование в контакте метасоматических нефелина и амфибола, связывающих Na из флюида, приводит к увеличению в нем X_K .

Гранатgrossуляр–андрадитового ряда известен в различных комплексах. На рис. 13 видно, что содержание grossуляр–андрадитового компонента в гранатах из экспериментов (1) близко к указанным соотношениям в гранатах из природных щелочных метасоматитов (2–4), известковых скарнов (5) (Немов, 2020; Левин, 1974; Старикова, 2013; Макрыгина и др., 2008). В гранатах из амфиболитов андрадитовый компонент отсутствует (6 на рис. 13).

Полученные в экспериментах ассоциации граната grossуляр–андрадитового ряда с калиевым полевым шпатом, плагиоклазом, клинопироксеном, высокожелезистым амфиболом, образующиеся в присутствии флюидов с высокой активностью калия, близки к минеральным парагенезисам святоносителей, являющихся продуктами взаимодействия щелочных магм с вмещающими высококальциевыми породами (карбонаты, габброиды)

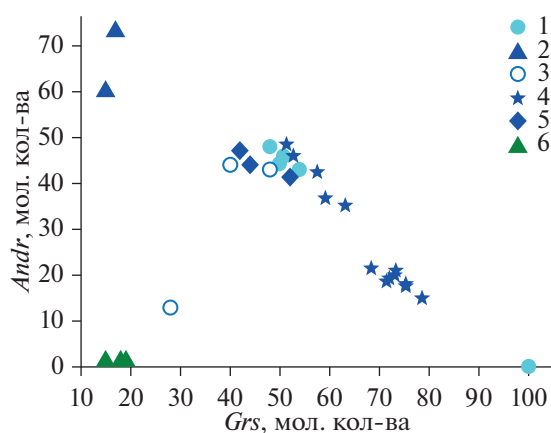


Рис. 13. Соотношение *Grs*–*Andr* в гранатах.

1 – опыты S-6, S-5; 2–4 – данные природных щелочных метасоматитов: 2 – (Немов, 2020); 3 – (Левин, 1974); 4 – (Старикова, 2013); 5 – гранаты из известковых скарнов, 6 – гранаты из амфиболитов.

(Литвиновский, 1973; Левицкий и др., 2012). Минералы святоносителей представлены гранатом grossуляр–андрадитового ряда, пироксеном диопсид–геденбергитового ряда, высокожелезистым амфиболом, калиевым полевым шпатом, плагиоклазом, иногда нефелином. В. Макрыгина (2008), И. Избродин и др. (2017) отмечают, что формирование данных пород происходило в высококальциевых средах при высокой активности калия во флюиде. Эксперименты подтверждают калиевую специфику флюида при формировании щелочных ассоциаций, включая гранат grossуляр–андрадитового ряда.

Таким образом, индикаторами высокой активности калия во флюидах является гранат grossуляр–андрадитового ряда, а высоких a_{Na} – нефелин. Такие минералы как клинопироксен и амфибол отмечены в большинстве проявлений щелочных метасоматитов, однако и они несут информацию о составе сосуществующих флюидов.

В наших опытах клинопироксен появляется при добавлении KCl во флюидную фазу. Клиннопироксен обладает низкой железистостью и значительным содержанием алюминия. Рисунок 14 демонстрирует, что поле I отвечает низким значениям железистости и высокому содержанию Al в минерале. В это поле попадают точки составов клинопироксена из настоящей работы. Видно, что в экспериментах содержание Al_2O_3 в клинопироксене выше, а железистость ниже, чем в клинопироксене (поле II) из продуктов экспериментов (Safonov et al., 2014; Ходоревская, 2020). Различия в соотношении $X_{Fe}-Al_2O_3$ в клинопироксене объясняются, в первую очередь, разным составом флюидной фазы, задаваемой в опытах. Так, в опытах настоящей работы CO_2 отсутствовал, а концентрации солей были высокими. Такой со-

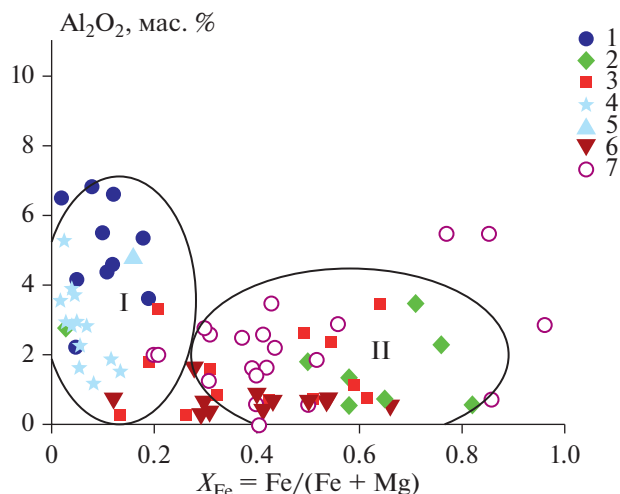


Рис. 14. Соотношение железистость–содержание Al_2O_3 (мас. %) в пироксенах из экспериментов и природных образцов.

1–3 – экспериментальные данные: 1 – в *Cpx* настоящей работы, 2 – (Ходоревская, 2020), 3 – (Safonov et al., 2014), 4–7 – в природных объектах: 4 – (Старикова, 2013), 5 – (Немов, 2020), 6 – (Левин, 1974), 7 – (Козлов, Арзамасцев, 2015).

став флюида вызывал образование клинопироксена с высоким содержанием Al и небольшим дефицитом Mg и Fe (1 на рис. 14). Более железистый низкоглиноземистый клинопироксен был получен при участии H_2O – Na_2CO_3 флюида (Ходоревская, 2020) (2 на рис. 14). В экспериментах (Safonov et al., 2014) состав исходного флюида задавался H_2O , CO_2 ($X_{\text{CO}_2} = 0.494$) и низкими содержаниями солей ($X_{\text{NaCl}} + X_{\text{KCl}} < 0.1$). В присутствии указанных флюидов формировался относительно железистый клинопироксен с низким содержанием Al_2O_3 (3 на рис. 14). Природные клинопироксены из щелочных метасоматитов и нефелиновых сиенитов могут быть отнесены как к полю I, так и к полю II (4–7 на рис. 14) (Старикова, 2013; Немов, 2020; Левин, 1974; Козлов, Арзамасцев, 2015 и др.). На основании данных, полученных в экспериментах, можно утверждать, что наличие щелочно-карбонатного флюида приводило к формированию пироксенов, обогащенных эгириновой составляющей, в то время как клинопироксены состава *Quad* образовывались как в присутствии H_2O – CO_2 , так и высокосоленого ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) флюида (см. рис. 3).

Как указывалось выше, в наших экспериментах установлена прямая корреляция между $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ в амфиболах и X_{KCl} во флюидах. Это подтверждено данными (Кориковский, Аранович, 2010), полученными для зон чарнокитизации и эндербитизации основных гранулитов Лапландского гранулитового пояса. Авторы приводят составы амфиболов с $\text{K}/(\text{K} + \text{Na}) = 0.30$ – 0.40 и отмечают, что состав чарнокитообразующих флюидов

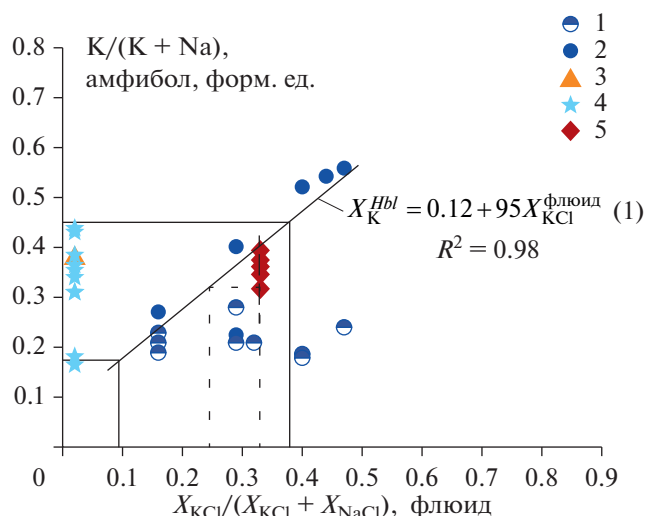


Рис. 15. Соотношение $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде– $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ в амфиболах.

1 – центр, 2 – край *Hbl*; 3 – (Кориковский, Аранович, 2010); 4 – (Немов, 2020); 5 – (Старикова, 2013).

характеризовался $X_{\text{NaCl}} = 0.30$, $X_{\text{KCl}} = 0.15$ (соответственно $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) = 0.33$ во флюиде). Как видно из положения корреляционной прямой на рис. 15, амфиболы с $\text{K}/(\text{K} + \text{Na}) = 0.30$ – 0.40 форм. ед. (ромбы и горизонтальные пунктирные линии на рис. 15) могли быть получены при участии флюида с варьирующей X_{KCl} от 0.23 до 0.33 (ромбы и вертикальные пунктирные линии на рис. 15). В амфиболах из природных образцов щелочных метасоматитов значения отношения $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ варьируют от 0.15– 0.20 до 0.30– 0.45 (Немов, 2020; Старикова, 2013). Подобные амфиболы могли образоваться при X_{KCl} во флюиде, варьирующей от 0.1 до 0.38 (сплошные линии на рис. 15).

В природных щелочных метасоматитах паргаситы и гастингситы являются обычными минералами. Как показывают полевые и экспериментальные наблюдения, подобные составы амфиболов связаны с воздействием на него водно-солевых флюидов. Однако в различных природных комплексах отмечаются не только паргаситы и гастингситы, но и натриево-кальциевые амфиболы (рис. 16) (Савельева и др., 2017; Немов, 2020; Козлов, Арзамасцев, 2015; Левин, 1974 и др.). В экспериментах подобные амфиболы, так же как и клинопироксен, богатый эгирином, образуются при наличии карбонатных компонентов во флюидах. Это может быть как H_2O – CO_2 – $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ флюид (Safonov et al., 2014), так и щелочно-карбонатный флюид (например, Na_2CO_3 – H_2O , Ходоревская, 2020). Таким образом, и амфиболы, и клинопироксены являются индикаторами не столько величины $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во

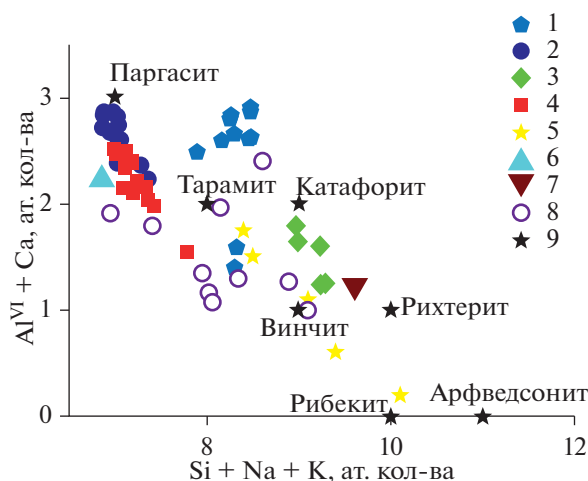


Рис. 16. Соотношение $(\text{Si} + \text{Na} + \text{K}) - (\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Ca})$ в амфиболах.

1–3 – опыты при X_{NaCl} (1), $X_{\text{NaCl}} + \text{KCl}$ (2), Na_2CO_3 (3, Ходоревская, 2020); 4 – (Safonov et al., 2014); 5–8 – данные по природным амфиболам: 5 – (Савельева и др., 2017), 6 – (Немов, 2020), 7 – (Козлов, Арзамасцев, 2015), 8 – (Левин, 1974); 9 – конечные члены амфиболов по (Leake et al., 1997).

флюиде, сколько возможного анионного состава флюида.

ВЫВОДЫ

Эксперименты при 700 МПа и 750°C показали, что взаимодействие амфибола (чермакита) с флюидом $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию минеральных ассоциаций, которые определяются как общей соленостью флюида или $a_{\text{H}_2\text{O}}$, так и соотношением NaCl и KCl во флюиде. При взаимодействии амфибола с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ амфибол остается преобладающим минералом во всех опытах. Кроме него образуются Na -флогопит, плагиоклаз и нефелин/содалит. При $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$ наблюдается плавление амфибола. При взаимодействии амфибола с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.40$ и $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде, определяемом как $X_{\text{NaCl}} = 0.506 - 0.84X_{\text{KCl}}$, происходит замещение амфибола ассоциацией нефелина с кислым плагиоклазом, содалитом, биотитом.

Увеличение величины $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ дестабилизирует нефелин и содалит, становятся устойчивыми ассоциации клинопироксена состава *Quad*, амфибола паргасит-гастингситового состава, биотита, аннита. Плагиоклазы стабильны при $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) \leq 0.20$ во флюиде, при более высоких значениях этого параметра устойчивы ассоциации с калиевым полевым шпатом. Содержание калия в калиевых полевых шпатах будет возрастать как с ростом X_{K} во флюиде, так и с падением

температуры и/или давления при одном и том же составе флюида.

При $X_{\text{KCl}} > 0.27$ во флюиде устойчив гранат андрадит–гроссулярового ряда. Последовательность смены $\text{Mg}-\text{Fe}$ минералов с ростом $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде следующая: $\text{Hbl} \rightarrow \text{Cpx} + \text{Bt} \pm \pm \text{Hbl} \rightarrow \text{Grt} + \text{Cpx} + \text{Bt}$. Индикаторами высокой активности калия во флюидах является гранат андрадит–гроссулярового ряда, а высокой активности натрия – нефелин. Амфибол, биотит и клинопироксен остаются стабильными в области широких вариаций отношения K/Na во флюиде во многом благодаря изоморфизму $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ в амфиболах и биотите и $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$ в клинопироксенах. Таким образом, и амфиболы, и клинопироксены являются индикаторами не столько величины $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ во флюиде, сколько возможного анионного состава флюида.

При $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.60$, наряду с образованием клинопироксена, биотита и калиевого полевого шпата, происходит частичное плавление амфибола. В зависимости от состава флюида состав расплавов меняется от трахитового в присутствии флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ до фонолитового при флюиде $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$. Добавление KCl во флюид снижает глиноземистость расплавов. Увеличение общей солености флюида приводит к увеличению содержания калия в расплаве и уменьшению содержания в нем Cl , так что натриевые расплавы богаче хлором по сравнению с калиевыми.

Эксперименты продемонстрировали, что взаимодействие амфибола с флюидами, содержащими высокие концентрации NaCl и KCl , ведет к образованию минеральных ассоциаций, характерных для щелочного метасоматоза амфиболовых пород и сопутствующему обогащению HCl флюидной фазы. Замена флюидов с высокой солевой составляющей на высококислотные приводит к выщелачиванию Ca , Mg , Fe из метаморфических пород, их переносу и перетолжению. Таким образом, в ряде случаев значительный вынос FeO , MgO , CaO является следствием взаимодействия вмещающих пород с водно-солевыми растворами.

Благодарности. Авторы глубоко признательны Л.Я. Арановичу (ИГЕМ РАН) за существенные замечания и полезные советы, способствовавшие улучшению рукописи.

Финансовые источники. Работа выполнена в ИЭМ РАН в рамках темы Государственного задания (FMUF-2022-0004; 1021051302305-5-1.5.2;1.5.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Азимов П.Я., Бушмин С.А. Растворимость минералов метаморфических и метасоматических пород в гидротермальных растворах разной кислотности: термодинамическое моделирование при 400–800°C и 1–5 кбар // Геохимия. 2007. № 12. С. 1305–1330.

- Аранович Л.Я. Роль рассолов в высокотемпературном метаморфизме и гранитизации // Петрология. 2017. Т. 25. № 5. С. 491–503.
- Архангельская В.В., Рябцев В.В., Шурига Т.Н. Геологическое строение и минералогия месторождений тантала России // Минеральное сырье. М.: ВИМС, 2012. № 25. 318 с.
- Бушмин С.А., Вапник Е.А., Иванова М.В. и др. Флюиды гранулитов высоких давлений // Петрология. 2020. Т. 28. № 1. С. 23–54.
- Быков Ю.В. Архангельская В.В. Катугинское редкометальное месторождение // Месторождения Забайкалья. Гл. ред. Н.П. Лаверов. М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 1(2). С. 76–85.
- Вольф М.Б., Уайли П.Дж. Некоторые результаты экспериментального исследования дегидратационного плавления амфиболита при 10 кбар // Геология и геофизика 1993. Т. 34. № 12. С. 100–115.
- Жариков В.А. Зависимость парагенезисов магматических пород от режима щелочей // Петрология. 1999. Т. 7. № 4. С. 340–355.
- Избродин И.А., Дорошкевич А.Г., Рампилов М.О. и др. Возраст, минералогическая и геохимическая характеристики пород Чининского щелочного массива (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 8. С. 1135–1156.
- Козлов Е.Н., Арзамасцев А.А. Петрогенезис метасоматитов зон фенитизации щелочно-ультраосновного комплекса Озерная Варака (Кольский п-ов) // Петрология. 2015. Т. 23. № 1. С. 50–74.
- Коржинский Д.С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях // Академику Д.С. Белянкину к 70-летию. М.: изд-во АН СССР, 1946. С. 242–261.
- Кориковский С.П., Аранович Л.Я. Чарнокитизация и эндербитизация основных гранулитов Лапландского гранулитового пояса (южная часть Кольского полуострова, район Порей губы): I. Петрология и термобарометрия // Петрология. 2010. Т. 18. № 4. С. 340–368.
- Кориковский С.П., Ходоревская Л.И. Гранитизация палеопротерозойских высокобарических метагаббро-норитов в беломорской серии Балтийского щита (район Кондалакшского залива, о. Горелый) // Петрология. 2006. Т. 14. № 4. С. 453–481.
- Котов А.Б., Владыкин Н.В., Ларин А.М. и др. Новые данные о возрасте оруденения уникального Катугинского редкометального месторождения (Аляданийский щит) // Докл. АН. 2015. Т. 463. № 2. С. 187–191.
- Левин В.Я. Щелочная провинция Ильменских Вишневых гор (формации нефелиновых сиенитов Урала). М.: Наука, 1974. 221 с.
- Левицкий В.И., Резницкий Л.З., Скляр Е.В. и др. Святоноситы Восточной Сибири – продукты корово-мантийного взаимодействия // Материалы докл. Всероссийского совещания “Современные проблемы геохимии”. Иркутск: ИГ СО РАН, 2012. Т. 2. С. 150–152.
- Литвиновский Б.А. Новые данные об условиях формирования святоноситов (на примере гранатовых сиенитов Бамбуйской интрузии, Витимское плоскогорье) // Геология и геофизика. 1973. № 1. С. 42–51.
- Макрыгина В.А., Петрова З.И., Конева А.А., Суворова Л.Ф. Состав, P-T параметры и метасоматические преобразования основных сланцев п-ва Святой Нос (Прибайкалье) // Геохимия. 2008. № 2. С. 167–182.
- Немов А.Б. Гранат-амфиболовые миаскиты Ильменского миаскитового массива (Южный Урал): минералогия и геохимия // Литосфера. 2020. Т. 20. № 5. С. 652–667.
- Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
- Савельева В.Б., Базарова Е.П., Шарыгин В.В. и др. Метасоматиты Онгуренского карбонатитового комплекса (Западное Прибайкалье): геохимия и состав акцессорных минералов // Геология рудн. месторождений. 2017. Т. 59. № 4. С. 319–346.
- Сафонов О.Г., Косова С.А. Флюидно-минеральные реакции и плавление ортопироксен-кордиерит-биотитового гнейса в присутствии флюидов H_2O - CO_2 -NaCl и H_2O - CO_2 -KCl в условиях гранулитового метаморфизма // Петрология. 2017. Т. 25. № 5. С. 461–490.
- Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б. и др. Генезис Катугинского редкометального месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 3. С. 9–22.
- Старикова А.Е. Минералогия метасоматических пород Тажеранского массива (Западное Прибайкалье). Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук, Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2013. 21 с.
- Туре Ж.Л.Р. Перенос флюда/расплава из мантии в нижнюю кору при гранулитовом метаморфизме // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1357–1370.
- Ходоревская Л.И. Флюидный режим и закономерности поведения рудных, редких и редкоземельных элементов при гранитизации метагаббро-норитов Беломорской серии (о. Горелый, Кондалакшская губа) // Петрология. 2009. Т. 17. № 4. С. 397–414.
- Ходоревская Л.И. Экспериментальное моделирование щелочного метасоматоза в условиях градиента давления при 750°C // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). М.: ГЕОХИ РАН, 2020. С. 119–122.
- Ходоревская Л.И., Аранович Л.Я. Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом H_2O -NaCl при 900°C, 500 МПа: к процессам плавления и массопереноса в гранулитовой фации // Петрология. 2016. Т. 24. № 3. С. 235–254.
- Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. Высокотемпературный метасоматоз в Кийостровском базит-ультрабазитовом расслоенном массиве Беломорского подвижного пояса // Геохимия. 2018. № 6. С. 541–558.
- Acosta-Vigil A., London D., Morgan G.B., Dewers T.A. Solubility of excess alumina in hydrous granitic melts in equilibrium with peraluminous minerals at 700–800°C and 200 MPa, and applications of the aluminum saturation index // Contrib. Mineral. Petrol. 2003. V. 146. P. 100–119.
- Aranovich L.Y., Newton R.C. H_2O activity in concentrated NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 125. P. 200–212.
- Aranovich L.Y., Newton R.C. H_2O activity in concentrated KCl and KCl-NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 127. P. 261–271.

- Aranovich L.Y., Newton R.C.* Reversed determination of the reaction: phlogopite + quartz = enstatite + potassium feldspar + H₂O in the ranges 750–875°C and 2–12 kbar at low H₂O activity with concentrated KCl solutions // *Amer. Mineral.* 1998. V. 83. P. 193–204.
- Aranovich L.Y., Safonov O.G.* Halogens in High-Grade Metamorphism // The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes. Eds. D. Harlov, L.Y. Aranovich. N.Y.: Springer, 2018. Ch. 11. P. 713–757.
- Aranovich L.Y., Newton R.C., Manning C.E.* Brine-assisted anatexis: experimental melting in the system haplogranite–H₂O–NaCl–KCl at deep-crustal conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 374. P. 111–120.
- Beard J.S., Lofgren G.E.* Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3 and 6.9 kb // *J. Petrol.* 1991. V. 32. № 2. P. 365–402.
- Buerger M.J.* The stuffed derivatives of the silica structures // *Amer. Mineral.* 1954. V. 39. № 7–8. P. 600–614.
- Cawthorn R.G., Collerson K.D.* The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses // *Ibid.* 1974. V. 59. P. 1203–1208.
- Chappell B.W.* Aluminum saturation in I- and S-type granites and the characterization of fractionated haplogranites // *Lithos.* 1999. V. 46. P. 535–551.
- Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J. et al.* A geochemical classification for granitic rocks // *J. Petrol.* 2001. V. 42. P. 2033–2048.
- Graham C.M., Harmon R.S.* Experimental hydrogen isotope studies: hydrogen isotope exchange between amphibole and water // *Amer. Mineral.* 1984. № 1–2. P. 128–138.
- Harlov D.E., Melzer S.* Experimental partitioning of Rb and K between phlogopite and concentrated (K, Rb)Cl brine: implication for the role of concentrated KCl brines in the depletion of Rb in phlogopite and the stability of phlogopite during charnockite genesis // *Lithos.* 2002. V. 64. P. 15–28.
- Helz R.T.* Phase relations of basalts in their melting ranges at $P = 5$ kb as a function of oxygen fugacity. Part I. Mafic phases // *J. Petrol.* 1973. V. 14. P. 249–302.
- Holloway J.R.* The system pargasite–H₂O–CO₂: A model for melting of a hydrous mineral with a mixed-volatile fluid. I. Experimental results to 8 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. P. 651–666.
- Koritnig S.* Geochemistry of phosphorus-I. The replacement of Si⁴⁺ by P⁵⁺ in rock-forming silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1965. V. 29. № 5. P. 361–371.
- Leake B.E., Woolley A.R., Birch W.D. et al.* Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names // *Eur. J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 623–651.
- Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B.* A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram // *J. Petrol.* 1986. V. 27. P. 745–750.
- Markl G., Bucher K.* Composition of fluids in the lower crust inferred from metamorphic salt in lower crustal rocks // *Nature.* 1998. V. 391. C. 781–783.
- Markl G., Piazzolo S.* Halogen-bearing minerals in syenites and high-grade marbles of Dronning Maud Land, Antarctica: monitors of fluid compositional changes during late-magmatic fluid-rock interaction processes // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 132. № 3. P. 246–268.
- McMillan P.F.* Water solubility // *Rev. Mineral.* 1994. V. 30. P. 131–156.
- Mora C.I., Valley J.W.* Halogen-rich scapolite and biotite: implication for metamorphic fluid-rock interaction // *Amer. Mineral.* 1989. V. 74. P. 721–737.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K. et al.* Nomenclature of pyroxenes // *Amer. Mineral.* 1988. V. 73. P. 1123–1133.
- Niedermeier D.R.D., Putnis A., Geisler Th. et al.* The mechanism of cation and oxygen isotope exchange in alkali feldspars under hydrothermal conditions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2009. V. 157. P. 65–76.
- Newton R.C., Manning C.E.* Solubility of corundum in the system Al₂O₃–SiO₂–H₂O–NaCl at 800°C and 10 kbar // *Chem. Geol.* 2008. V. 249. P. 250–261.
- Newton R.C., Manning C.E.* Role of saline fluids in deep crustal and upper-mantle metasomatism: insights from experimental studies // *Geofluids.* 2010. V. 10. P. 58–72.
- Newton R.C., Aranovich L.Y., Hansen E.C., Vandenheuve B.A.* Hypersaline fluids in Precambrian deep-crustal metamorphism // *Precamb. Res.* 1998. V. 91. P. 41–63.
- Nijland T.G., Jansen J.B., Maijer C.* Halogen geochemistry of fluid during amphibolite–granulite metamorphism as indicated by apatite and hydrous silicates in basic rocks from the Bamble sector, South Norway // *Lithos.* 1993. V. 30. P. 167–189.
- Orville P.M.* Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases // *Amer. J. Sci.* 1963. V. 261. P. 201–237.
- Ridolfi F., Renzulli A.* Calcic amphiboles in calc-alkaline and alkaline magmas: thermobarometric and chemometric empirical equations valid up to 1.130°C and 2.2 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2012. V. 163. № 5. P. 877–895.
- Safonov O.G., Kosova S.A., van Reenen D.D.* Interaction of biotite-amphibole gneiss with the H₂O–CO₂–(K, Na)Cl fluids at 5.5 kbar and 750 and 800°C: experimental study and applications to dehydration and partial melting in the middle crust // *J. Petrol.* 2014. V. 55. P. 2419–2456.
- Safonov O.G., Aranovich L.Ya.* Alkali control of high-grade metamorphism and granulitization // *Geosci. Frontiers.* 2014. V. 5. P. 711–727.
- Sack R.O., Ghiorso M.S.* Thermodynamics of feldspathoid solutions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 130. P. 256–274.
- Schneider J.B., Jenkins D.M.* Stability of sodalite relative to nepheline in NaCl–H₂O brines at 750°C: implications for hydrothermal formation of sodalite // *Canad. Mineral.* 2020. V. 58. № 1. P. 3–18.
- Schumacher J.C.* The estimation of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles // *Eur. J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 643–651.
- Shand S.J.* Eruptive rocks: their genesis, composition, classification, and their relation to ore deposits with a chapter on meteorites. 1943. 2nd edn. New York: John Wiley, 444 p.

Sharp Z.D., Helefrich G.R., Bohlen S.R., Essene E.J. The stability of sodalite in the system NaAlSiO₄–NaCl // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 1943–1954.

Spear F.S., Hazen R.M., Rumble D. Wonesite: a new rock forming silicate from the Post Pond volcanics, Vermont // *Amer. Mineral.* 1981. V. 66. P. 100–105.

Webster J.D. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and applications

for ore metal transport // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 1017–1029.

Wellman T.R. The stability of sodalite in a synthetic syenite plus aqueous chloride fluid system // *J. Petrol.* 1970. V. 11. P. 49–71.

Zyryanov V.N., Perchuk L.L., Podlesskii K.K. Nepheline-alkali feldspar equilibria: I. Experimental data and thermodynamic calculations // *J. Petrol.* 1978. V. 19. № 1. P. 1–44.

Experimental Investigation of the Interaction of Amphibole with Highly Salted H₂O–NaCl–KCl Fluid at 750°C, 700 MPa: Application to Alkaline Metasomatism of Amphibole Rocks

L. I. Khodorevskaya¹, D. A. Varlamov¹, and O. G. Safonov¹

¹ *Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia*

The article presents experimental data on the interaction of amphibole with NaCl–H₂O and (K, Na)Cl–H₂O solutions at varying salt content. When interacting with the H₂O–NaCl fluid, amphibole remains the predominant mineral in all experiments. In addition to it, Na-phlogopite, plagioclase, and nepheline/sodalite are formed. At $a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$, amphibole melts. When amphibole interacts with the H₂O–NaCl–KCl fluid at $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.40$ and $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ in the fluid, defined as $X_{\text{NaCl}} = 0.506 - 0.84X_{\text{KCl}}$, the amphibole is replaced by an association of nepheline with acid plagioclase, sodalite, and biotite. At $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) > 0.3$, nepheline, sodalite, and plagioclase become unstable, K-feldspar appears, and biotite, clinopyroxene, and amphibole remain. At $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}}) > 0.5$, the association $\text{Cpx} + \text{Bt} + \text{Kfs} + \text{Grt}$ (grossular–andradite) is stable. Thus, the grossular–andradite garnet is an indicator of high potassium activity in fluids, while nepheline is an indicator of high sodium activity. Na → K isomorphism is observed in amphibole and biotite, and Ca → Na isomorphism in clinopyroxene, but in general these minerals (unlike nepheline and garnet) remain stable in the range of wide K/Na variations in the fluid. Clinopyroxene in experiments corresponds to Ca–Fe–Mg compositions with varying, sometimes high aluminium content, amphiboles belong to the pargasite–hastingsite composition. With an increase in $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ($X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.57$), i.e. a decrease in the gross salinity of the fluid, melts appear, the composition of which varies from trachyte to phonolitic. As $X_{\text{KCl}}/(X_{\text{KCl}} + X_{\text{NaCl}})$ increases in fluids, the alumina content of melts decreases. An increase in the total salinity of the fluid leads to an increase in the content of potassium in the melt and a decrease in the content of chlorine in it. Experiments have shown that the interaction of amphibole with fluids containing high concentrations of NaCl and KCl leads to the formation of mineral associations typical of alkaline metasomatism of amphibole rocks and concomitant HCl enrichment of the fluid phase. The replacement of fluids with a high saline component by highly acid ones leads to the leaching of Ca, Mg, Fe from metamorphic rocks, their transport and redeposition. Thus, in some cases, a significant removal of FeO, MgO, CaO is a consequence of the interaction of host rocks with water–salt solutions.

Keywords: Amphibole, NaCl, KCl, alkaline metasomatism, fluid, clinopyroxene, andradite, nepheline

УДК 550.41+536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДНОЙ СИСТЕМЫ H₂O–CO₂–NaCl–CaCl₂ ПРИ P–T ПАРАМЕТРАХ СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ КОРЫ

© 2023 г. М. В. Иванов*

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

**e-mail: m.v.ivanov@ipgg.ru*

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 15.10.2022 г.

Принята к публикации 18.11.2022 г.

На основе полученных ранее уравнений состояния тройных систем H₂O–CO₂–CaCl₂ и H₂O–CO₂–NaCl выведено уравнение состояния четверной системы H₂O–CO₂–NaCl–CaCl₂, выраженное в терминах избыточной свободной энергии Гиббса. Построена соответствующая численная термодинамическая модель. Основная часть численных параметров модели совпадает с соответствующими параметрами тройных систем. Параметр взаимодействия NaCl–CaCl₂ был получен из экспериментального ликвидуса смеси солей. Аналогично термодинамическим моделям для H₂O–CO₂–CaCl₂ и H₂O–CO₂–NaCl область применимости модели: 1–20 кбар и 500–1400°C. Модель позволяет предсказывать физико-химические свойства флюида, принимающего участие в большинстве процессов глубинного петрогенеза: фазовое состояние системы (гомогенный или многофазный флюид, наличие или отсутствие твердых солей), химические активности компонентов, плотности флюидных фаз и концентрации компонентов в сосуществующих фазах. С помощью модели подробно исследовано фазовое состояние и активность воды на сечениях H₂O–CO₂–соль при изменении отношения $x_{\text{NaCl}}/(x_{\text{NaCl}} + x_{\text{CaCl}_2})$. Исследованы изменения состава и плотности сосуществующих флюидных фаз при постоянной активности воды и изменении полного состава системы. Получен набор фазовых диаграмм на сечениях H₂O–NaCl–CaCl₂ при изменении мольной доли CO₂. Выявлена зависимость от давления для максимальной активности воды в области сосуществования несмешиваемых флюидных фаз при различном солевом составе системы. Термодинамическое поведение системы со смешанным составом соли в значительной степени отличается от поведения систем с одним солевым компонентом вследствие снятия ограничений, вытекающих из меньшего числа компонентов в тройной системе.

Ключевые слова: высокая температура, высокое давление, флюид, четырехкомпонентная система, фазовое расщепление, CO₂, NaCl, CaCl₂

DOI: 10.31857/S0869590323040040, **EDN:** RBVFMZ

ВВЕДЕНИЕ

Глубинные водные флюиды играют важнейшую роль в коровом петрогенезе и в транспорте глубинного вещества в верхнюю кору. Знание физико-химических свойств глубинных флюидов является важнейшим инструментом для исследования метаморфического, метасоматического и магматического петрогенеза, особенностей проявления и развития этих глобальных геологических процессов. Типичными компонентами водных флюидов являются хлориды щелочных или щелочноземельных металлов и растворенные неполярные газы, в частности CO₂. С приближением глубинного флюида к поверхности температура и давление существенно изменяются, что приводит к изменению физико-химических характеристик флюида. В результате снижения давления может происходить

распад гомогенного флюида на несмешиваемые флюидные фазы с контрастными физическими и химическими свойствами и с составами, значительно отличающимися от состава исходного флюида. Помимо проблем петро- и рудогенеза знание количественных характеристик глубинных флюидов необходимо для решения ряда задач геодинамики, в частности проблемы предсказания землетрясений (Леонов и др., 2006; Киссин, 2009; Родкин, Рундквист, 2017; Manning, 2018). Водные флюиды состава H₂O–CO₂–соль входят в число наиболее широко распространенных флюидов, участвующих в процессах глубинного метаморфизма и метасоматоза, выноса глубинного рудного вещества в верхние слои земной коры (Trommsdorf et al., 1985; Bischoff et al., 1996; Aranovich et al., 1987; Markl, Bucher, 1998; Heinrich et al., 2004; Manning, Aranovich, 2014; Аранович, 2017). Наиболее ран-

ние термодинамические модели флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ для высоких температур и давлений были представлены в работах (Joyce, Holloway, 1993; Duan et al., 1995). Современные численные термодинамические модели тройных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ —соль (Аранович и др., 2010; Иванов, Бушмин, 2019, 2021) для P - T параметров средней и нижней коры обеспечивают хорошее воспроизведение экспериментальных данных (Zhang, Frantz, 1989; Котельников, Котельникова, 1990; Johnson, 1991; Frantz et al., 1992; Aranovich, Newton, 1996; Shmulovich, Graham, 1999, 2004). Упомянутые термодинамические модели водных флюидов, содержащих соли и углекислый газ относятся к системам, содержащим одну определенную соль (NaCl или CaCl_2). Однако водно-солевые флюиды, как правило, содержат смесь нескольких солей. Водно-солевые флюиды, содержащие смесь солей $\text{KCl}-\text{NaCl}$, были исследованы в работе (Aranovich, Newton, 1997). Флюидные включения, содержащие смесь нескольких солей, являются обычным объектом лабораторных исследований методом микротермометрии (Van den Kerkhof, Hein, 2001). В этих исследованиях, в частности, уделяется внимание системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ (Steelt-MacInnis et al., 2011). Обе соли этой системы относятся к наиболее широко распространенным солям коровых флюидов (Liebscher, 2007). Включения, содержащие $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, могут содержать газы, в том числе CO_2 , или быть образованы в процессе фазового распада флюида вода—газ—соль. Термодинамические модели, описывающие флюид со смешанным составом солей в условиях захвата этих включений, т.е. при достаточно высоких температурах и давлениях, в настоящее время отсутствуют.

В наших предшествующих работах (Иванов, Бушмин, 2019, 2021) были разработаны численные термодинамические модели двух тройных флюидных систем с компонентами вода, CO_2 , соль. Обе модели справедливы при температурах от 500°C до 1400°C и давлениях от 1 до 20 кбар. Модели были построены для солей NaCl (Иванов, Бушмин, 2021) и CaCl_2 (Иванов, Бушмин, 2019). В настоящей статье мы представляем термодинамическую модель четырехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, которая является естественным развитием наших моделей для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Свободная энергия Гиббса

Представленное ниже выражение для избыточной свободной энергии Гиббса смешения в

четырёхкомпонентной системе G^{mix} основано на подходе, аналогичном примененному для трехкомпонентных систем в (Аранович и др., 2010; Иванов, Бушмин, 2019, 2021). Выражение для энтропийной части свободной энергии Гиббса G_S получено путем распространения выражений для соответствующих сомножителей в активностях компонентов для тройных систем (Аранович и др., 2010) на четверную систему. При использовании для мольных долей компонентов обозначений $x_1 = x_{\text{H}_2\text{O}}$, $x_2 = x_{\text{CO}_2}$, $x_3 = x_{\text{NaCl}}$, $x_4 = x_{\text{CaCl}_2}$, $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ это слагаемое имеет вид:

$$G_S = RT\{(1 - x_2) \ln(1 - x_2) - [x_1 + (1 + \alpha_3)x_3 + (1 + \alpha_4)x_4] \times \ln[x_1 + (1 + \alpha_3)x_3 + (1 + \alpha_4)x_4] + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + (1 + \alpha_3)x_3 \ln[(1 + \alpha_3)x_3] + (1 + \alpha_4)x_4 \ln[(1 + \alpha_4)x_4]\}, \quad (1)$$

где α_3 , α_4 — это числа дополнительных частиц, образованных при диссоциации соответствующих молекул ($0 \leq \alpha_3 \leq 1$, $0 \leq \alpha_4 \leq 2$); T — температура в Кельвинах; R — универсальная газовая постоянная.

Выражение для вклада в свободную энергию Гиббса G_{wg} , происходящего от взаимодействия молекул воды и CO_2 , совпадает с предложенным в (Аранович и др., 2010; Аранович, 2013) и использованным в (Иванов, Бушмин, 2019, 2021):

$$G_{\text{wg}} = W_{12} \frac{x_1 x_2 (x_1 + x_2)}{(V_1 x_1 + V_2 x_2)}, \quad (2)$$

где $W_{12} = 0.202$ Дж $\text{м}^3/\text{моль}$ (Аранович и др., 2010; Аранович, 2013), а V_1 и V_2 — мольные объемы чистой воды и углекислого газа при заданных температуре и давлении.

Свободная энергия Гиббса тройных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ (Иванов, Бушмин, 2019, 2021) содержит слагаемое, отвечающее парному взаимодействию молекул воды и соли $W_{2x_1x_3}$. Для четверной системы с двумя солями соответствующее выражение должно включать слагаемые, отвечающие взаимодействию $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$, а также новое слагаемое, описывающее взаимодействие двух солей $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$:

$$G_{\text{wss}} = W_{13}x_1x_3 + W_{14}x_1x_4 + W_{34}x_3x_4 \quad (3)$$

с коэффициентами W_{13} , W_{14} , W_{34} для взаимодействий $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ и $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ соответственно. Для тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ —соль слагаемое в свободной энергии Гиббса, отвечающее взаимодействию CO_2 —соль, использовалось в форме, соответствующей модели субрегулярного раствора (Аранович и др., 2010):

$$G_{\text{CO}_2, \text{salt}} = x_{\text{CO}_2}x_{\text{salt}}[x_{\text{CO}_2}W_{\text{CO}_2, \text{salt}} + x_{\text{salt}}W_{\text{salt}, \text{CO}_2}]/(x_{\text{CO}_2} + x_{\text{salt}}).$$

Аналогично, соответствующие слагаемые для четверной системы имеют вид:

$$G_{\text{gs}} = x_2x_3[x_2W_{23} + x_3W_{32}]/(x_2 + x_3) + x_2x_4[x_2W_{24} + x_4W_{42}]/(x_2 + x_4). \quad (4)$$

Свободная энергия Гиббса смешения для тройных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ –соль также содержала слагаемое, описывающее взаимодействие трех типов молекул в системе $W_{123}x_1x_2x_3$, т.е. вода– CO_2 –соль. Для четверной системы соответствующий член состоит из двух слагаемых – для взаимодействия $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ – NaCl и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ – CaCl_2 :

$$G_{\text{wgs}} = W_{123}x_1x_2x_3 + W_{124}x_1x_2x_4. \quad (5)$$

Выражения (2)–(5) содержат все слагаемые, отвечающие парным и тройным взаимодействиям частиц, присутствующие в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ – NaCl – CaCl_2 . В принципе, полное выражение для свободной энергии Гиббса могло бы включать слагаемое, отвечающее взаимодействию всех четырех типов частиц, например $W_{1234}x_1x_2x_3x_4$. Однако для определения величины соответствующего параметра W_{1234} отсутствуют экспериментальные данные. Кроме того, представляется естественным предположить, что взаимодействие четырех типов частиц, скорее всего, будет менее существенным, чем парные и тройные взаимодействия. Таким образом, используемое нами полное выражение для свободной энергии Гиббса смешения G^{mix} рассматриваемого четырехкомпонентного флюида имеет вид:

$$G^{\text{mix}}(x_1, x_2, x_3, x_4) = G_s + G_{\text{wg}} + G_{\text{wss}} + G_{\text{gs}} + G_{\text{wgs}}. \quad (6)$$

При $x_3 = 0$ или $x_4 = 0$ уравнения (1)–(6) переходят в уравнения для тройных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ – CaCl_2 (Иванов, Бушмин, 2019) или $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ – NaCl (Иванов, Бушмин, 2021). Знание свободной энергии Гиббса (6) позволяет определить другие термодинамические функции четверной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ – NaCl – CaCl_2 . Важнейшими из них являются химические потенциалы, активности компонентов и плотность флюида. Формулы для этих величин даны в Приложении (см. ниже).

Выражение (6) описывает избыточную свободную энергию смешения для гомогенного четырехкомпонентного флюида. В более общем случае рассматриваемая нами система может содержать до двух флюидных фаз, каждая из которых описывается уравнением (6), а также твердые фазы солей. Избыточная свободная энергия Гиббса такой, в общем случае многофазной системы, имеет вид:

$$G^{\text{M}}(x_1, x_2, x_3, x_4) = f_1 G^{\text{mix}}(y_{11}, y_{21}, y_{31}, y_{41}) + f_2 G^{\text{mix}}(y_{12}, y_{22}, y_{32}, y_{42}) + \Delta\mu_{s3}x_{s3} + \Delta\mu_{s4}x_{s4}, \quad (7)$$

где $\Delta\mu_{s3}$, $\Delta\mu_{s4}$ – величины изменения химических потенциалов NaCl и CaCl_2 при переходе твердое тело–жидкость, x_{s3} , x_{s4} – мольные доли твердых солей в многофазной системе, f_1, f_2 – мольные доли двух, в общем случае, различающихся по составу флюидных фаз:

$$y_{ij} = x_{ij}/f_j, \quad f_j = x_{1j} + x_{2j} + x_{3j} + x_{4j},$$

$$x_{12} = x_1 - x_{11}, \quad x_{22} = x_2 - x_{21}, \quad x_{32} = x_3 - x_{31} - x_{s3},$$

$$x_{42} = x_4 - x_{41} - x_{s4}.$$

Фазовое состояние системы при заданных мольных долях компонентов (x_1, x_2, x_3, x_4) определяется путем численной минимизации величины G^{M} относительно переменных ($x_{11}, x_{21}, x_{31}, x_{41}, x_{s3}, x_{s4}$) при условии неотрицательности всех величин x_{ij} .

ЧИСЛЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ

Параметры W_{ij} в уравнении (1) предполагаются зависящими от температуры (T) и давления (P), но не зависящими от мольных долей компонентов. Форма P – T зависимостей параметров W_{ij} , W_{ijk} и соответствующие численные значения даны в (Иванов, Бушмин, 2019, 2021). Эти параметры, полученные фитированием экспериментальных данных, сохранены в термодинамической модели четырехкомпонентной системы, представленной в настоящей работе. Избыточная свободная энергия многофазной системы (7) содержит также функции $\Delta\mu_{s3}(P, T)$, $\Delta\mu_{s4}(P, T)$. Вид этих функций и соответствующие численные параметры даны в работах (Иванов, Бушмин, 2019, 2021). Параметры α_3 и α_4 также предполагаются зависящими от температуры и давления, но не зависящими от мольных долей составляющих систему частиц. Тем самым эти величины являются усредненными по концентрациям компонентов числами дополнительных частиц, образованных при диссоциации молекул NaCl и CaCl_2 . Данное предположение является наиболее существенным упрощением, присутствующим в термодинамических моделях (Аранович и др., 2010; Иванов, Бушмин, 2019, 2021). Снижение точности моделей, использующих данное предположение, возможно в случае крайне низких концентраций солей ($x_3, x_4 \ll x_1$), когда величины α_3 и α_4 должны приближаться к своим максимальным значениям $\alpha_3 = 1$ и $\alpha_4 = 2$, и в противоположном случае малой мольной доли воды, когда обе величины α_3 и α_4 становятся близкими к нулю.

Единственным новым параметром модели четырехкомпонентной системы, который не был получен в предшествующих работах, является параметр W_{34} , описывающий эффект взаимодействия частиц NaCl и CaCl_2 во флюиде. В случае $x_1 = x_2 = 0$ уравнение (6) сохраняет только энтропийные слагаемые (1) и слагаемое $W_{34}x_3x_4$. При этом уравнение (7) оказывается уравнением состояния для смеси солей NaCl и CaCl_2 , находящихся либо в расплавленном, либо в твердом состоянии. Для $P = 1$ бар и температур выше 500°C наши уравнения дают $\alpha_3 = \alpha_4 = 0$, что обеспечивает обычную форму энтропийного слагаемого в свободной энергии для смеси двух веществ NaCl и CaCl_2 . Таким образом, уравнение (7) должно описывать переход твердое тело–жидкость в смеси солей NaCl и CaCl_2 . Экспериментальные данные по ликвидусу в системе NaCl – CaCl_2 при $P = 1$ бар

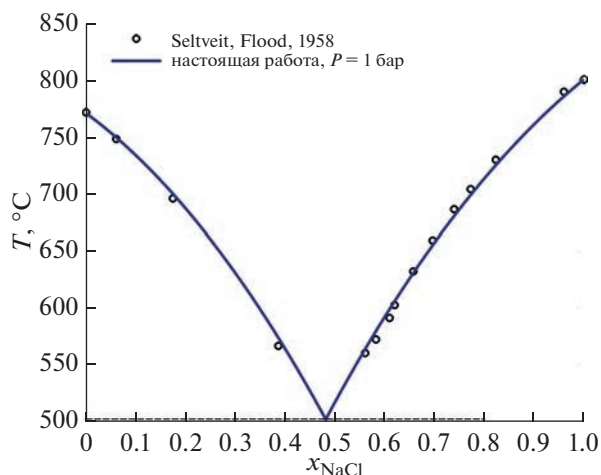


Рис. 1. Ликвидус в системе NaCl–CaCl₂. Кружки – экспериментальные результаты (Seltveit, Flood, 1958), $P = 1$ бар; синяя кривая – наша модель при $P = 1$ бар.

хорошо известны (Seltveit, Flood, 1958; Chartrand, Pelton, 2001). Ликвидус имеет простую форму, типичную для смесей, не образующих промежуточных соединений. Подбор значений параметра W_{34} позволяет воспроизвести экспериментальный ликвидус NaCl и CaCl₂. На рис. 1 приведено сравнение ликвидуса, полученного с нашим уравнением состояния при $W_{34} = -10.3$ кДж/моль, с экспериментальными результатами (Seltveit, Flood, 1958). При $W_{34} = -10.3$ кДж/моль эвтектическая точка соответствует температуре 502 °C и $x_{\text{NaCl}} = 0.482$, что находится в очень хорошем согласии с многочисленными экспериментальными данными (Chartrand, Pelton, 2001). Полученное значение $W_{34} = -10.3$ кДж/моль в сочетании с параметрами из (Иванов, Бушмин, 2019, 2021) образует полный набор параметров нашей термодинамической модели четырехкомпонентной системы H₂O–CO₂–NaCl–CaCl₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовые диаграммы. Их эволюция при изменении состава солевой компоненты

Фазовые диаграммы тройных систем при фиксированных P - T параметрах исчерпывающим образом представляются в виде треугольников составов с чистыми компонентами в вершинах треугольников. Фазовые поля – это двумерные области внутри треугольника, а границы этих областей – это линии, в частности линия сольвуса. Аналогичная фазовая диаграмма для четверной системы должна быть тетраэдром с объемными фазовыми полями и двумерными поверхностями – границами этих полей. Содержательное и более или менее точное представление результатов в такой форме затруднительно. Более удобно представление фазовых диа-

грамм на плоских сечениях тетраэдра составов, в частности, на сечениях с фиксированным составом солевой части системы $r_{\text{NaCl}} = x_{\text{NaCl}}/x_{\text{salt}}$, где $x_{\text{salt}} = x_{\text{NaCl}} + x_{\text{CaCl}_2}$. Фазовые диаграммы на этих сечениях оказываются треугольниками в координатах $x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{CO}_2} - x_{\text{salt}}$ и имеют вид, сходный с фазовыми диаграммами тройных систем. При $r_{\text{NaCl}} = 0$ или $r_{\text{NaCl}} = 1$ эти фазовые диаграммы являются фазовыми диаграммами тройных систем H₂O–CO₂–CaCl₂ или H₂O–CO₂–NaCl соответственно.

На рис. 2 представлена серия фазовых диаграмм $x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{CO}_2} - x_{\text{salt}}$, соответствующая плавному изменению состава солевой компоненты системы от чистого NaCl (рис. 2а) до чистого CaCl₂ (рис. 2м). Все диаграммы рис. 2 построены для типичных P - T условий амфиболитовой фации метаморфизма: $T = 600$ °C и $P = 5$ кбар. Крайние тройные системы на рис. 2а и 2м показывают сложную фазовую картину, состоящую из пяти различных полей (1–5 на рис. 2). В обширном поле-3 присутствуют три сосуществующие фазы, что обеспечивает постоянство активностей компонентов во всем поле ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.367$, $a_{\text{CO}_2} = 0.783$, $a_{\text{NaCl}} = 0.345$ при $r_{\text{NaCl}} = 1$ и $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.290$, $a_{\text{CO}_2} = 0.837$, $a_{\text{CaCl}_2} = 0.531$ при $r_{\text{NaCl}} = 0$). Фазовая диаграмма рис. 2ж для флюида с равными мольными долями NaCl и CaCl₂ содержит только два фазовых поля, а именно: поле гомогенного флюида и поле двух сосуществующих флюидных фаз. Сходным образом выглядят фазовые диаграммы для $0.24 \leq r_{\text{NaCl}} \leq 0.67$.

Сравнение пары рис. 2а и 2б и пары рис. 2л и 2м показывает, что добавление даже 0.1% CaCl₂ к чистому NaCl в первом случае и 0.2% NaCl к чистому CaCl₂ во втором случае принципиально изменяет фазовую диаграмму. Поле-3 с тремя сосуществующими фазами радикальным образом увеличивается, в то время как поле-5 богатого CO₂ флюида, сосуществующего с твердой солью, сокращается до незначительных размеров. Поле-3 на рис. 2б и рис. 2л уже не является областью постоянной активности воды как в случае чистой соли. В отличие от случая чистых солей, это поле пересекается изолиниями $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Для системы с чистым NaCl активность воды в области сосуществования двух флюидных фаз (поле-2 и поле-3) не могла быть меньше $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.367$. Добавление даже долей процента второй соли делает возможным сосуществование двух флюидных фаз при сколь угодно малой активности воды. То же самое происходит и при добавлении малых количеств NaCl к чистому CaCl₂. Переход к еще более смешанному составу соли (рис. 2в–2е и 2к–2з) ведет к перестроению положения изолиний активности воды, постепенному сокращению поля-3 и изменению положения сольвуса.

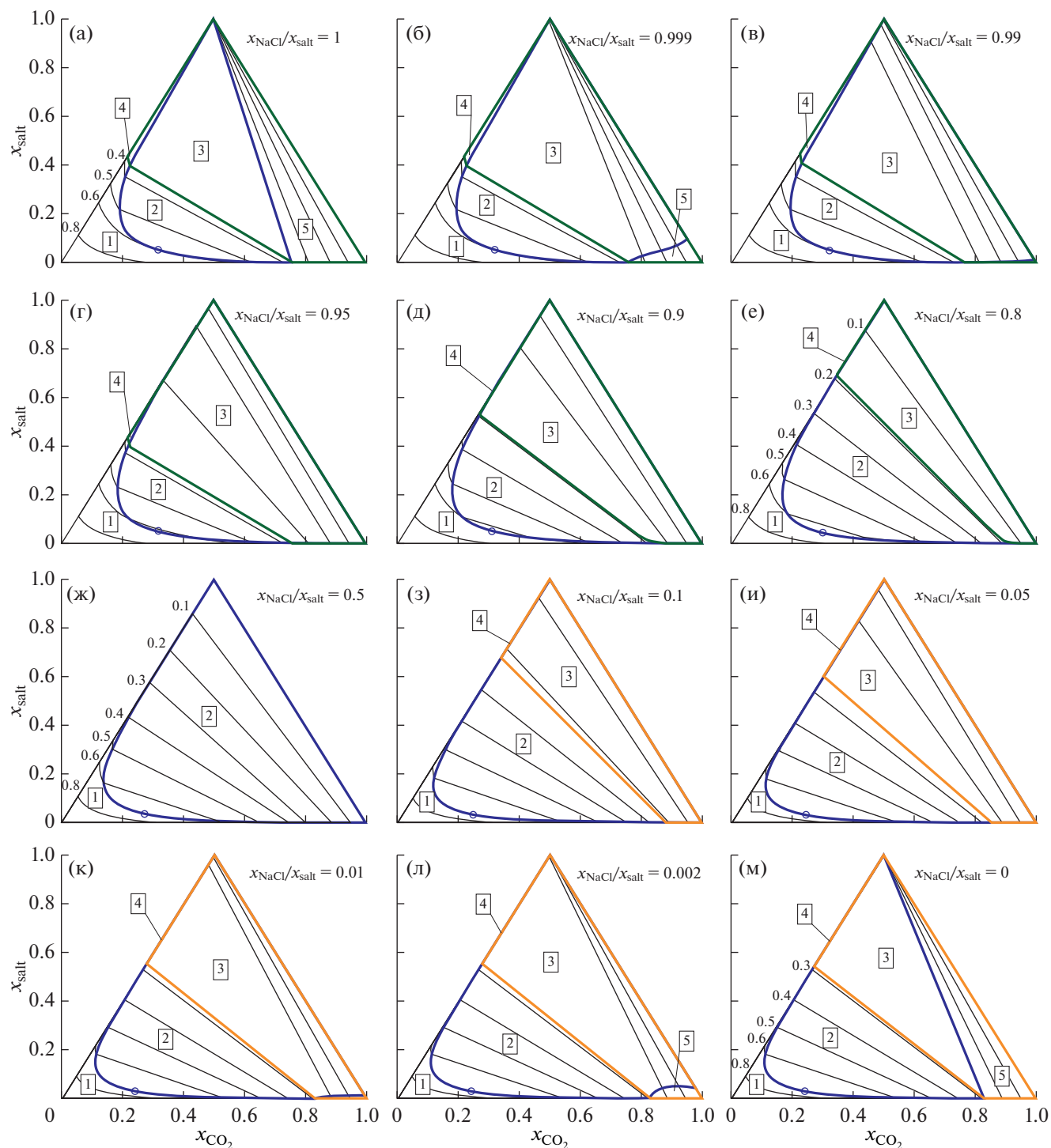
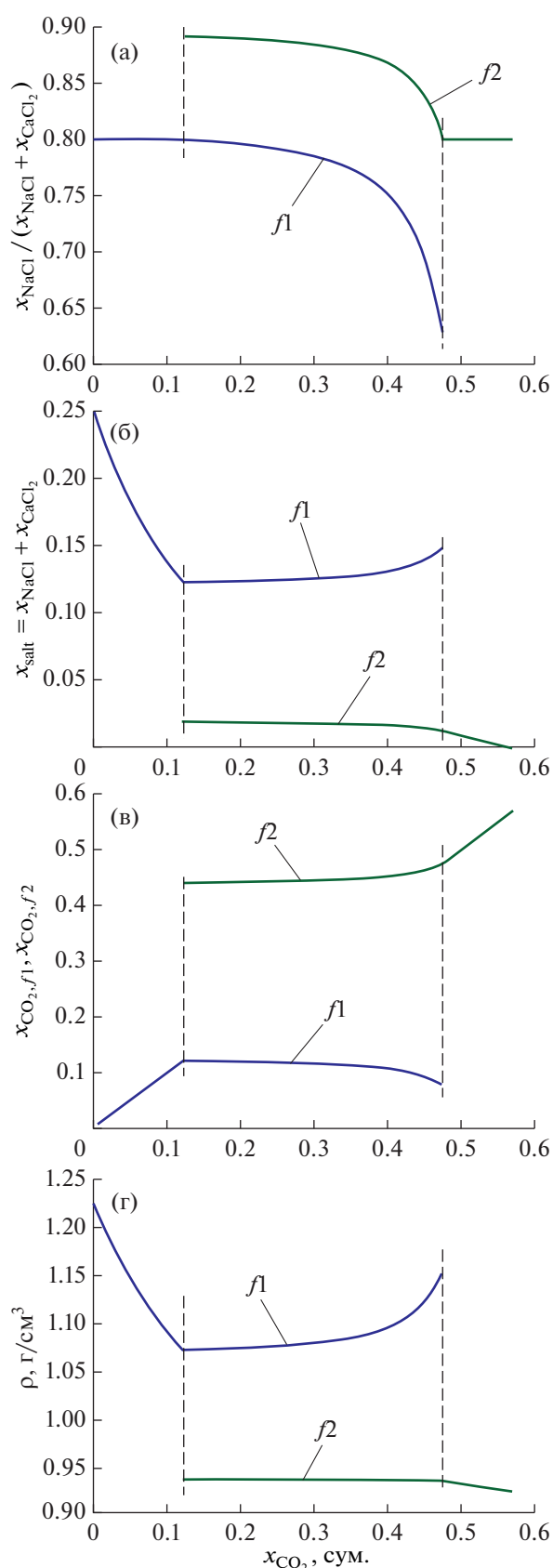


Рис. 2. Эволюция фазовых диаграмм системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ –соль при изменении отношения $x_{\text{NaCl}}/x_{\text{salt}}$, x_{salt} , $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 5$ кбар.

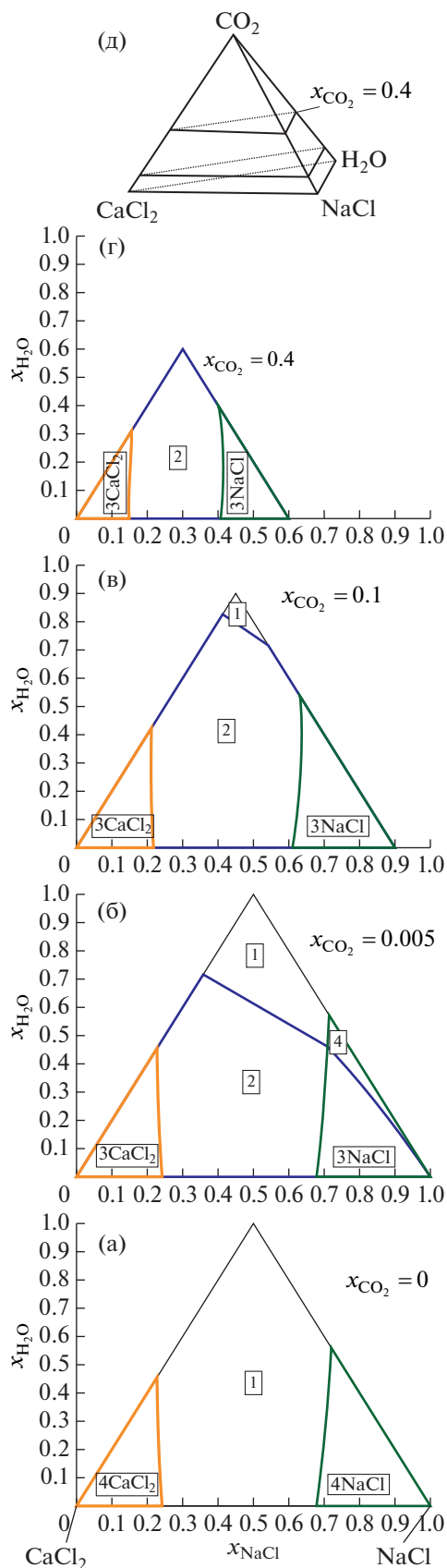
Жирная синяя линия – граница поля двух сосуществующих флюидных фаз (сольвус). Незалитыми кружками обозначены критические точки поля двухфазного флюида. Жирные зеленые и оранжевые линии обозначают границы полей существования твердых фаз NaCl (а)–(е) и CaCl_2 (з)–(м) соответственно. Числа в рамках обозначают области (поля) различного фазового состава: 1 – гомогенный флюид, 2 – две сосуществующие флюидные фазы, 3 – две флюидные фазы, сосуществующие с твердой солью ((а–е) – NaCl и (з–м) – CaCl_2), 4 – рассол, сосуществующий с твердой солью, 5 – богатый CO_2 флюид, сосуществующий с твердой солью. Тонкие черные линии – изолинии химической активности воды. Значения активности $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ в последовательности линий сверху вниз и справа на лево (частично обозначены цифрами на рис. 2а, 2е, 2ж, 2м).

*Составы и плотности
сосуществующих флюидных фаз*



Значительное отличие четырехкомпонентной флюидной системы от тройных систем связано с составом сосуществующих флюидных фаз. В тройной системе вода—газ—соль изолинии активностей компонентов являются кривыми в поле гомогенного флюида. Если они пересекают сольвус и переходят в поле двух сосуществующих флюидов, они становятся прямыми линиями — коннодами, соединяющими две точки пересечения с сольвусом. Составы двух сосуществующих флюидных фаз вдоль конноды постоянны. Одна из этих фаз имеет состав гомогенного флюида в верхней точке пересечения. Состав другой фазы совпадает с составом гомогенного флюида в нижней точке пересечения. В четырехкомпонентной системе различие между энергиями взаимодействия $NaCl$ и $CaCl_2$ с водой и CO_2 приводит к перераспределению солей между сосуществующими флюидными фазами при изменении полного состава системы. В результате составы сосуществующих флюидных фаз не являются постоянными вдоль изолиний постоянных активностей. Эти изолинии не являются коннодами и, в общем случае, они не являются прямыми линиями. Пример перераспределения солевых компонент вдоль линии постоянной активности воды дан на рис. 3. На этом рисунке представлены данные, характеризующие составы и плотность двух флюидных фаз, обозначенных как $f1$ и $f2$, вдоль изолинии $a_{H_2O} = 0.6$ на рис. 2е (полный состав системы соответствует $r_{NaCl} = 0.8$) в зависимости от полной мольной доли CO_2 в системе ($x_{CO_2, total}$ на рис. 3). На рисунке 3а представлены отношения r_{NaCl} для фаз $f1$ и $f2$. Для гомогенного флюида $r_{NaCl} = 0.8$. После того как изолиния пересекает сольвус при $x_{CO_2} = 0.122$, появляется вторая флюидная фаза $f2$ (зеленая кривая). Эта фаза находится в равновесии с исходной фазой при $a_{H_2O} = 0.6$, однако отношение мольных долей солей в ней очень отличается от общего $r_{NaCl} = 0.8$. Эта вторая фаза обогащена $NaCl$ за счет незначительной потери $NaCl$ в исходном флюиде (синяя линия). В ходе следования вдоль изолинии две флюидные фазы обмениваются солями и другими компонентами. Далее, при $x_{CO_2} = 0.474$, исходная флюидная фаза $f1$ исчезает, в то время как фаза $f2$ приходит к соотноше-

Рис. 3. (а) Отношение $x_{NaCl} / (x_{NaCl} + x_{CaCl_2})$ в сосуществующих флюидных фазах вдоль изолинии $a_{H_2O} = 0.6$ при $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 5$ кбар и суммарном отношении $x_{NaCl} / (x_{NaCl} + x_{CaCl_2}) = 0.8$ (рис. 2е). Границы области сосуществования двух флюидных фаз обозначены вертикальными прерывистыми линиями. (б) Суммарные солёности флюидных фаз на изолинии $a_{H_2O} = 0.6$. (в) Мольная доля CO_2 в сосуществующих флюидных фазах. (г) Плотности флюидных фаз.



нию мольных долей солей гомогенного флюида $x_{\text{NaCl}} = 0.8$. Фаза $f1$ является преимущественно водно-солевой с небольшим содержанием углекислого газа, в то время как $f2$ это водно-углекислотная фаза с очень незначительным содержанием соли. В случае тройной системы с одной солью сосуществующие фазы так же были бы водно-солевой и водно-углекислотной, но их составы и плотности были бы постоянными на линии постоянной активности воды (конноде).

Фазовые диаграммы в координатах $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$

Помимо фазовых диаграмм рис. 2 на сечениях с постоянным соотношением мольных долей двух солей на рис. 4 мы приводим фазовые диаграммы водно-солевой системы при фиксированных мольных долях углекислого газа. Это фазовая диаграмма трехкомпонентной системы вода—две соли на рис. 4а и фазовые диаграммы рис. 4б, 4в и 4г для ненулевых x_{CO_2} . При отсутствии углекислого газа в системе (рис. 4а) распада флюида на несмешиваемые флюидные фазы не происходит. Поэтому гомогенный флюид, содержащий H_2O , NaCl и CaCl_2 , присутствует при всех не обращающихся в ноль мольных долях этих компонентов. При высокой концентрации одной из солей и относительно малой мольной доле воды гомогенный флюид сосуществует с твердой фазой соответствующей соли.

Добавление в систему даже небольшого количества углекислого газа (рис. 4б) приводит к появлению широкого поля флюида, распавшегося на водно-углекислотную и водно-солевую фазы. Дальнейшее увеличение доли CO_2 в системе (рис. 4в) ведет к серьезному сокращению поля гомогенного флюида и к его почти полному исчезновению при $x_{\text{CO}_2} = 0.4$ (рис. 4г).

Ограничения на величину активности воды в области распада флюида на две фазы

Как видно из фазовых диаграмм, представленных на рис. 2, в рассматриваемой нами четырехкомпонентной системе химическая активность воды в области двухфазного флюида не имеет ограничения снизу и может падать до величин, близких к нулю. В этом отношении термодинамическое поведение четверной системы со смешанным составом солевой компоненты отличается от поведения сходных тройных систем с одним соле-

Рис. 4. Фазовые диаграммы на сечениях с постоянной мольной долей CO_2 , $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 5$ кбар. Обозначения фазовых полей см. рис. 2. В поле-3 две флюидные фазы, сосуществующие с твердой солью, поле-4 рассол, сосуществующий с твердой солью, дополнительно указан состав твердой соли (NaCl или CaCl_2). (а) $x_{\text{CO}_2} = 0$, (б) $x_{\text{CO}_2} = 0.005$, (в) $x_{\text{CO}_2} = 0.1$, (г) $x_{\text{CO}_2} = 0.4$, (д) схема расположения сечений в тетраэдре составов.

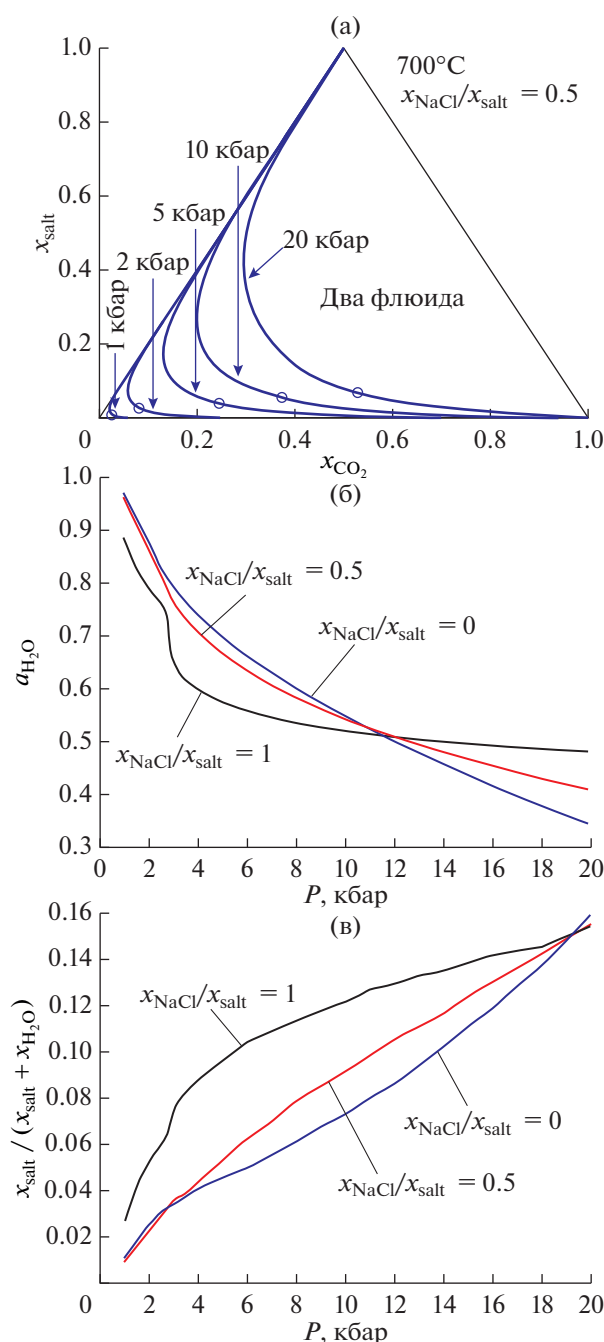


Рис. 5. (а) Сольвусы (синие кривые) и критические точки (незалитые кружки) для флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, $x_{\text{NaCl}}/x_{\text{salt}} = 0.5$ при $T = 700^\circ\text{C}$ и давлении от 1 до 20 кбар. (б) Максимальная активность воды в области сосуществования двух флюидных фаз при трех различных солевых составах флюидной системы в зависимости от давления при $T = 700^\circ\text{C}$. (в) Минимальная солёность водно-солевой составляющей флюида, при которой возможен его распад на две фазы, $T = 700^\circ\text{C}$.

вым компонентом. Однако, так же как и в тройных системах, в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ величина химической активности воды в области распада флюида на две сосуществующие флюид-

ные фазы ограничена сверху. Величина этой предельной активности зависит от температуры, давления и соотношения мольных долей CO_2 и CaCl_2 в составе соли. На рис. 5а представлены сольвусы для флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ с равными мольными долями NaCl и CaCl_2 для нескольких давлений от 1 кбар до 20 кбар при 700°C . С ростом давления поле гомогенного флюида расширяется, а сольвусы вместе с критическими точками, в которых активность воды принимает значения, максимально возможные для флюида в гетерогенном поле, смещаются в область более высоких концентраций соли и углекислого газа. Возрастание мольных долей солей и CO_2 ведет к падению активности воды в критических точках. На рис. 5б приведены зависимости от давления этой предельной величины $a_{\text{H}_2\text{O}}$ при $T = 700^\circ\text{C}$ для двух крайних систем с чистыми солями и для промежуточной системы с $x_{\text{NaCl}} = 0.5$. Во всех трех системах рост давления ведет к расширению поля гомогенного флюида и, соответственно, падению активности воды в критической точке поля двухфазного флюида. При увеличении давления от 4 кбар и выше наиболее резким является падение активности воды с солью в виде чистого CaCl_2 . С увеличением доли NaCl в составе солевой компоненты зависимость $a_{\text{H}_2\text{O}}(P)$ становится более полой.

Как видно из рис. 5а рост давления приводит к увеличению мольной доли соли в составе флюида в критической точке. Одновременно происходит значительное возрастание мольной доли углекислого газа. Вследствие этого минимально возможное отношение $x_{\text{salt}}/(x_{\text{salt}} + x_{\text{H}_2\text{O}})$ в водно-солевой части расслоенного флюида возрастает в большей степени, чем мольная доля соли в полном составе флюида. Широко распространенный метод микротермометрии (Van den Kerkhof, Hein, 2001), применяемый для исследования природных включений, позволяет определить именно величину $x_{\text{salt}}/(x_{\text{salt}} + x_{\text{H}_2\text{O}})$. Величина этого отношения в критической точке в зависимости от давления представлена на рис. 5в для трех соотношений $x_{\text{NaCl}}/x_{\text{salt}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены следующие результаты.

1. Выведено выраженное в терминах избыточной свободной энергии Гиббса уравнение состояния флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. Область применимости уравнения состояния: температуры от 500 до 1400°C и давления от 1 до 20 кбар. Полученное уравнение состояния является обобщением полученных в работах (Иванов, Бушмин, 2019, 2021) уравнений состояния тройных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. При отсутствии в системе одной из солей уравнение

настоящей работы переходит в уравнения состояния из работ (Иванов, Бушмин, 2019, 2021).

2. Получены формулы для химических активностей компонентов, соответствующие выведенному уравнению для избыточной свободной энергии Гиббса.

3. Большая часть численных параметров уравнения была получена в предшествующих исследованиях краевых систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$. Параметр для взаимодействия $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ получен из экспериментальных данных по ликвидусу смеси этих солей.

4. Уравнение состояния делает возможным вычисление большинства термодинамических характеристик для произвольных мольных долей компонентов.

5. В настоящей работе представлена серия фазовых диаграмм системы при фиксированном отношении мольных долей NaCl и CaCl_2 . Фазовые диаграммы такого рода, выглядящие сходно с такими диаграммами для тройных систем, позволяют проследивать изменения в термодинамике системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ —соль при изменении состава соли. Наряду с особенностями, зависящими от свойств пары $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ и специфическими для нашей модели, такое исследование позволяет выявить фундаментальные различия между тройными и четырехкомпонентными системами.

6. При заданных P - T как в тройных, так и в четырехкомпонентных системах существуют верхние пределы активности воды в поле сосуществования двух флюидных фаз. В случае если P - T условия позволяют существование фазы твердой соли, для тройных систем существует также нижний предел для активности воды в поле сосуществования двух флюидных фаз. Этот эффект отсутствует в четырехкомпонентных флюидных системах с двумя солями. Активность воды в поле двухфазного флюида в четырехкомпонентной системе со смешанным составом соли может снижаться до значений, близких к нулю.

7. В поле четырехкомпонентного флюида, сложенного на две сосуществующие флюидные фазы, линии постоянных активностей компонентов не являются коннодами, т.е. линиями, на которых составы сосуществующих фаз постоянны. При движении вдоль этих линий происходит перераспределение компонентов между сосуществующими фазами. Детально исследован пример изменения состава и плотности сосуществующих флю-

идных фаз при изменении полного состава системы и зафиксированной постоянной активности воды.

8. Получена серия фазовых диаграмм системы в координатах $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ при фиксированных мольных долях CO_2 . Диаграммы содержат фазовые поля двух твердых солей, сосуществующих как с гомогенным, так и с распавшимся на две фазы флюидом. Прослежено изменение полей гомогенного и двухфазного флюида при изменении мольной доли CO_2 .

9. Получены зависимости от давления для максимальной активности воды в области сосуществования несмешиваемых флюидных фаз при различном солевом составе системы.

Сравнение полученных результатов с аналогичными результатами для флюидов с одной солью из (Аранович и др., 2010; Иванов, Бушмин, 2019, 2021) показывает, что термодинамическое поведение четверной системы со смешанным составом солевой компоненты в значительной степени отличается от поведения краевых тройных систем с одним солевым компонентом вследствие снятия ограничений, вытекающих из меньшего числа компонентов в тройной системе. Данный качественный вывод не является специфическим для построенной нами термодинамической модели и предположительно должен оставаться справедливым и для других возможных моделей рассмотренной и сходных систем. Использование численных термодинамических моделей многокомпонентных флюидных систем расширяет возможности теоретического анализа геологических процессов с участием флюидов, а также дает новый инструмент для интерпретации результатов исследований флюидных включений.

Компьютерная программа, выполняющая расчеты по представленной выше термодинамической модели доступна по адресу <https://www.dropbox.com/sh/70xaght7deludws/AAA5QygWCrr4sGFqx-Qpx1b24a?dl=0>.

Финансовые источники. Работа выполнена в рамках госзадания по теме НИР ИГГД РАН FMUW-2021-0002.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Химические потенциалы компонентов флюида, соответствующие свободной энергии Гиббса смешения (1)–(6), имеют вид:

$$\begin{aligned} \mu_1 = & RT \{ \ln(1 - x_2) + \ln x_1 - \ln(x_1 + (1 + \alpha_3)x_3 + (1 + \alpha_4)x_4) \} + \\ & + W_{12} \frac{x_2 (V_1 x_1^2 + 2V_2 x_1 x_2 + V_2 x_2^2 - V_1 x_1^3 - V_2 x_1^2 x_2 - V_2 x_1 x_2^2 - V_1 x_1^2 x_2)}{(V_1 x_1 + V_2 x_2)^2} + \\ & + W_{13}(1 - x_1)x_3 + W_{14}(1 - x_1)x_4 - W_{34}x_3x_4 - \\ & - x_2x_3(W_{23}x_2 + W_{32}x_3)/(x_2 + x_3) - x_2x_4(W_{24}x_2 + W_{42}x_4)/(x_2 + x_4) + \\ & + W_{123}x_2x_3(1 - 2x_1) + W_{124}x_2x_4(1 - 2x_1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_2 &= RT \ln x_2 + \\ &+ W_{12} \frac{x_1 (V_2 x_2^2 + 2V_1 x_1 x_2 + V_1 x_1^2 - V_2 x_2^3 - V_1 x_1 x_2^2 - V_1 x_1^2 x_2 - V_2 x_1 x_2^2)}{(V_1 x_1 + V_2 x_2)^2} - \\ &\quad - W_{13} x_1 x_3 - W_{14} x_1 x_4 - W_{34} x_3 x_4 + \\ &\quad + W_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_2^2 - x_2 x_3 + 2x_3) / (x_2 + x_3)^2 + \\ &\quad + W_{32} x_3^2 (-x_2^2 + x_3 - x_2 x_3) / (x_2 + x_3)^2 + \\ &\quad + W_{24} x_2 x_4 (x_2 - x_2^2 - x_2 x_4 + 2x_4) / (x_2 + x_4)^2 + \\ &\quad + W_{42} x_4^2 (-x_2^2 + x_4 - x_2 x_4) / (x_2 + x_4)^2 + \\ &\quad + W_{123} x_1 x_3 (1 - 2x_2) + W_{124} x_1 x_4 (1 - 2x_2), \\ \mu_3 &= RT \{ (1 + \alpha_3) \ln[(1 + \alpha_3)x_3] + \ln(x_1 + x_3 + x_4) - \\ &\quad - (1 + \alpha_3) \ln[x_1 + (1 + \alpha_3)x_3 + (1 + \alpha_4)x_4] \} - \\ &- W_{12} \frac{x_1 x_2 (x_1 + x_2)}{(V_1 x_1 + V_2 x_2)} + W_{13} (1 - x_3)x_1 + W_{34} (1 - x_3)x_4 - W_{14} x_1 x_4 + \\ &\quad + W_{23} x_2^2 (x_2 - x_2 x_3 - x_3^2) / (x_2 + x_3)^2 + \\ &\quad + W_{32} x_2 x_3 (2x_2 + x_3 - x_3^2 - x_2 x_3) / (x_2 + x_3)^2 - \\ &\quad - W_{24} x_2^2 x_4 / (x_2 + x_4) - W_{42} x_2 x_4^2 / (x_2 + x_4) + \\ &\quad + W_{123} x_1 x_2 (1 - 2x_3) - 2W_{124} x_1 x_2 x_4, \\ \mu_4 &= RT \{ (1 + \alpha_4) \ln[(1 + \alpha_4)x_4] + \ln(x_1 + x_3 + x_4) - \\ &\quad - (1 + \alpha_4) \ln[x_1 + (1 + \alpha_3)x_3 + (1 + \alpha_4)x_4] \} - W_{12} \frac{x_1 x_2 (x_1 + x_2)}{(V_1 x_1 + V_2 x_2)} + \\ &\quad + W_{14} (1 - x_4)x_1 + W_{34} (1 - x_4)x_3 - W_{13} x_1 x_3 + \\ &\quad + W_{24} x_2^2 (x_2 - x_2 x_4 - x_4^2) / (x_2 + x_4)^2 + \\ &\quad + W_{42} x_2 x_4 (2x_2 + x_4 - x_4^2 - x_2 x_4) / (x_2 + x_4)^2 - \\ &\quad - W_{23} x_2^2 x_3 / (x_2 + x_3) - W_{32} x_2 x_3^2 / (x_2 + x_3) + \\ &\quad + W_{124} x_1 x_2 (1 - 2x_4) - 2W_{123} x_1 x_2 x_3. \end{aligned}$$

Химические потенциалы для чистых компонентов μ_{i0} , т.е. для $x_i = 1$ равны нулю,

$$\mu_{10} = \mu_{20} = \mu_{30} = \mu_{40} = 0.$$

Активности компонентов вычисляются по стандартным формулам:

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_{i0}}{RT}\right).$$

Плотность флюида может быть получена из его мольного объема. Последний вычисляется как:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \{x_i\}}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аранович Л.Я. Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смешения флюидных систем // Петрология. 2013. Т. 21. № 6. С. 588–599.

Аранович Л.Я. Роль рассолов в высокотемпературном метаморфизме и гранитизации // Петрология. 2017. Т. 25. № 5. С. 491–503.

Аранович Л.Я., Закиров И.В., Сретенская Н.Г., Геря Е.В. Тройная система H_2O-CO_2-NaCl при высоких $P-T$ параметрах: Эмпирическая модель смешения // Геохимия. 2010. № 5. С. 1–10.

Иванов М.В., Бушмин С.А. Уравнение состояния флюидной системы $H_2O-CO_2-CaCl_2$ и свойства флюидных фаз при $P-T$ параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2019. Т. 27. № 4. С. 431–445.

Иванов М.В., Бушмин С.А. Термодинамическая модель флюидной системы H_2O-CO_2-NaCl при $P-T$ параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2021. Т. 29. № 1. С. 90–103.

Киссин И.Г. Флюиды в земной коре: геофизические и тектонические аспекты. М.: Наука, 2009. 328 с.

Котельников А.Р., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение фазового состояния системы H_2O-CO_2-NaCl методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия 1990. № 4. С. 526–537.

- Леонов Ю.Г., Киссин И.Г., Русинов В.Л. (ред). Флюиды и геодинамика. М.: Наука, 2006. 283 с.
- Родкин М.В., Рундквист Д.В. Геофлюидогеодинамика. Приложение к сейсмологии, тектонике, процессам рудо- и нефтегенеза. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2017. 288 с.
- Aranovich L.Y., Newton R.C. H₂O activity in concentrated NaCl solutions at high pressures and temperatures measured by the brucite – periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 125. P. 200–212.
- Aranovich L.Y., Newton R.C. H₂O activity in concentrated KCl and KCl–NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite–periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 127. P. 261–271.
- Aranovich L.Ya., Shmulovich K.I., Fed'kin V.V. The H₂O and CO₂ regime in regional metamorphism // *Int. Geol. Rev.* 1987. V. 29. P. 1379–1401.
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J., Fournier R.O. The generation of HCl in the system CaCl₂–H₂O: Vapor-liquid relations from 380–500°C // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 7–16.
- Chartrand P., Pelton A.D. Thermodynamic equation and optimization of the LiCl–NaCl–KCl–RbCl–CsCl–MgCl₂–CaCl₂ system using the modified quasi-chemical model // *Metall. Mater. Trans. A* 2001. V. 32A. P. 1361–1383.
- Duan Z., Moller N., Weare J.H. Equation of state for the NaCl–H₂O–CO₂ system: prediction of phase equilibria and volumetric properties // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 2869–2882.
- Frantz J.D., Popp R.K., Hoering T.C. The compositional limits of fluid immiscibility in the system H₂O–CO₂–NaCl as determined with the use of synthetic fluid inclusions in conjunction with mass spectrometry // *Chem. Geol.* 1992. V. 98. P. 237–255.
- Heinrich W., Churakov S.S., Gottschalk M. Mineral–fluid equilibria in the system CaO–MgO–SiO₂–H₂O–CO₂–NaCl and the record of reactive fluid flow in contact metamorphic aureoles // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 148. P. 131–149.
- Johnson E. L. Experimentally determined limits for H₂O–CO₂–NaCl immiscibility in granulites // *Geology.* 1991. V. 19. P. 925–928.
- Joyce D.B., Holloway J.R. An experimental determination of the thermodynamic properties of H₂O–CO₂–NaCl fluids at high temperatures and pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 733–746.
- Liebscher A. Experimental studies in model fluid systems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2007. V. 65. № 1. P. 15–47.
- Manning C.E. Fluids of the lower crust: deep is different // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2018. V. 46. P. 67–97.
- Manning C.E., Aranovich L.Y. Brines at high pressure and temperature: thermodynamic, petrologic and geochemical effects // *Precamb. Res.* 2014. V. 253. P. 6–16.
- Markl G., Bucher K. Composition of fluids in the lower crust inferred from metamorphic salt in lower crustal rocks // *Nature.* 1998. V. 391. P. 781–783.
- Seltveit A., Flood H. Determination of the solidus curve by tracer technique. The system CaCl₂–NaCl // *Acta Chem. Scand.* 1958. V. 12. P. 1030–1041.
- Shmulovich K.I., Graham C.M. An experimental study of phase equilibria in the system H₂O–CO₂–NaCl at 800°C and 9 kbar // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. V. 136. P. 247–257.
- Shmulovich K.I., Graham C.M. An experimental study of phase equilibria in the systems H₂O–CO₂–CaCl₂ and H₂O–CO₂–NaCl at high pressures and temperatures (500–800°C, 0.5–0.9 GPa): geological and geophysical applications // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. P. 450–462.
- Steele-MacInnis M., Bodnar R.J., Naden J. Numerical model to determine the composition of H₂O–NaCl–CaCl₂ fluid inclusions based on microthermometric and microanalytic data // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. P. 21–40.
- Trommsdorff V., Skippen G., Ulmer P. Halite and sylvite as solid inclusions in high-grade metamorphic rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1985. V. 89. P. 24–29.
- Van den Kerkhof A.M., Hein U.F. Fluid inclusion petrography // *Lithos.* 2001. V. 55. P. 27–47.
- Zhang Y.-G., Frantz J.D. Experimental determination of the compositional limits of immiscibility in the system CaCl₂–H₂O–CO₂ at high temperatures and pressures using synthetic fluid inclusions // *Chem. Geol.* 1989. V. 74. P. 289–308.

Thermodynamic Model of the Fluid System H₂O–CO₂–NaCl–CaCl₂ at *P-T* Parameters of the Middle and Lower Crust

M. V. Ivanov

Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia

Based on the earlier obtained equations of state for the ternary systems H₂O–CO₂–CaCl₂ and H₂O–CO₂–NaCl, an equation of state for the four-component fluid system H₂O–CO₂–NaCl–CaCl₂ is derived in terms of the Gibbs excess free energy. A corresponding numerical thermodynamic model is build. The main part of the numerical parameters of the model coincides with the corresponding parameters of the ternary systems. The NaCl–CaCl₂ interaction parameter was obtained from the experimental liquidus of the salt mixture. Similar to the thermodynamic models for H₂O–CO₂–CaCl₂ and H₂O–CO₂–NaCl, the range of applicability of the model is pressure 1–20 kbar and temperature from 500°C to 1400°C. The model makes it possible to predict the physicochemical properties of the fluid involved in most processes of deep petrogenesis: the phase state of the system (homogeneous or multiphase fluid, presence or absence of solid salts), chemical activities of the components, densities of the fluid phases, and concentrations of the components in the coexisting phases. The model was used for a detailed study of the phase state and activity of water on the H₂O–CO₂–salt sections when changing the ratio $x_{\text{NaCl}}/(x_{\text{NaCl}} + x_{\text{CaCl}_2})$ from 1 to 0. Changes in the composition and density of coexisting fluid phases at a constant activity of water and changes in the total composition of the system are studied. A set of phase diagrams on sections H₂O–NaCl–CaCl₂ for different mole fractions of CO₂ is obtained. Pressure dependencies of the maximal activity of water in the field of coexisting unmixable fluid phases are obtained for several salt compositions of the system. Due to removal of restrictions resulting from a smaller number of components in ternary systems, the thermodynamic behavior of systems with a mixed composition of the salt is significantly differ from the behavior of those with a single salt component.

Keywords: high temperature, high pressure, fluid, four-component system, phase splitting, CO₂, NaCl, CaCl₂

УДК 552.3:549.08(234.82)

ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЗДНЕДЕВОНСКИХ МЕТАГАББРО-ДОЛЕРИТОВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ (НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ, РОССИЯ)¹

© 2023 г. Р. И. Шайбеков^a, *, Н. С. Уляшева^a, Е. М. Тропников^a, Г. В. Игнатьев^a

^a Институт геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

*e-mail: shaybekov@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 04.07.2022 г.

Принята к публикации 28.09.2022 г.

Представлены новые результаты петрографического и петрогеохимического исследования метагаббро-долеритов из единственно обнажающегося на поверхности интрузивного тела в центральной части Карской астроблемы. Полученные данные позволили ограничить петрографическое разнообразие пород до двух разновидностей: метагаббро-долеритов и кварцевых метагаббро-долеритов, сформировавшихся в процессе дифференциации единого магматического расплава. Геохимические особенности пород свидетельствуют о гетерогенности магомгенерирующего источника. Породообразующие минералы метагаббро-долеритов и кварцевых метагаббро-долеритов характеризуются наличием планарных деформаций и других признаков ударного метаморфизма низких и средних стадий.

Ключевые слова: петрогеохимия, планарные элементы, метагаббро-долериты, центр Карской астроблемы, Пай-Хой

DOI: 10.31857/S0869590323040076, **EDN:** RCAUJU

ВВЕДЕНИЕ

Карская депрессия представляет собой крупную тектоническую структуру диаметром более 50 км, локализирующуюся на Югорском полуострове и занимающую секущее положение к вмещающим ее породам. Она является уникальным объектом, так как представляет собой один из наиболее крупных в мире метеоритных кратеров и наиболее известна под названием Карская астроблема.

В пределах Карской астроблемы в нижнем течении р. Сопчаю и на левом ее притоке были впервые обнаружены естественные выходы пород основного состава, которые являются фрагментами одного единого интрузивного тела (Устрицкий, 1951). Позднее, в рамках геологического картирования 1973–1976 гг., другие габбро-долеритовые тела были зафиксированы в двух картировочных скважинах ГГК-2 (инт. 60.0–103.6 м, 315.5–628.0 м) и ГГК-4 (инт. 211.8–700.0 м) (Импактиты, 1981). Кроме естественных обнажений и керна скважин, геофизическими исследованиями, проведенными в период 1965–1985 гг. (Импактиты, 1981), в пределах Карской астроблемы были уста-

новлены интрузивные тела в относительно неглубоком залегании, а также за ее пределами. Вплоть до южного ее края отмечены множественные поля их распространения (рис. 1). По результатам этих работ возраст был оценен как синхронный хенгурскому комплексу, который по трем U-Pb (SHRIMP-II) датировкам (369.8 ± 2.3 , 374.6 ± 2.0 и 381.4 ± 2.0 млн лет) был определен как позднедевонский (Шайбеков, 2006; Шишкин и др., 2009).

Целью настоящей работы является установление вещественного состава, условий формирования и метаморфизма метагаббро-долеритов р. Сопчаю и ее притоков в результате петрографических и геохимических исследований пород. Рассмотрено влияние импактного события на метагаббро-долериты.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА И КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

В геологическом строении района принимают участие нижний–верхнепротерозойский (PR₂) и верхний палеозойский структурные этажи. Нижний этаж обнажается преимущественно в ядре Пайхойского антиклинария, а также зафиксирован в кернах скважин ГГК-2 и ГГК-4, пробуренных в центре Карской астроблемы на глубинах более 500 м и представлен верхнепротерозойски-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна doi:10.31857/S0869590323040076 для авторизованных пользователей.

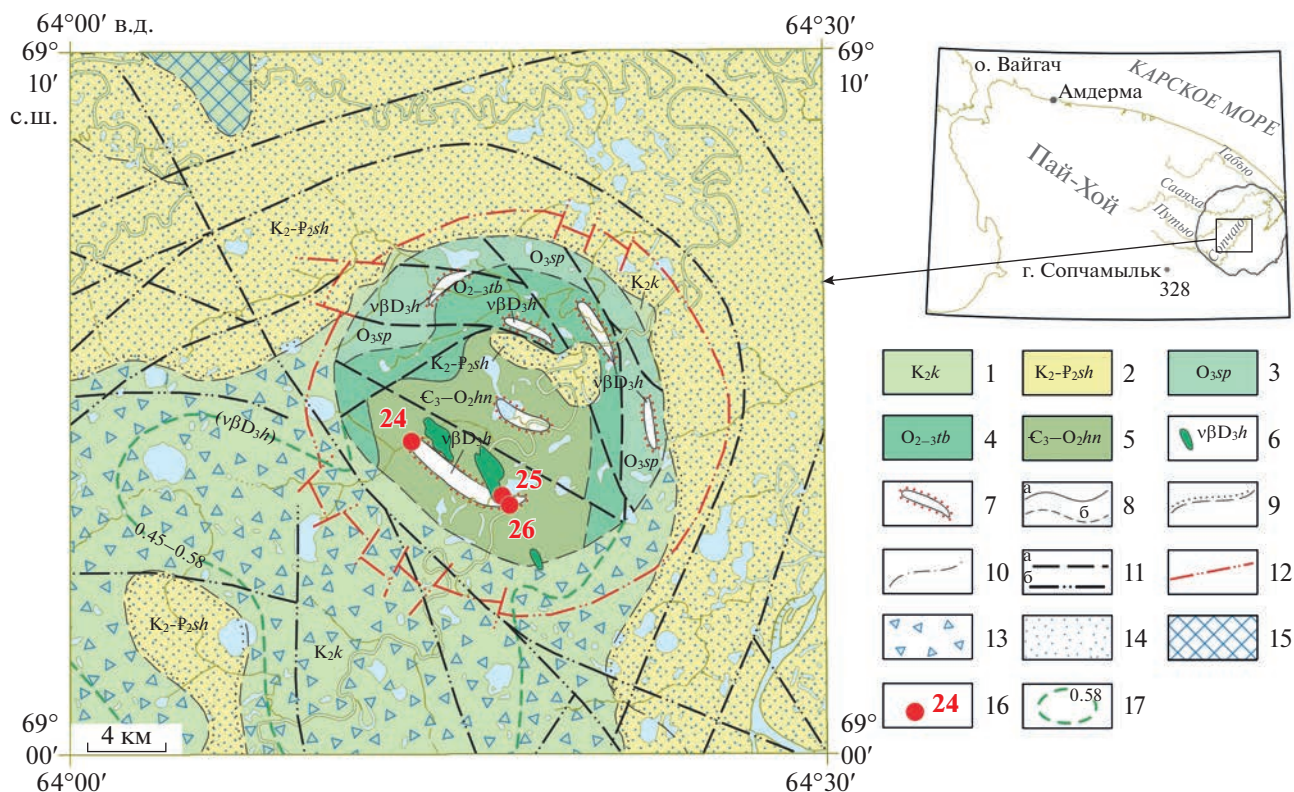


Рис. 1. Геологическая карта центра Карской астроблемы (Зархидзе и др., 2017) с дополнениями.

1 — Карский коптогенный комплекс: зювиты, тагамиты, брекчии, кластические дайки; 2 — Саяхинская толща: опоки, глины, аргиллиты, опоконидные аргиллиты и алевроитовые глины, алевроиты, конгломераты и тонкозернистые пески, песчаники; 3 — Сопчинская свита. В основании — известняки кремнистые с прослоями органогенно-обломочных известняков и сланцев глинисто-кремнистых, кремнисто-глинистых; выше тонкослоистые известняки, часто биотурбированные, с прослоями и пачками силицитов, глинисто-кремнистых сланцев; в прикровельной части — ритмичное переслаивание глинисто-кремнистых известняков и сланцев глинисто-кремнистых, кремнисто-глинистых; 4 — Тальбейтывисская свита. Ритмичное переслаивание известняковых гравелитов, известковистых песчаников, алевропесчанистых известняков, глинисто-кремнистых, кремнисто-глинистых, известковисто-кремнисто-глинистых сланцев; 5 — Хенгурская свита. Внизу — известняки глинисто-кремнистые петельчатые, песчаные известняки с прослоями глинисто-известковых и глинисто-углистых сланцев; локально в основании — конгломераты, гравелиты, песчаники; сверху сланцы глинисто-кремнистые, кремнисто-глинистые и их углеродистые разности; редкие прослои известняков; 6, 7 — Хенгурский комплекс долерититовый, габбро-долеритовый. Силлы и дайки габбро-долеритов, долеритов и оливиновых габбро-норитов: 6 — естественные выходы — по данным Юшкина Н.П. (неопубликованные данные), 7 — контуры интрузивных тел, обрамленных роговиками, по геолого-геофизическим данным; 8–10 — геологические границы: 8 — согласно залегания и интрузивные контакты (а — установленные, б — предполагаемые), 9 — несогласного залегания стратиграфических подразделений, 10 — предполагаемые, по геофизическим данным, согласно залегания, скрытые под вышележащими образованиями (без возрастной привязки); 11, 12 — разрывные нарушения, выходящие на картографируемую поверхность: 11 — без разделения по морфокинетическим особенностям (а — предполагаемые, б — скрытые под вышележащими образованиями), 12 — разломы, предполагаемые на глубине, по геофизическим данным; 13–15 — импактные (коптогенные) породы: 13 — лапиллиево-агломератовые зювиты, 14 — щебенчато-дресвянные и псаммо-алевритовые зювиты, 15 — клиппеновые брекчии, мегабрекчии; 16 — место отбора пробы и ее номер; 17 — контуры поля погребенных верхнекембрийско-ордовикских отложений, насыщенных силлами и дайками долеритов, выделенный по аэромагнитной съемке ($h = 200$ м): 0.58 — глубина залегания магнитных пород (км), $v\beta D_3 h$ — индекс предполагаемых магнитных образований.

ми образованиями. Породы данного структурного этажа сложены слюдисто-глинистыми, кремнистыми и актинолитовыми филлитовидными сланцами с линзами метаморфизованных риолитов и их туфов, которые смяты в крутопадающие складки преимущественно северо-западного простирания (290° – 320°). Верхний этаж, представленный палеозойскими образованиями, образует в своей структуре два яруса, ограниченных

временными интервалами. Нижний ярус, представленный породами от кембрия–ордовика до карбона, отделен структурным несогласием от верхнего яруса. В последнем доминируют отложения пермского возраста. Ордовикские отложения, широко распространенные в осевой части Пайхойского антиклинория, а также отмеченные в керне скважин ГГК-1–ГГК-4 и в естественных обнажениях в центре Карской астроблемы, пред-

ставлены глинисто-кремнистыми, слюисто-кремнистыми, известково-глинистыми сланцами, окремненными, глинистыми и слюистыми известняками среднего и верхнего отделов. Силур, низы девона, среднего и верхнего карбона обнажаются преимущественно в пределах склонов Пайхойского антиклинория. Силур—низы девона однородны и сложены углисто-глинистыми, углисто-глинисто-кремнистыми и графито-кремнистыми сланцами с прослоями окремненных известняков. Средний и верхний девон в отличие от нижней части неоднороден и представлен кварцевыми и известковистыми песчаниками, углисто-кремнистыми, кремнистыми и глинистыми сланцами, яшмоидами, доломитизированными и мраморизованными известняками. Отложения карбона в нижней части в основном представлены углисто-глинистыми, углисто-кремнистыми и глинисто-кремнистыми сланцами, углистыми, глинистыми и кремнистыми известняками, тогда как средняя и верхняя часть сложены углисто-кремнистыми и хлорит-серицит-кремнистыми сланцами с прослоями органогенно-обломочных и глинистых известняков. Породы этого возрастного диапазона сложно дислоцированы и смяты в мелкие ассиметричные, часто изоклинальные складки. Пермские отложения широко распространены от северо-востока Пайхойского антиклинория до побережья Карского моря и представлены полимиктовыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами и глинистыми сланцами с линзами и прослоями известняков, углей и конгломератов (мощность варьирует от 1.7 до 2.1 км в восточной и западных частях). Породы в отличие от таковых нижнего яруса менее дислоцированы и по форме представляют собой простые разноориентированные симметричные складки с углами падения на крыльях 15° – 20° , реже 40° – 60° . Меловые отложения в пределах района в коренном залегании не сохранились и отмечаются лишь в виде обломков песчаников, алевролитов, глин, известняков, опок, углей и сидеритов в импактных породах Карской астроблемы. Палеозойские отложения перекрыты рыхлыми осадками плиоцен-четвертичного возраста (максимальная мощность по скв. ГГК-7 ~167 м). Наиболее древние плиоцен-нижнечетвертичные отложения вскрыты скв. ГГК-2 в пределах центрального поднятия и представлены морскими переслаивающимися песками, глинами и песками с обломками пород. Наиболее молодыми образованиям в пределах Карской астроблемы являются среднечетвертичные — ледниково-морские суглинки, глины с прослоями гальки и песка и отдельными валунами и верхнечетвертичные отложения, представленные суглинками, песками и супесями различного генезиса (Машак, 1990а; Назаров и др., 1993; Mashchak, 1991).

Карская астроблема локализуется в сложно-дислоцированных породах палеозоя и имеет округлую изометричную, характеризующуюся отрицательным макрорельефом форму диаметром 50–56 км и глубиной около 3.5 км и секущее к геологическим структурам положение (Машак, 1990б; Импактиты, 1981; Масайтис, 1990 и др.). В составе астроблемы выделяется три зоны: 1 зона — “Сопчинское/Центральное поднятие” ромбовидной формы со сглаженными углами размером $7-9 \times 9-11$ км, сложенное верхнепротерозойскими и среднеордовикскими породами, габбро-долеритами, а также импактиты (Машак, 1990б; Зархидзе и др., 2017; Импактиты, 1981); 2 зона — “Кратерная кольцевая воронка/желоб” шириной 17–26 км, выполненная аллогенными брекчиями, зювитами и тагами (Машак, 1990б; Зархидзе и др., 2017; Импактиты, 1981); 3 зона — кольцеобразная зона околоратерного дробления шириной 2–4 км, которая обрамляет Карскую астроблема и наложена в основном на пермские породы, представленные интенсивно раздробленными и перетертыми алевролитами, аргиллитами, окремненными известняками, кремнистыми и углисто-кремнистыми сланцами (Импактиты, 1981). В пределах Карской астроблемы выделяют пять структурно-литологических комплексов: цокольный (в пределах центрального поднятия и зоны околоратерного дробления), коптогенный (в кратерной воронке), инъекционный, заполняющий (мезозойские и кайнозойские отложения в кратерной воронке) и перекрывающий (кайнозойские и современные образования на площади астроблемы и вокруг нее) (Машак, 1990б). Возраст Карской астроблемы до сих пор является спорным и варьирует в диапазоне от даниана (ранний палеоцен) до сantonа (Зархидзе и др., 2017).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав пород получен методами мокрой химии и РФА на приборе MESA-500W на базе Института геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук имени академика Н.П. Юшкина (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Содержание редких и редкоземельных элементов в породах определены в ЦКП “Геонаука” на масс-спектрометре с индуктивной связной плазмой Agilent 7700× (аналитик Г.В. Игнатьев, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Для аналитических работ использовали навески массой от 70 до 100 мг. Навеску помещали в фторопластовый виал и заливали смесью концентрированной азотной, плавиковой и соляной кислоты (в соотношении $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{HCl} = 2 : 4 : 2$). Разложение проводилось в микроволновой системе пробоподготовки Sineo MDS-10. Виалы равномерно распределяли в печи и нагревали в течение 180 мин с мощно-

стью излучения 400 Вт. Полученные растворы упаривали до сухих солей и переводили фториды в хлориды с последующим многократным разбавлением.

Оптические свойства минералов в шлифах изучались с использованием микроскопа Nikon Eclipse LV100ND и на поляризационном микроскопе БиОптик СР-400.

Исследования минералов проведены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3 LMN. Изображения минералов получены в режиме обратнорассеянных электронов (BSE). Химический состав порообразующих и акцессорных минералов (см. Supplementary² 1, ESM_1.pdf и Supplementary 1, ESM_2.pdf) определен в режиме EDS с использованием приставки INCA X-MAX 50 мм фирмы Oxford Instruments с напряжением 20 кВ, силой тока 15 нА, вакуумом 0.05 Па и диаметром пучка 2 мкм. Время экспозиции — 500 000 импульсов (аналитик Е.М. Тропников, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГМАТИТОВ

Магматиты, единственного обнажающегося на поверхности интрузивного тела, впервые отмеченные В.И. Устрицким (1951) как “сильно метаморфизованный порфиroidный кварцевый долерит или габбро-долерит”, в последующем исследователями интерпретировались по-разному. Первыми специализированными работами по вещественному составу пород Карской астроблемы они описывались как светло-зеленые мелкокристаллические метадолериты, светлые зеленовато-серые габбро-долериты, зеленовато-серые уралитизированные габбро-долериты, амфиболитизированные габбро-долериты, серо-зеленые мелкокристаллические кварцевые долериты, но при этом в результате изучения шлифов породы охарактеризованы как однообразные, с различными вариациями содержания порообразующих минералов. Основными были выделены кварцсодержащие и кварцевые долериты, вторыми же по распространенности обозначены гломеропорфировые долериты. Впервые в (Устрицкий, 1951), во всех типах пород установлены и подробно охарактеризованы планарные элементы в минералах. В результате проведенных в рамках геологического доизучения территории исследований Д.В. Зархидзе с коллегами

(2017) были изучены шлифы, по которым фактически было выделено четыре типа пород: мелко-среднезернистый кварцевый метадолерит, мелко-среднезернистый кварцсодержащий метадолерит со стильпномеланом, среднезернистый метадолерит со стильпномеланом, мелко-среднезернистый амфиболитизированный кварцевый метадолерит. Во всех типах пород планарные элементы отмечены ими в кварце, плагиоклазе и клинопироксене. В наиболее поздней работе (Shumilova et al., 2021) в результате предварительных исследований магматитов центрального поднятия Карской астроблемы были выделены три типа пород: микро-среднезернистый кварцевый долерит, амфиболитизированный долерит и габбро.

Результаты петрографических исследований. Наши исследования показали, что метабазиты, обнажающиеся по р. Сопчаю и ее притоке и принадлежащие, скорее всего, одному магматическому телу, могут быть ограничены двумя разновидностями: *метагаббро-долеритами* и *кварцевыми метагаббро-долеритами*.

Метагаббро-долериты (пробы 25P-04-2, 25P-04-3, 25P-04-4, 26P-04-1) представляют собой массивные породы с реликтовой офитовой, пойкилоофитовой мелко- и тонкозернистой структурой, массивной текстурой (рис. 2а–2в). Вторичные изменения привели к формированию гранолепидонематобластовой, брекчиевой, катакластической структур и сланцеватой текстуры.

Первичные магматические минералы представлены (в об. %): сосюритизированным плагиоклазом (40–45), уралитизированным клинопироксеном (20–35), ильменитом (1–2), апатитом (до 1), цирконом (до 1), эгирином и реликтами биотита (ед. зерна). Вторичными метаморфическими минералами являются амфибол актинолит–тремолитового ряда (5–20), альбит (3–7), хлорит (2–10), кварц (1–2), клиноцоизит (1–5), лейкоксен (рутил и титанит) (2–3), карбонат (до 10), редко магнетит (0–1) и сульфиды (0–1).

Порода состоит из удлиненных лейст и таблитчатых выделений сосюритизированного плагиоклаза длиной от 0.1 до 1.5 мм, между которыми располагаются широкопризматические и длиннопризматические выделения более крупного уралитизированного клинопироксена размером 0.2–2 мм (изредка до 2.5 мм). Продукты изменения, развивающиеся по плагиоклазу, имеют грязно-темно-коричневую окраску, высокий рельеф и практически изотропны при скрещенных николях. Замещение плагиоклаза скоплениями зерен клиноцоизита приводит к понижению в нем анортитового компонента (3–4% An) до альбита. Клинопироксен (хромсодержащий авгит ($Mg_{0.79-0.92}Ca_{0.49-0.84}Fe_{0.20-0.41}Al_{0.05-0.26}Na_{0.01-0.08}Cr_{0-0.02}Ti_{0-0.02}Mn_{0.01}Si_{1.94-2.08}O_6$ и диопсид ($Ca_{0.91}Mg_{0.82}Fe_{0.20}Al_{0.18}Na_{0.02}Ti_{0.02}Mn_{0.01}Si_{1.94}O_6$)) представлен

² В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены Supplementary 1:

ESM_1.pdf — Химические составы основных порообразующих минералов метагаббро-долеритов центра Карской астроблемы;

ESM_2.pdf — Химический состав акцессорных минералов метагаббро-долеритов центра Карской астроблемы.

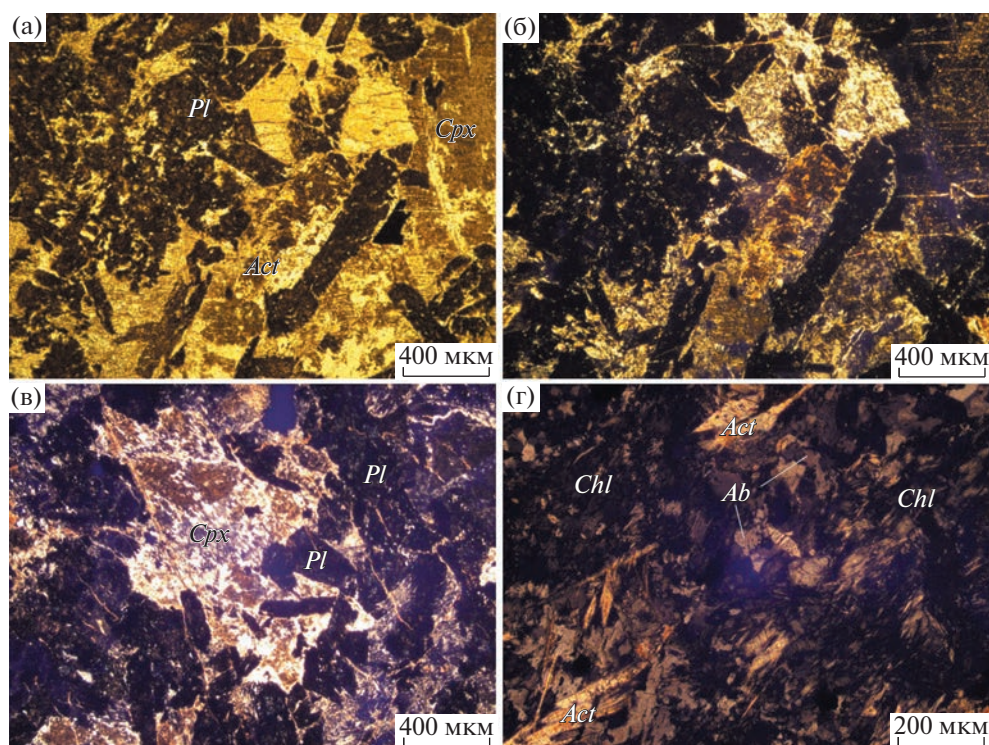


Рис. 2. Офитовая (а, б), пойкилоофитовая первично-магматическая (в) и гранолепидонематобластовая метаморфическая (г) структуры в метагаббро-долерите. (а) — без анализатора; (б, в, г) — николи скрещены. *Chl* — хлорит, *Pl* — плагиоклаз, *Act* — актинолит, *Opx* — клинопироксен, *Ab* — альбит. Аббревиатура минералов приведена согласно (Warr, 2021).

бесцветными, слабо-зеленоватыми, грязно-бурыми кристаллами, замещающимися по краям и трещинкам спайности актинолитом и альбит-актинолит-хлоритовой ассоциацией минералов. Некоторые зерна практически полностью псевдоморфно замещены волокнистыми и радиально-лучистыми агрегатами амфибола актинолит-тремолитового ряда. Кроме того, наблюдается интенсивное замещение пироксена по трещинкам карбонатом. Часто в зернах авгита содержатся включения плагиоклаза. Пироксен деформирован. В породе встречаются единичные выделения травяно-зеленого эгирина, образующего сноповидные и радиально-лучистые агрегаты. Ильменит в породе встречается в виде реликтов, практически полностью замещен лейкоксеном. В породе также встречаются участки, по контурам соответствующие чешуйкам биотита, полностью псевдоморфно замещенным хлорит-титанитовым микрокристаллическим агрегатом. Апатит встречается в виде призматических удлинённых зерен размером 0.1–0.2 мм, пересечен параллельными трещинками, по которым развивается карбонат.

В породе наблюдаются полностью метаморфизованные участки (рис. 2г), где развиваются альбит, магнезиальный хлорит (клинохлор), актинолит и кварц. Альбит представлен изометрич-

ными, неправильной формы зернами размером 0.05–0.4 мм с извилистыми ограничениями и с включениями зерен кварца и микрозерен вторичных минералов. Актинолит образует светло-зеленоватые длиннопризматические, шестоватые, волокнистые зерна размером 0.01–1 мм и радиально-лучистые агрегаты. Хлорит встречается в виде бледно-зеленых мелких чешуек и сплошных масс. С альбитом, хлоритом и актинолитом ассоциируются неправильной формы мелкие зерна магнетита размером 0.01–0.05 мм. Изредка в породе можно встретить мелкие зерна сульфидов размером 0.05–0.15 мм. Порода разбита сетью трещин мощностью 0.01–0.05 мм, по которым развивается карбонат. В магматитах наблюдаются прожилки кварцевого состава мощностью около 1 см. Между ними и метагаббро-долеритом имеются участки мощностью 1.5–5 мм брекчированной породы — псевдотрахилита.

В качестве отдельной разновидности среди метагаббро-долеритов можно выделить меланократовую разновидность. *Меланократовый метагаббро-долерит* (проба 25P-04-1) представляет собой массивную породу с реликтовой габброофитовой, местами пойкилоофитовой мелко- и тонкозернистой структурой, массивной текстурой (рис. 3а, 3б). Наложенные процессы привели к формированию гра-

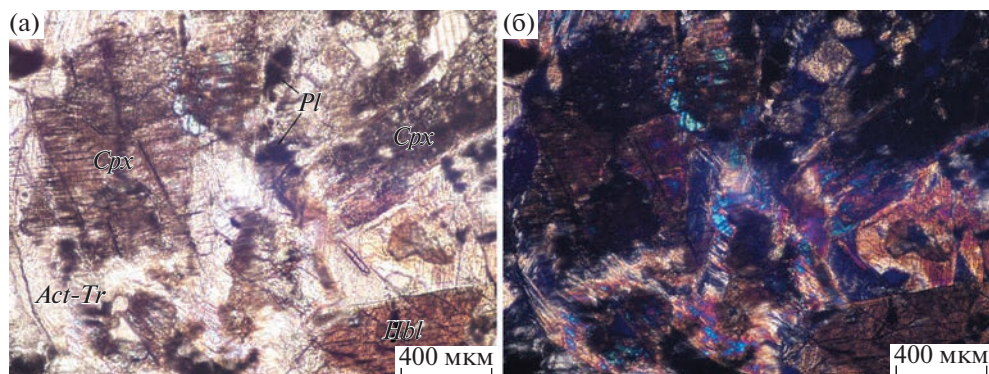


Рис. 3. Габбро-офитовая структура в меланократовом метагаббро-долерите. (а) — без анализатора, (б) — николи скрещены.
Pl — плагиоклаз, *Cpx* — клинопироксен, *Hbl* — роговая обманка, *Act-Tr* — амфибол актинолит—тремолитового ряда.

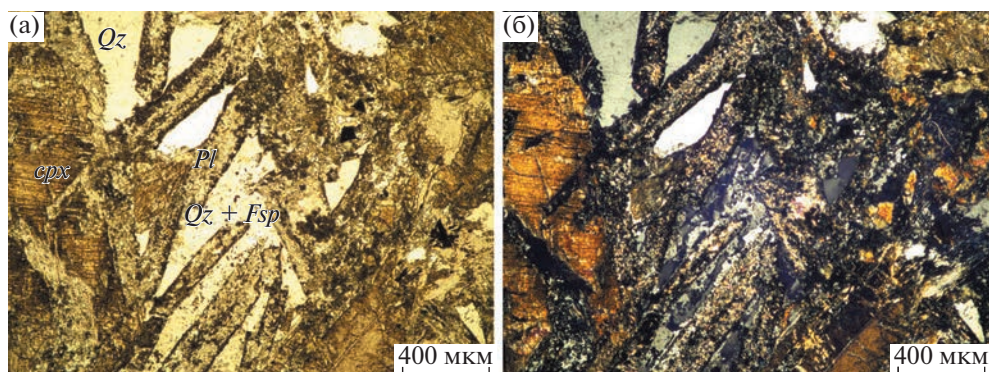


Рис. 4. Офитовая структура и сростания КПШ и кварца. (а) — без анализатора, (б) — с анализатором.
Qz — кварц, *Pl* — кварц, *Fsp* — калиевый полевой шпат, *Cpx* — клинопироксен.

нолепидонематобластовой и деформационной структур. По сравнению с вышеописанными метагаббро-долеритами в нем увеличивается содержание (в об. %) хромсодержащего авгита и диопсида до 60% и уменьшается количество плагиоклаза до 25%.

В результате микронзондовых исследований в породе установлен бадделлит, циркон, титанит и рутил с образованием сагенитовых решеток. В единичном случае отмечено включение монацита в апатите. Сульфидные минералы преимущественно представлены пирротинном (с примесями кобальта и никеля), замещающимся пламевидными выделениями пентландита (с примесью кобальта) и содержащим включения кобальтина. Редко встречается халькопирит.

Кварцевые метагаббро-долериты (пробы 24Р-04-1, 24Р-04-2, 24Р-04-3, 24Р-04-4, 24Р-04-5, 24Р-04-6) имеют реликтовую магматическую офитовую, пойкилоофитовую гранофировую мелко- и среднезернистую (рис. 4а, 4б), метаморфическую нематолепидобластовую структуры, массивную текстуру. Первичные магматические минералы

представлены (в об. %): серицитизированным и сосюритизированным плагиоклазом (40–45), уралитизированным клинопироксеном (30–35), ортопироксеном (0–1), кварцем (3–15), КПШ (1–3), ильменитом (1–2), апатитом (1), цирконом (до 1). Вторичными метаморфическими минералами являются актинолит (1–8), хлорит (1–10), стильномеллан (0–20), клиноцоизит (эпидот) (3–15), альбит (1), пумпеллиит (ед. зерна), лейкоксен (1–4), магнетит (0–1) и сульфиды (0–1).

Порода состоит из длинных лейст и таблитчатых кристаллов серицитизированного и сосюритизированного плагиоклаза длиной 0.2–2.5 мм, между которыми заключены призматические изометричные и длиннопризматические выделения клинопироксена размером 0.3–5 мм. Интерстиции между плагиоклазом и клинопироксеном занимают угловатые образования кварца размером 0.2–2 мм, нередко в сростании с калиевым полевым шпатом ($K_{0.96}Na_{0.01-0.02}Ba_{0.01-0.02}O_{0.98-1.00}(Al_{1.02-1.04}Fe_{0.01})_{1.03-1.05}Si_{2.97-2.98}O_8$ (рис. 4а, 4б).

Плагиоклаз сильно изменен, продукты его замещения имеют темно-коричневую окраску. По

характеру изменения (ядро и краевая часть отличаются) можно судить о том, что минерал первоначально был зональным. Встречается полностью сосюритизированный или серицитизированный плагиоклаз, имеющий, по-видимому, изначально разные количества анортитового компонента. В результате замещения плагиоклаза на серицит и эпидот он переходит в альбит и олигоклаз (2–10% *An*). Плагиоклаз, образующий срастания с кварцем, также имеет кислый состав. Встречаются породы с лейстами слабо измененного плагиоклаза (судя по показателям преломления и углу симметричного погасания — олигоклаз), в котором наблюдаются простые и полисинтетические двойники. Минерал часто деформирован.

Клинопироксен (авгит $\text{Ca}_{0.84-0.91}\text{Mg}_{0.71-0.87}\text{Fe}_{0.20-0.37}\text{Al}_{0.02-0.08}\text{Na}_{0-0.08}\text{Ti}_{0-0.02}\text{Mn}_{0.01-0.02}\text{Si}_{1.95-2.01}\text{O}_6$) представлен бесцветными, слабо зеленоватыми, часто грязно-коричневыми выделениями, замещающимися по краям зеленовато-коричневым и светло-зеленым актинолитом, хлорит-актинолитовой ассоциацией минералов, нередко карбонатом. Наблюдаются псевдоморфозы волокнистого актинолита по клинопироксену, т.е. последний полностью замещен амфиболом с сохранением формы первичного минерала. Клинопироксен нередко образует срастания с плагиоклазом и содержит включения этого минерала. Он деформирован.

Кварц часто образует срастания с длиннопризматическим игольчатым шестоватым апатитом размером 0.1–0.5 мм, а также в нем наблюдаются шестиугольные бесцветные поперечные разрезы этого минерала. В кварце имеются микроскопические включения вторичных минералов, видимо, за счет распада содержащихся в нем КПШ. Минерал деформирован.

Ильменит сохранился в породе в виде реликтов в центральных частях развивающегося по нему лейкоксена и гидроксидов железа.

Вторичные метаморфические минералы: эпидот, альбит, клиноцоизит, железистый хлорит (шамозит) и актинолит развиваются как по первичным магматическим минералам, так и образуют скопления в отдельных участках породы. Альбит — тонкозернистый, изометричный, удлиненный, неправильной формы, имеет извилистые ограничения, пятнистую окраску за счет микровключений хлорита и актинолита. Хорошо огабаритованный идиоморфный эпидот со слабо зеленоватой окраской часто встречается в виде включений в клиноцоизите. Клиноцоизит образует бесцветные призматические зерна размером 0.05–0.3 мм. Изредка в ассоциации с клиноцоизитом можно встретить зеленые зерна пумпеллита размером 0.15 мм. Амфибол — актинолит образует волокнистые, шестоватые и длиннопризматические зерна размером 0.1–0.3 мм светло-зеленой окраски, ассо-

циируется с бледно-зеленым хлоритом, местами деформирован.

В некоторых шлифах (пробы 24Р-04-4 и 24Р-04-3) появляется стильпномеллан, содержание которого достигает 20%. Он развивается по первично-магматическим минералам, концентрируется на контактах зерен и в трещинках. Минерал представлен бурыми и зеленовато-бурыми, хорошо плеохроирующими чешуйчатыми радиально-лучистыми и сноповидными агрегатами размером 0.1–0.2 мм.

Лейкоксен образует темно-бурые скопления неправильной формы размером 0.1–0.6 мм. В породе иногда появляется изометричный титанит размером до 0.15 мм светло-коричневой окраски и высокими цветами интерференции, редко рутил.

Порода разбита трещинками мощностью 0.01–0.05 мм, по которым развивается карбонат. В результате микрозондовых исследований в породе установлен бадделеит (не гранулированный), циркон, торит (в том числе в виде включений в цирконе), барит, алланит, монацит. Из сульфидных минералов в основном распространен пирротин, сфалерит (иногда с примесью кобальта и меди), которые зачастую находятся в сростках с халькопиритом, и галенит.

ПРИЗНАКИ ИМПАКТНОГО МЕТАМОРФИЗМА

В *метагаббро-долеритах*, его кварцевой и меланократовой разновидностях наблюдаются признаки ударного метаморфизма.

В *метагаббро-долеритах* к основным признакам ударного события относятся брекчирование и дробление зерен кварца в прожилках, наличие в кварце более двух систем планарных элементов и наличие декорированных планарных элементов — серий мелких точечных включений, вытянутых в одном направлении (рис. 5а). Планарные элементы в одной системе расположены параллельно друг другу на расстоянии <0.03 мм. Крупные зерна кварца фрагментированы и на их контактах происходит рекристаллизация и формирование тонкозернистого полигонального мозаичного кварца. Фрагменты кварца изотропизированы и превращены в диаплектовое стекло. Минерал приобретает неравномерное волнистое и пятнистое блоковое угасание.

На контакте с деформированным кварцем *метагаббро-долерит* тоже брекчирован и представлен псевдотахилитом (рис. 5б). Обломки минералов — плагиоклаза, клинопироксена и лейкоксена со стороны породы и обломки кварца со стороны прожилка сцементированы мелким перетертым материалом этих же минералов и карбонатом, содержание которого здесь достигает 20%. Контуры

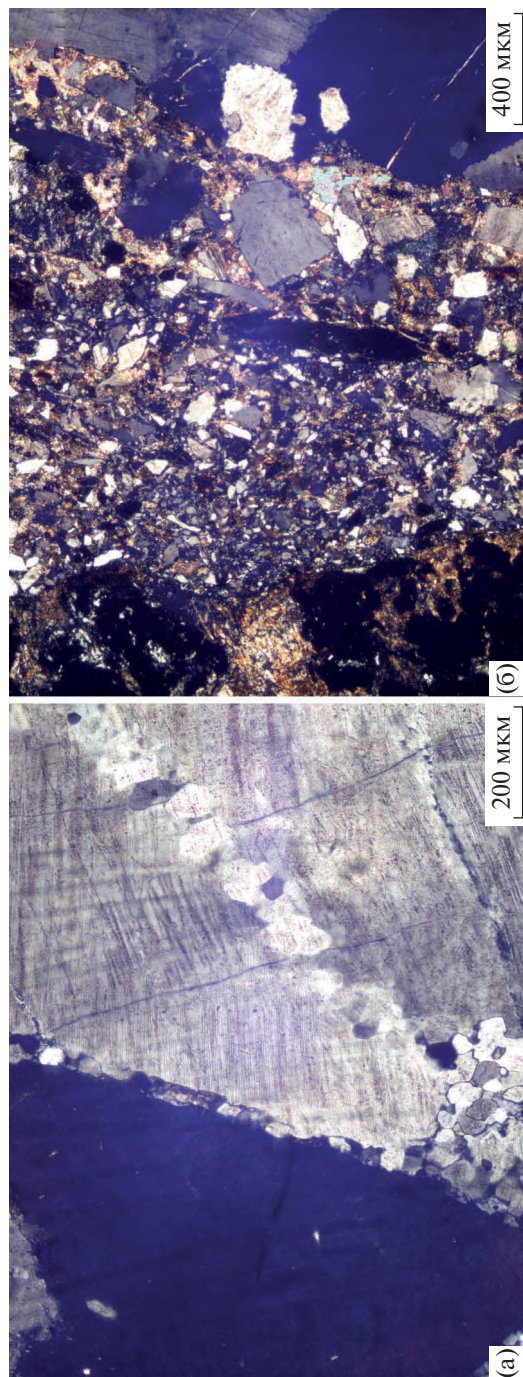


Рис. 5. Признаки импактного метаморфизма в кварцевом прожилке (а) и примыкающей к нему породе (б). (а) — планарные элементы, фрагментация зерен, рекристаллизация в зонах дробления и изотропизированный фрагмент кварца (слева); (б) — псевдотачилит на контакте кварцевого прожилка и метагаббро-долерита. Николи скрещены.

брекчии с породой и прожилком довольно четкие, извилистые.

Планарные деформационные элементы, рекристаллизация и волнистое погасание наблюдаются также в зернах новообразованного альбита. В породе признаки ударного метаморфизма проявляются в деформации клинопироксена и актинолита (рис. 6а, 6б). Кристаллы этих минералов изогнуты, в них наблюдаются пластические полосы излома и параллельные трещинки. В клинопироксене имеются две системы параллельных трещин. Одна система направлена параллельно удлинению зерна, а вторая под углом 80° .

В некоторых зернах апатита наблюдаются параллельные трещинки, перпендикулярные удлинению минерала, заполненные карбонатом.

В *кварцевых метагаббро-долеритах* признаки ударного метаморфизма наблюдаются в кварце, клинопироксене, плагиоклазе, актинолите и апатите (рис. 7).

В кварце имеются более двух систем планарных элементов, а также декорированные планарные элементы. Местами кристаллы кварца брекчированы, что проявляется в появлении полос излома и тонкозернистого мозаичного кварца в этих местах. Минерал погасает волнисто, неравномерно, блоково. Изредка можно наблюдать деформационные полосы или двойники. Кварц трещиноват, по трещинкам развивается карбонат.

Длиннопризматические зерна клинопироксена и актинолита изогнуты, в них появляются параллельные трещинки или кливаж и полосы излома. Две системы планарных трещин в клинопироксене пересекаются под углом 80° . Полосы излома наблюдаются и в кристаллах плагиоклаза. В этих минералах, как и в кварце, наблюдается волнистое, неравномерное, блоковое погасание.

В результате микрозондовых исследований было установлено, что развитие ударных деформаций в обоих типах пород различается. Так, в метагаббро-долеритах планарные деформации проявлены в породообразующих и акцессорных минералах (рис. 8а, 8б). В крупных пироксенах отмечаются до трех систем планарных трещин, характеризующихся малой мощностью в пределах от 1–2 до 5 мкм и осложненных поперечной и S-образной деформацией. Тогда как в более мелких пироксенах, в эпидоте, ильмените, апатите зачастую присутствует только одна. В кварцевых габбро-долеритах ситуация несколько иная (рис. 8в–8д). Ударная деформация, как и в случае с бескварцевыми разностями, проявлена в виде интенсивной трещиноватости породообразующих и акцессорных минералов. Кроме того, в виду более крупной зернистости пород планарные деформации проявлены в них в большей степени, в том числе и S-образная. В частности, в пироксене и титаните их количество достигает трех, в апатите, эпидоте

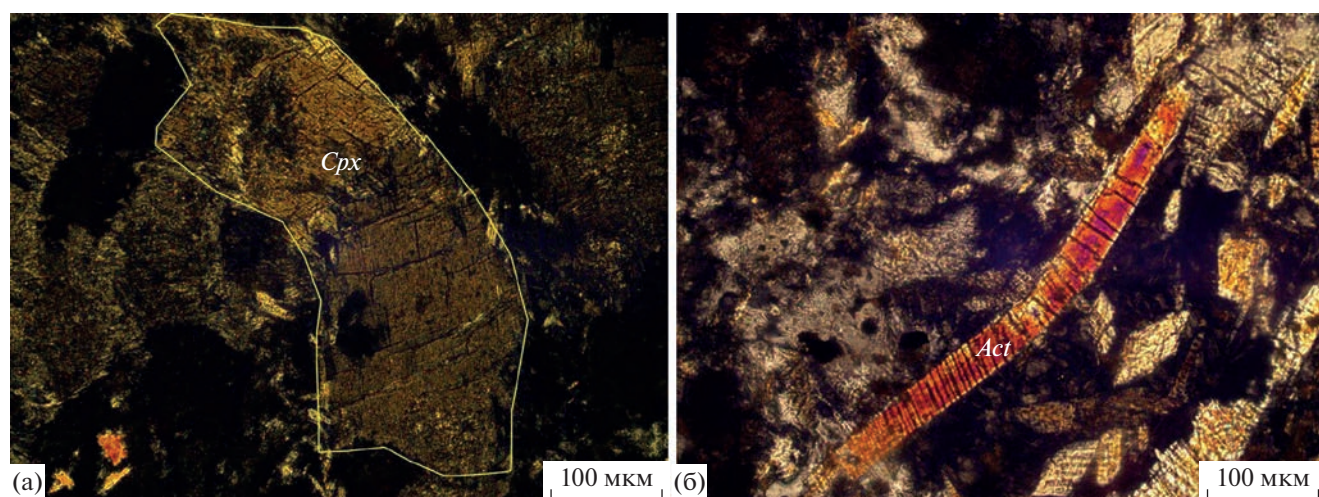


Рис. 6. Признаки импактного метаморфизма в метагаббро-долеритах. Изгибы и полосы излома в клинопироксене (а) (желтые линии — контуры клинопироксена) и актинолите (б). Николи скрещены. *Cpx* — клинопироксен, *Act* — актинолит.

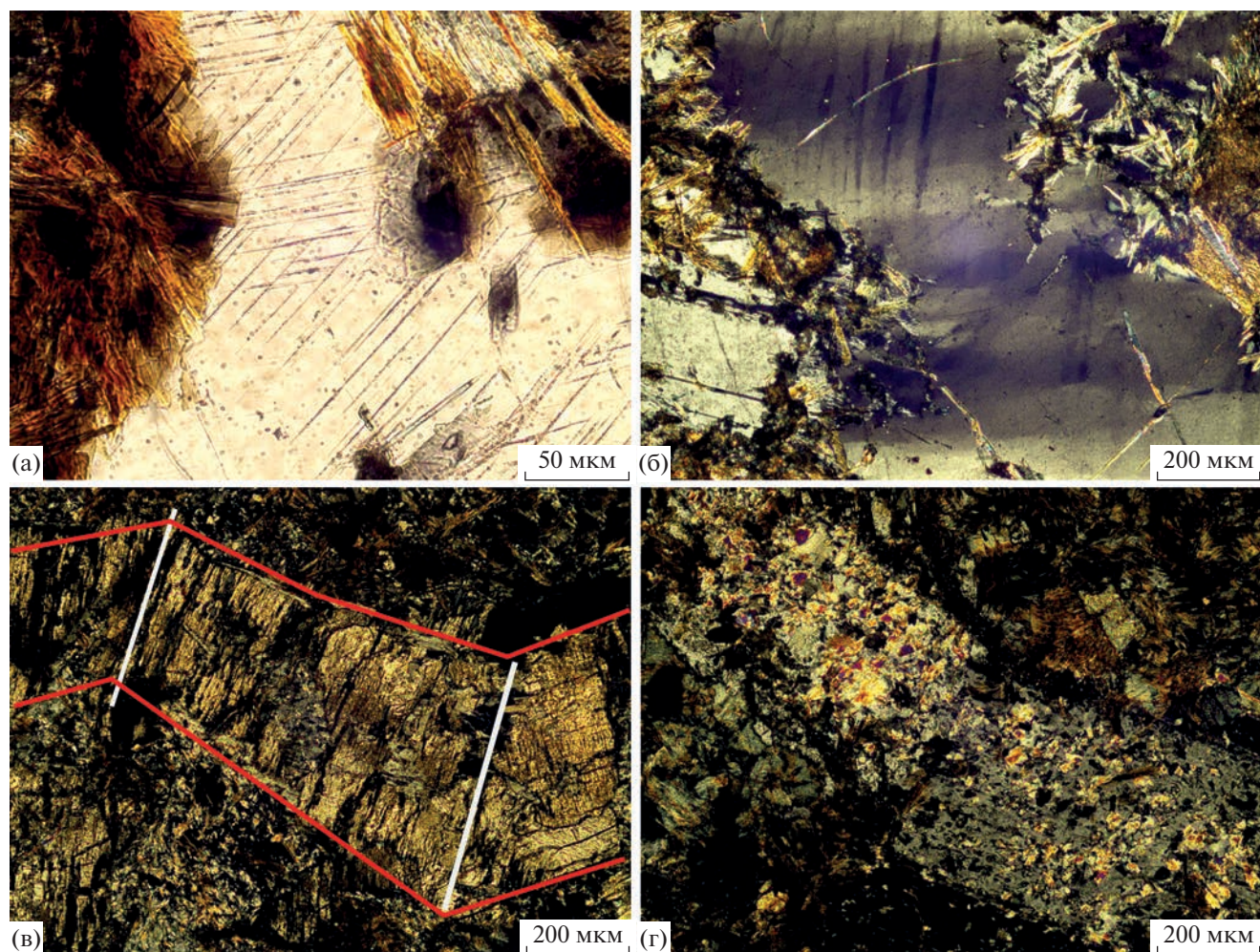


Рис. 7. Признаки импактного метаморфизма в кварцевых метагаббро-долеритах. (а) — планарные элементы в кварце; (б) — полосы деформации и волнистое погасание в кварце; (в) — полосы излома в клинопироксене (красные линии — контуры минерала, белые линии — полосы излома); (г) — полоса излома в плагиоклазе.

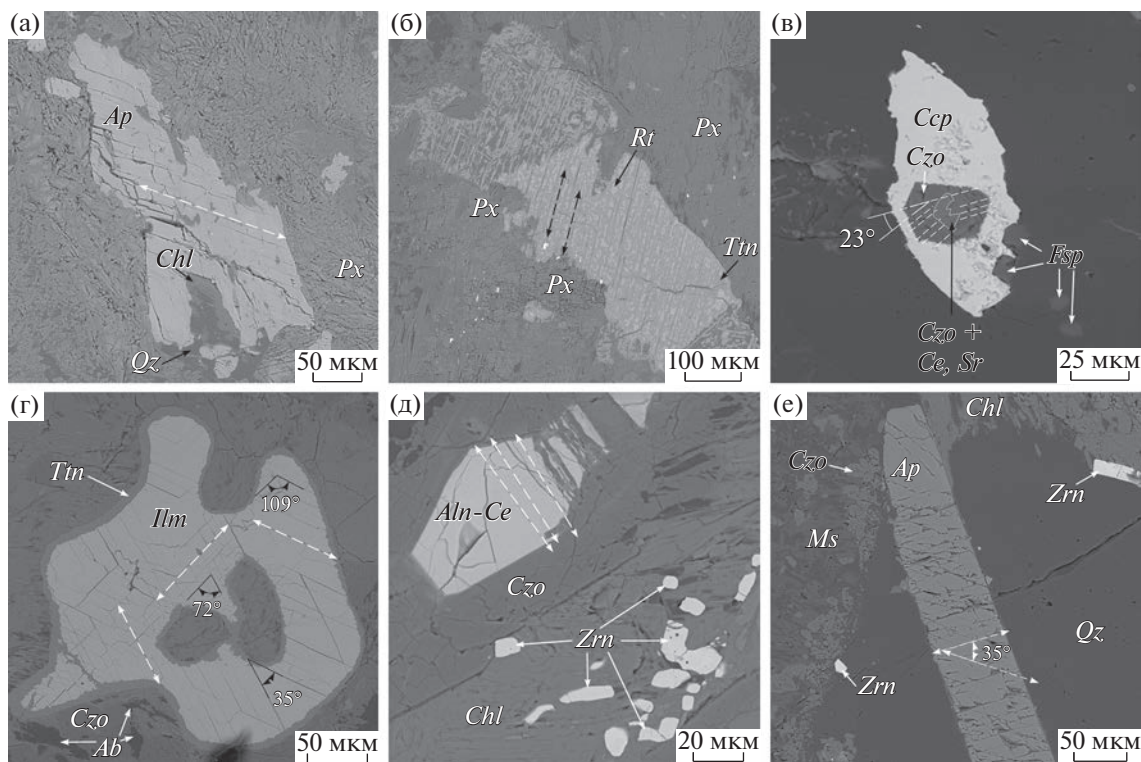


Рис. 8. Планарные трещины на изображениях акцессорных минералов в режиме BSE. (а, б — в метагаббро-долеритах, (в–е) — в кварцевых метагаббро-долеритах.

Ccp — халькопирит, *Czo* — клиноцоизит, *Fsp* — калиевый полевой шпат, *Ilm* — ильменит, *Ttn* — титанит, *Ab* — альбит, *Aln-Ce* — алланит цериевый, *Zrn* — циркон, *Chl* — хлорит, *Ap* — апатит, *Qz* — кварц, *Ms* — мусковит, *Px* — пироксен, *Rt* — рутил.

не превышает двух, в алланите присутствует только одна система трещин. Как правило, в апатите (одна из систем) и алланите планарные трещины развиты перпендикулярно удлинению (рис. 8д, 8е).

В цирконах планарные деформации были установлены достоверно только в кварцевых метагаббро-долеритах и проявлены фрагментарно в виде одной системы или двух пересекающихся систем под углом 41° – 43° и имеющих ширину 1–5 мкм. При этом неявно выраженные элементы наблюдаются и в цирконах бескварцевых разновидностей, в трещинах которых были отмечены идентичные по составу ламели. В минерале в краевых зонах наблюдаются трещины, перпендикулярные к границе зерен.

ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД

По содержаниям порообразующих оксидов (табл. 1) метагаббро-долериты и их кварцевые разновидности хорошо различаются между собой. На TAS диаграмме они (рис. 9а) попадают в поле основных пород, при этом кварцевые магматиты отличаются от бескварцевых относительно низким содержанием MgO , тогда как SiO_2 , TiO_2 ,

$Fe_2O_{3\text{общ}}$, K_2O , P_2O_5 в них заметно выше (рис. 9б, табл. 1).

Все породы характеризуются преобладанием натрия над калием. За счет более низкого содержания K_2O в бескварцевых метабазах значение Na_2O/K_2O выше. По типу щелочности метагаббро-долериты преимущественно натриевые, кварцевые разновидности — натриевые и калиево-натриевые. По соотношению содержаний K_2O и SiO_2 метамагматиты относятся к низко- и умеренно-калиевым породам (рис. 9в). На диаграмме $FeO^*/MgO-SiO_2$ точки составов пород попадают в область толеитовой серии (рис. 9г).

Для изучаемых пород характерны фракционированные спектры (рис. 10а) распределения REE ($(La/Yb)_n = 2.1-3.7$; $(La/Sm)_n = 1.2-1.7$; $(Gd/Yb)_n = 1.6-1.9$) с преобладанием LREE над HREE ($\Sigma LREE = 19-90$ г/т; $\Sigma HREE = 16-57$ г/т) (табл. 2). В кварцевых метагаббро-долеритах наблюдаются повышенные содержания (рис. 10а, 10б) редких и редкоземельных элементов ($\Sigma REE = 60-147$ г/т) по сравнению с метагаббро-долеритами ($\Sigma REE = 36-83$ г/т). В породах наблюдается небольшая знакопеременная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* = 0.83-1.13$). На спайдер-диаграмме (рис. 10б)

Таблица 1. Химический состав пород, мас. %

Компоненты	Кварцевый метагаббро-долерит						Метагаббро-долерит				
	24P-04-1* (n = 2)	24P-04-2 (n = 2)	24P-04-3 (n = 2)	24P-04-4 (n = 2)	24P-04-5 (n = 2)	24P-04-6 (n = 2)	25P-04-1 (n = 2)	25P-04-2 (n = 2)	25P-04-3 (n = 2)	25P-04-4	26P-04-1 (n = 2)
SiO ₂	50.65	47.31	49.77	49.52	48.36	47.85	45.39	45.85	46.63	45.26	46.97
TiO ₂	1.09	0.92	2.19	2.11	0.95	0.85	0.62	0.68	0.71	0.77	0.68
Al ₂ O ₃	12.57	13.12	11.20	12.74	15.27	13.75	9.30	13.32	13.73	15.40	13.72
Fe ₂ O ₃	3.18	2.79	6.50	5.35	3.81	2.68	1.46	2.43	2.92	3.61	2.12
FeO	6.85	6.78	8.78	11.36	8.31	7.91	6.83	5.58	5.42	4.92	5.48
MnO	0.17	0.18	0.29	0.26	0.24	0.18	0.20	0.15	0.16	0.25	0.18
MgO	7.45	7.37	2.53	3.54	5.20	9.48	17.96	11.84	10.60	8.80	9.99
CaO	12.49	14.66	13.06	7.44	10.69	9.61	10.91	12.79	12.35	14.39	13.40
Na ₂ O	1.11	1.08	1.15	2.53	1.93	2.50	1.18	1.42	1.58	1.21	1.81
K ₂ O	0.24	1.06	0.36	0.80	0.94	0.30	0.32	0.25	0.32	0.08	0.35
P ₂ O ₅	0.08	0.11	0.23	0.21	0.10	0.09	0.06	0.04	0.09	0.10	0.05
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.20	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
П.п.п.	4.15	4.66	3.96	4.17	4.23	4.82	5.54	5.68	5.58	5.21	5.31
Сумма	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00
Fe ₂ O ₃ общ	10.78	10.31	16.24	17.95	13.03	11.45	9.04	8.61	8.93	9.07	8.19
H ₂ O _—	0.37	0.58	0.85	0.76	0.39	0.67	1.05	1.02	1.17	1.26	0.91
CO ₂	0.94	0.45	0.68	0.23	0.38	0.37	0.26	0.96	0.64	0.29	1.06
Na ₂ O+K ₂ O	1.35	2.14	1.51	3.33	2.86	2.80	1.50	1.67	1.89	1.29	2.16
Na ₂ O/K ₂ O	4.63	1.01	3.19	3.16	2.06	8.33	3.69	5.80	5.00	15.13	5.17
FeO*	9.71	9.29	14.63	16.17	11.73	10.32	8.14	7.76	8.04	8.17	7.38
FeO*/MgO	1.30	1.26	5.78	4.57	2.26	1.09	0.45	0.66	0.76	0.93	0.74

Примечание. Прочерк — не обнаружено, n — количество анализов.

* Номер пробы (здесь и в табл. 2).

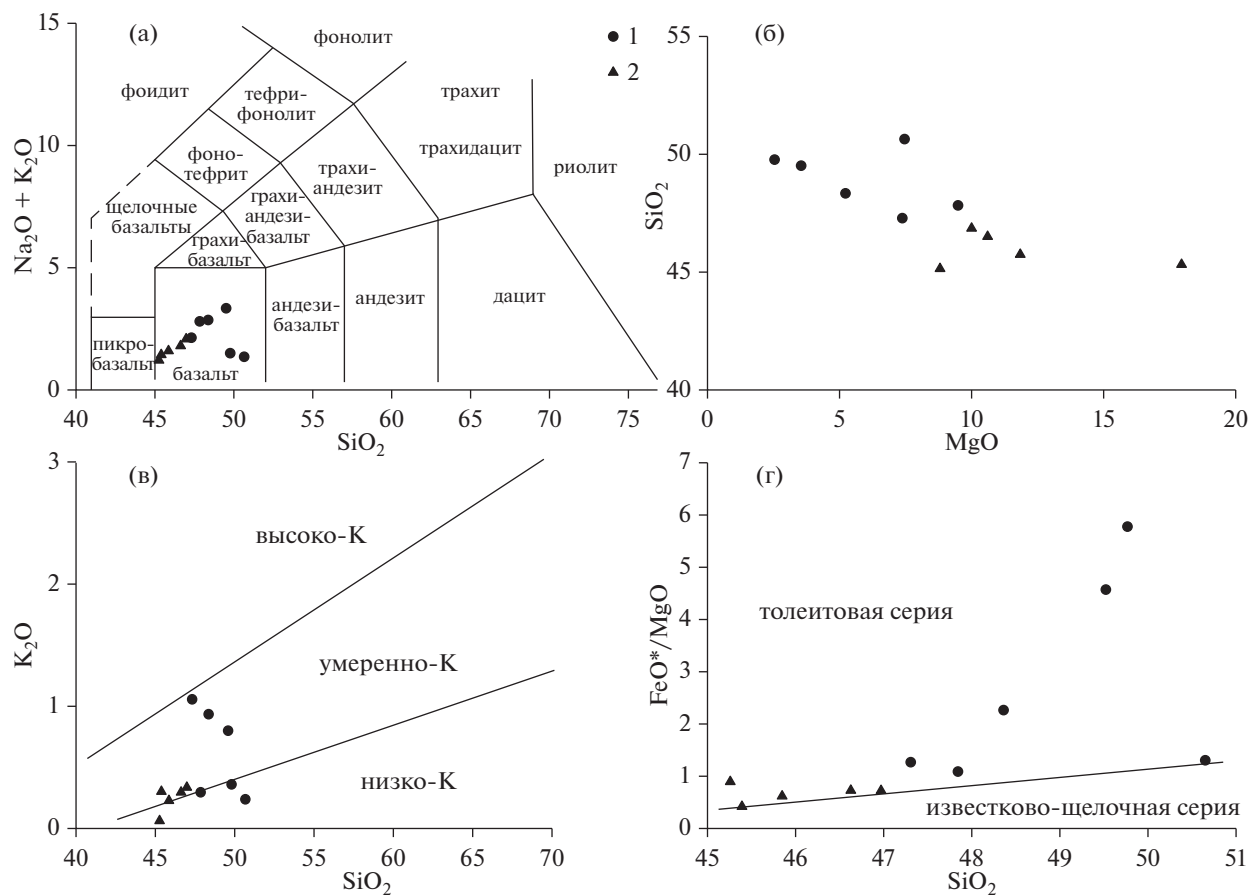


Рис. 9. Классификационные диаграммы. (а) – TAS-диаграмма для вулканических пород (Igneous ..., 2002); (б) – вариационная диаграмма SiO_2 –MgO; (в) – диаграмма K_2O – SiO_2 (Igneous ..., 2002); (г) – диаграмма FeO^*/MgO – SiO_2 (Miyashiro, 1974). Здесь и на последующих рисунках: 1 – кварцевый метагаббро-долерит, 2 – метагаббро-долерит.

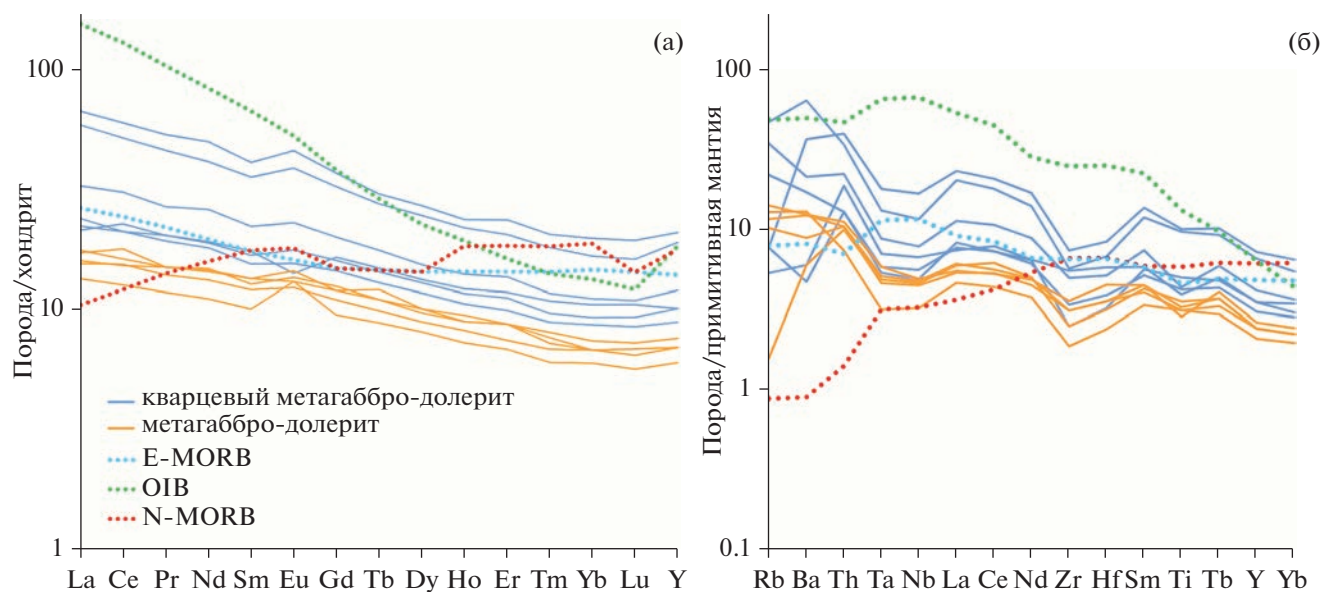


Рис. 10. Классификационные диаграммы. (а) – спектры распределения редкоземельных элементов, нормированных по хондриту (McDonough, Sun, 1995), в габбро-долеритах центра Карской астроблемы; (б) – содержания редких и редкоземельных элементов, нормированных на состав примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989). E-MORB – состав обогащенных и N-MORB – состав нормальных базальтов срединно-океанических хребтов; OIB – состав океанических островов.

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов в породах, ppm

Элементы	Кварцевый метагаббро-долерит						Метагаббро-долерит				
	24P-1	24P-2	24P-3	24P-4	24P-5	24P-6	25P-1	25P-2	25P-3	25P-4	26P-1
La	5.3	5.7	16	14	7.8	5.1	4.0	3.7	4.2	4.1	3.2
Ce	13	13	37	32	19	14	9.8	9.5	10	11	7.8
Pr	1.9	1.8	5	4.3	2.5	1.9	1.4	1.3	1.4	1.4	1.1
Nd	8.7	8.3	23	19	12	8.8	6.9	6.1	6.7	6.8	5.1
Sm	2.5	2.3	6.1	5.3	3.3	2.6	2	1.8	2	1.9	1.5
Eu	1	0.88	2.6	2.2	1.3	0.8	0.77	0.7	0.82	0.77	0.74
Gd	3.2	2.9	7.4	6.5	4	3.3	2.6	2.2	2.4	2.5	1.9
Tb	0.52	0.47	1.1	1	0.64	0.54	0.45	0.36	0.4	0.4	0.32
Dy	3.2	2.9	6.7	6.1	3.8	3.3	2.6	2.2	2.5	2.4	2
Ho	0.64	0.58	1.3	1.2	0.77	0.67	0.54	0.45	0.49	0.49	0.4
Y	16	14	33	30	19	16	13	11	11	11	9.5
Er	1.8	1.6	3.8	3.3	2.2	1.9	1.5	1.2	1.4	1.4	1.1
Tm	0.24	0.22	0.51	0.45	0.29	0.27	0.21	0.17	0.19	0.18	0.15
Yb	1.5	1.4	3.2	2.7	1.8	1.7	1.3	1.1	1.1	1.1	0.97
Lu	0.23	0.21	0.48	0.4	0.27	0.26	0.19	0.16	0.17	0.17	0.14
Sc	38	32	33	37	33	40	38	27	28	31	31
Σ REE	59.73	56.26	147.19	128.45	78.67	61.14	82.78	41.94	44.77	45.61	35.92
Σ LREE	32.4	31.98	89.7	76.8	45.9	33.2	23.94	23.1	25.12	25.97	19.44
Σ HREE	27.33	24.28	57.49	51.65	32.77	27.94	20.84	18.84	19.65	19.64	16.48
(La/Yb) _n	2.50	2.88	3.54	3.67	3.07	2.13	2.24	2.38	2.70	2.64	2.34
(La/Sm) _n	1.33	1.55	1.64	1.65	1.48	1.23	1.19	1.28	1.31	1.35	1.33
(Gd/Yb) _n	1.73	1.68	1.87	1.95	1.80	1.57	1.62	1.62	1.77	1.84	1.59
Eu/Eu*	1.08	1.04	1.18	1.14	1.09	0.83	1.03	1.07	1.14	1.08	1.34
Ce/Ce*	0.99	0.98	1.00	1.00	1.04	1.09	0.99	1.05	1.00	1.11	1.01

также наблюдаются фракционированные спектры содержаний редких и редкоземельных элементов с повышенным количеством LILE и отрицательными аномалиями Ta, Nb, Zr и Ti.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В метагаббро-долеритах в отличие от кварцевых разностей наблюдается отсутствие первично-магматического кварца и калиевого полевого

шпата. Учитывая характер замещения плагиоклаза, можно предположить, что он в этих породах имел, по всей видимости, повышенное содержание анортитового компонента по сравнению с плагиоклазами из кварцевых метагаббро-долеритов, так как сосюрит как продукт замещения характерен в основном для основных и средних плагиоклазов, а сосюрит и серицит — для основных, средних и кислых полевых шпатов. Кислый

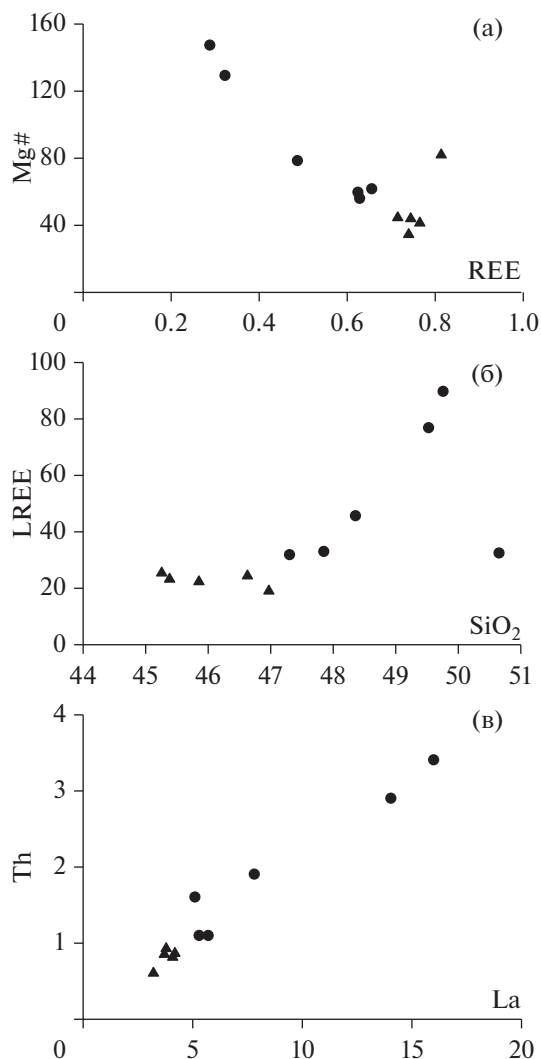


Рис. 11. Вариационные диаграммы для метагаббро-долеритов: (а) $(\text{Mg\#} = 100\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}))\text{--REE}$, (б) LREE--SiO_2 , (в) Th--La .

плагиоклаз, встречающийся в сростании с кварцем в кварцевых разновидностях пород, является либо продуктом поздней более низкотемпературной стадии кристаллизации расплава, либо очистился от анортитового компонента в результате вторичных метаморфических процессов. В этих же породах присутствует метаморфический стильпномеллан, преимущественно развивающийся по калийсодержащим минералам, и эпидот. Наличие в обоих типах метаматитов хлорита, альбита и актинолита свидетельствует о том, что они были изменены в условиях, соответствующих зеленосланцевой фации.

В породах наблюдаются признаки импактного метаморфизма — порообразующие (первично-магматические и метаморфические) и акцессорные минералы деформированы. Образование диа-

плектового кварцевого стекла, мозаицизм кварца, наличие элементов плоских деформаций в минералах, отсутствие признаков преобразования циркона до бадделеита указывает на то, что ударное давление для этих минералов превышало 20 ГПа и соответствовало примерно 2–3 ударной стадии (Stöffler, 2017). Схожие условия импактогенеза для метагаббро-долеритов установлены предшественниками на основании изучения конусов разрушения в естественных обнажениях на р. Сопчаю — 2–30 ГПа (Импактиты, 1981; French, Koeberl, 2010 и др.) и минералов в полированных шлифах и аншлифах — 5–45 ГПа (Сазонова, 1981; Импактиты, 1981; Stöffler, 2017).

Отсутствие явно выраженных планарных деформаций в цирконе из метагаббро-долеритов в отличие от кварцевых разновидностей, связано, скорее всего, характером их локализации в массе породы. Данный факт подтверждается в последних работах, где было показано, что циркон заключенный в кварце, плагиоклазе и полевом шпате проявляет большие признаки планарных деформаций, чем циркон, расположенный в минералах близкой или более высокой плотности (например, Wittmann et al., 2021 и ссылки в ней).

Метагаббро-долериты отличаются от кварцевых разновидностей повышенными содержаниями MgO и Cr_2O_3 и пониженными — TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , P_2O_5 , SiO_2 , что отразилось как на составах первично-магматических, так и метаморфических минералов. Для метагаббро-долеритов характерен хромсодержащий авгит и диопсид с повышенным количеством магния и клинохлор, а для кварцевых разновидностей пород — авгит и шамозит.

Сильные вариации в изучаемых породах содержания Rb и Ba , наблюдаемые на мультиэлементной диаграмме (рис. 10б), свидетельствуют, скорее всего, о подвижности этих элементов при низкотемпературном метаморфизме, поэтому для петрологических исследований использовались только малоподвижные высокозарядные (HFSE), редкоземельные (REE) элементы и Th. Высокая магнезиальность ($\text{MgO\#}$ 0.72–0.81) и повышенные содержания Ni (110–250 г/т) и Cr (69–1368 г/т) в метагаббро-долеритах являются признаком формирования их из первичных магм. В кварцевых габбро-долеритах количество этих элементов ниже ($\text{MgO\#}$ 0.29–0.63, Ni 14–180 г/т, Cr 1.1–480 г/т). Субпараллельные спектры содержаний редких и редкоземельных элементов указывают на генетическое родство метагаббро-долеритов и кварцевых метагаббро-долеритов. Отрицательная корреляция суммы REE и $\text{MgO\#}$ (рис. 11а) свидетельствует о том, породы сформировались в результате диф-

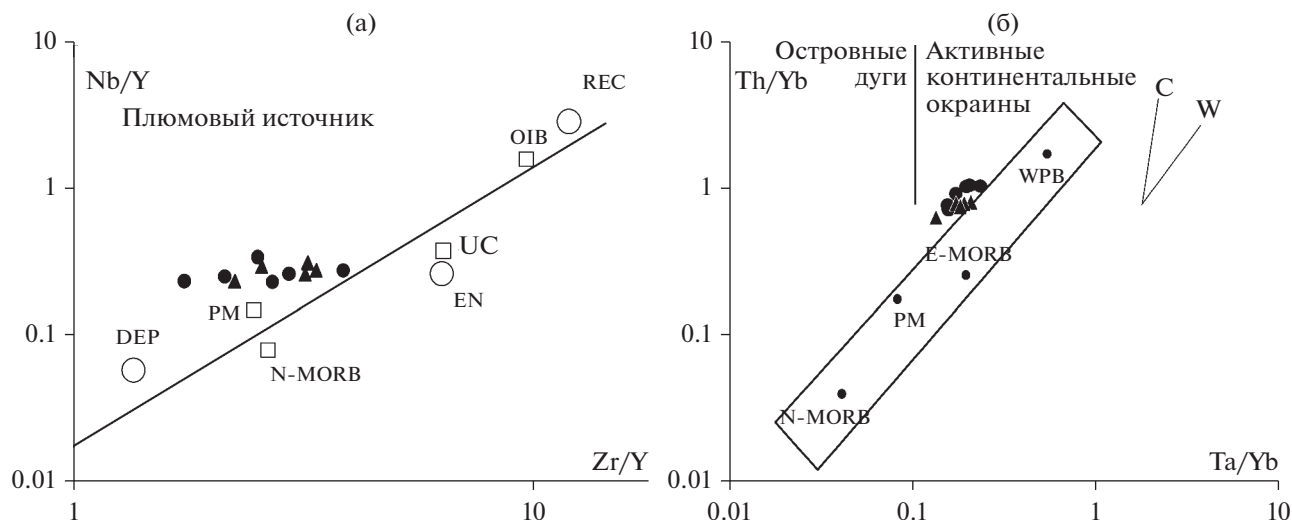


Рис. 12. Диаграммы $Zr/Y-Nb/Y$ (a) (Fitton et al., 1997; Condie, 2002) и $Th/Yb-Ta/Yb$ (б) (Pearce, 1983) для метагаббро-долеритов и кварцевых метагаббро-долеритов.

Точки составов: DEP – глубинный деплетированный источник, EN – обогащенный источник, REC – рециклированный источник, OIB – обогащенный мантийный источник, N-MORB – источник для истощенных океанических базальтов, UC – континентальная кора, PM – примитивная мантия; WPB – внутриплитные базальты; E-MORB и N-MORB – состав обогащенных и нормальных базальтов срединно-океанических хребтов. Тренды эволюции составов магм в процессе: W – внутриплитного (мантийного) обогащения литофильными элементами, C – контаминации континентальной коры.

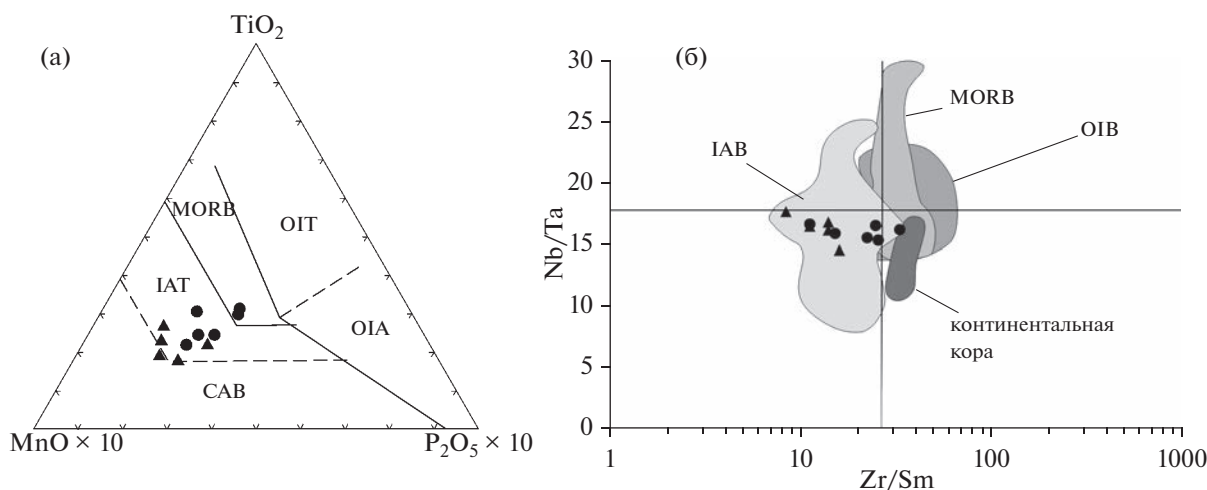


Рис. 13. Дискриминационные диаграммы $TiO_2-MnO \times 10-P_2O_5 \times 10$ (a) (Mullen, 1983) и $Nb-Ta-Zr/Sm$ (б) (Foley et al., 2002).

CAB – островодужные известково-щелочные базальты, IAT/IAB – островодужные толеиты/базальты, MORB – базальты СОХ, OIA – щелочные базальты океанических островов, OIB – толеитовые базальты океанических островов, OIB – базальты океанических островов, пересечение линий – примитивная мантия.

ференциации исходного расплава, при этом ранние кумулаты – метагаббро-долериты обеднены редкими и редкоземельными элементами, а поздние – кварцевые габбро-долериты – обогащены. Отрицательные аномалии Nb, Ta и Ti на мультиэлементных диаграммах, а также положительная корреляция SiO_2 и LREE, La и Th (рис. 10б; 11б, 11в) указывают, по-видимому, на контаминацию рас-

плава материалом континентальной коры, которая могла осуществляться как на уровне фракционирования и кристаллизации магм, так и под воздействием субдукционного компонента.

Известно, что высокие значения $(Gd/Yb)_n$ являются признаком образования базальтового расплава в мантии на уровне гранатовой фации (>100 км, $(Gd/Yb)_n > 2$) (Hirschmann, Stolper, 1996). Средние

значения в метагаббро-долеритах $(\text{Gd/Yb})_n = 1.6-2$, указывают на то, что экстракция исходной магмы осуществлялась в мантии на уровне шпинелевой фации.

Для установления состава магматических источников метагаббро-долеритов использованы содержания высокочarged элементов Zr, Nb и Y, как наиболее информативных для идентификации мантийно-плюмовой компоненты (Peyve, Skolotnev, 2001; Puchtel et al., 1997). К. Конди (Condie et al., 2002) было обосновано выделение трех компонентов: обогащенного (EN), рециклированного (REC) и глубинного деплетированного (DEP), позволяющего объяснить широкие вариации концентраций Nb и Zr во внутриплитных базальтах. Точки составов метагаббро-долеритов на графике (рис. 12а) располагаются выше линии ΔNb , что подразумевает влияние плюмового компонента при магмогенерации расплавов. Они сосредоточены выше состава примитивной мантии и за счет некоторой вариации значений $\text{Zr/Y} = 1.8-39$ образуют тренд в сторону составов континентальной коры и обогащенного мантийного источника.

На диаграмме $\text{Th/Yb}-\text{Ta/Yb}$ (рис. 12б) точки составов метагаббро-долеритов и кварцевых метагаббро-долеритов располагаются на уровне E-MORB и WPB, и выше их уровня в сторону обогащения Th.

На дискриминационных диаграммах $\text{MnO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Nb/Ta}-\text{Zr/Sm}$ точки составов пород располагаются в области островодужных образований (рис. 13а, 13б).

Как известно, в среднем и позднем девоне территория Пай-Хоя представляла собой пассивную окраину палеоконтинента Лавразия (Тимонин и др., 2004), на которой господствовал рифтовый базальтоидный магматизм. Полученные результаты по геохимическим особенностям метамагматитов с уклоном в сторону островодужных характеристик указывают на то, что метабазиты сформировались из гетерогенного источника. По всей видимости, магмогенерация осуществлялась под влиянием плюмовой и коровой компоненты из обогащенной мантии, ранее метасоматически переработанной субдукционными процессами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Магматические породы в центре Карской астроблемы представлены метагаббро-долеритами и кварцевыми метагаббро-долеритами.

2. В породобразующих (первично-магматических и метаморфических) и акцессорных минералах наблюдаются признаки импактного метаморфизма, ударное давление которого превышало значения 20 ГПа и соответствовало примерно 2–3 (низкой и средней) ударной стадии.

3. По химическому составу изученные породы схожи с толеитовыми низко- и умеренно-глиноземистыми базальтами нормальной щелочности. Метагаббро-долериты отличаются от кварцевых разновидностей повышенным содержанием MgO и пониженными — TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , P_2O_5 , SiO_2 .

4. Породы сформировались, скорее всего, в результате дифференциации исходного магматического расплава. Схожесть изучаемых пород по геохимическим меткам с островодужными образованиями связана, по-видимому, с тем, что магмогенерация осуществлялась из гетерогенного источника (обогащенной мантии, участвовавшей, по-видимому, ранее в субдукционных процессах) под воздействием плюмовой компоненты. Первичная магма выплавлялась, скорее всего, в лерцолитовой мантии на уровне шпинелевой фации.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках государственной научной тем № 1021062211108-5-1.5.2 и 1021062211107-6-1.5.6 Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зархидзе Д.В., Пискун П.П., Красножен А.С. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200000. Издание второе. Серия Вайгачско-Пайхойская. Листы R-41-XXVIII, XXIX (Усть-Кара). Объяснительная записка. М.: Московский филиал ФГБУ "ВСЕГЕИ", 2017. 180 с.
- Импактиты / Под ред. А.А. Маракушева. М.: Изд-во МГУ, 1981. 240 с.
- Масайтис В.Л. Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя // Сб. Л.: Наука, 1990. 185 с.
- Мащак М.С. Геологическая обстановка времени образования импактных кратеров на Пай-Хое // Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя. Л.: Наука, 1990а. С. 24–37.
- Мащак М.С. Морфология и структура Карской и Усть-Карской астроблем // Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя. Л.: Наука, 1990б. С. 37–55.
- Назаров М.А., Бадюков Д.Д., Алексеев А.С. и др. Карская ударная структура и ее связь с мел-палеогеновым событием // Бюл. Моск. общ. исп. природы. Отд. геол., 1993. Т. 68. Вып. 3. С. 13–32.
- Сазонова Л.В. Планные деформации в кварце из аутигенных брекчий центрального поднятия Карского метеоритного кратера // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 3. С. 731–734.
- Тимонин Н.И., Юдин В.В., Беляев А.А. Палеогеодинамика Пай-Хоя. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2004. 224 с. EDN: QKEWKR.
- Устрицкий В.И. Геологическое строение междуречья Сопча-Саа-Яга. Л.: НИИГА, 1951. ГУ "ТФИРК". Инв. № 622.
- Шайбеков Р.И. Долеритовое тело (Сопча) Центрально-Пай-Хоя и его датирование с использованием U-Pb метода (SHRIMP II) // Третья Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле, Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2006. С. 246–248. EDN: IBVJCD.
- Шишкин М.А., Шкарубо С.И., Маркина Н.М. и др. Основные итоги создания комплексной государственной геологической карты м-ба 1 : 1000000 (3-е поколение)

- листа R-41 (Амдерма) // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Т. II. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 183–185.
- Condie K.C., Frey B.A., Kerrich R. The 1.75 Ga Iron King Volcanics in west-central Arizona: a remnant of an accreted oceanic plateau derived from a mantle plume with a deep depleted component // *Lithos*. 2002. V. 64. P. 49–62.
- Fitton J.G., Saunders A.D., Norry M.J. et al. Thermal and chemical structure of the Iceland plume // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 153. P. 197–208.
- Foley S., Tiepolo M., Vannucci R. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones // *Nature*. 2002. V. 417. P. 837–840.
- French B.M., Koeberl C. The convincing identification of terrestrial meteorite impact structures: What works, what doesn't, and why // *Earth-Sci. Rev.* 2010. V. 98. P. 123–170.
- Hirschmann M.M., Stolper E.M. A possible role for garnet pyroxinite in the origin of the "garnet signature" in MORB // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 124. P. 185–208.
- Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks (2nd edition)*. Ed. R.W. LeMaitre. Cambridge University Press, 2002. 236 p.
- Mashchak M.S. Morphology and structure of the Kara and Ust'-Kara astroblemes // *Int. Geol. Rev.* 1991. V. 33. P. 433–447.
- McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chem. Geol.* 1995. V. 120. P. 223–253.
- Miyashiro A. Volcanic rock series in island arcs and active continental margins // *Amer. J. Sci.* 1974. V. 274. P. 321–355.
- Mullen E.D. MnO/TiO₂/P₂O₅: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1983. V. 62. P. 53–62.
- Pearce J.A. Role of Sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins // Eds. C.J. Hawkesworth, H.J. Norry. *Continental basalt and mantle xenolith*. Nantwich: Shiwa, 1983. P. 230–249.
- Peyve A.A., Skolotnev S.G. Volcanic and geodynamic evolution of the Bouvet triple junction: evidence from basalt chemistry // *Russian J. Earth Sci.* 2001. V. 3. № 1. P. 33–57.
- Puchtel I.S., Haase K.M., Hofmann A.W. et al. Petrology and geochemistry of crustally contaminated komatiitic basalts from the Vetreny Belt, Southeastern Baltic Shield: evidence for an Early Proterozoic mantle plume beneath rifted Archean continental lithosphere // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 1205–1222.
- Shumilova T., Morokhin A., Zubov A., Shaybekov R. Preliminary petrological and geochemical studies of dolerite dikes at the Kara Astrobleme Central Uplift, comparison with UHPHT impact melt glasses (Pay-Khoy, Russia) // *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2021. V. 906. 012087.
- Stöffler D., Hamann C., Metzler K. Shock metamorphism of planetary silicate rocks and sediments: proposal for an updated classification system // *Meteoritics Planet. Sci.* 2017. V. 53. P. 5–49.
- Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 1989. V. 42. P. 313–345.
- Warr L. IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineral. Mag.* 2021. V. 85. P. 291–320.
- Wittmann A., Cavosie A.J., Timms N.E. et al. Shock impedance amplified impact deformation of zircon in granitic rocks from the Chicxulub Impact Crater // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2021. V. 575. 117201.

Petrogeochemical Characteristics of Late Devonian Metagabbro-Dolerites of the Kara Astrobleme (Nenets Autonomous District, Russia)

R. I. Shaibekov¹, N. S. Ulyasheva¹, E. M. Trotnikov¹, and G. V. Ignatiev¹

¹ IG FRC Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktывkar, Russia

The article presents new results of detailed petrographic and petrogeochemical studies of metagabbro-dolerites from the center of the Kara Astrobleme. The data obtained made it possible to narrow the petrographic diversity of the rocks to two varieties: metagabbro-dolerites and quartz metagabbro-dolerites, formed during the differentiation of the original magmatic melt. The geochemical features of the rocks indicate the heterogeneity of the magma-generating source. Metagabbro-dolerites and quartz metagabbro-dolerites are characterized by the presence of planar elements of low and middle stages of impact metamorphism.

Keywords: petrogeochemistry, planar elements, metagabbro-dolerites, center of the Kara Astrobleme, Pay-Khoy

УДК 552 :549 (476)

МУАССАНИТ В ПОРОДАХ БОБРУЙСКОГО ВЫСТУПА БЕЛОРУССКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАССИВА ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОГО КРАТОНА

© 2023 г. В. И. Левицкий^{a, *}, И. В. Левицкий^a, Л. А. Павлова^a, М. В. Лукашова^{b, **}

^a Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

^b ООО TESCOAN, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: vlevit@igc.irk.ru,

**e-mail: LukashovaMV@tescan.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

В Бобруйском погребенном выступе Белорусского кристаллического массива западной части Восточно-Европейского кратона встречены накопления минералов, самородных, интерметаллических, аморфных соединений, содержащих K, Na, Fe, Mn, Ca, Ba, Sr, Cu, Pb, Co, Ni, Sn, Zn, Al, Ce, Nd, La, Pr, Sm, Y, Yb, Nb, Hf, W, Mo, Zr, Cr, V, Ag, Ti, Si, As, P, Bi, O, H, F, Cl, S, Se, C, B, N, F. Среди них присутствует муассанит. Он образует ксеноморфные и субидиоморфные обособления размером до 1.5 мм и представлен гексагональной политипной модификацией 6H. В одном из его зерен обнаружены включения, присущие метеоритам — синоит ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), цзифенгит (Si_5Fe_3) и аваруйт (Ni_3Fe). Муассанит, ассоциирующие с ним самородные, интерметаллические, аморфные соединения развиты в виде рассеянной убогой разнотермальной вкрапленности в породах разновозрастных комплексов фундамента Бобруйского выступа. Это свидетельствует о наложенном характере минерализации. Всю совокупность наблюдаемых с муассанитом кристаллических и аморфных выделений предлагается обозначить как бобруйскиты. Предполагается, что минералообразование было обусловлено импактным воздействием на породы Бобруйского выступа.

Ключевые слова. Бобруйский выступ, импактит, муассанит, синоит, самородные бобруйскиты

DOI: 10.31857/S0869590323020048, **EDN:** GROGVP

ВВЕДЕНИЕ

В Бобруйском погребенном выступе (БПВ) Белорусского кристаллического массива западной части Восточно-Европейского кратона встречены накопления минералов, самородных и интерметаллических соединений, содержащих K, Na, Fe, Mn, Ca, Ba, Sr, Cu, Pb, Co, Ni, Sn, Zn, Al, Ce, Nd, La, Pr, Sm, Y, Yb, Nb, Hf, W, Mo, Zr, Cr, V, Ag, Ti, Si, As, P, Bi, O, H, F, Cl, S, Se, C, B, N, F. Это крупнейшее в природе сосредоточение минеральных видов с разнообразными составами и редкими морфологическими формами выделений. Кристаллические и аморфные фазы присутствуют в структуре в виде рассеянной разнотермальной вкрапленности в породах разного возраста трех комплексов.

Интерес к редко встречающимся в природе самородным и интерметаллическим соединениям всегда был более значимым, чем к обычным минералам. Как правило, они присутствуют в отдельных единичных зернах экзогенных и эндогенных пород, характеризующих необычные для атмосферы Земли условия восстановительного режима минерало-

образования. Самородные и интерметаллические соединения, среди которых встречается и муассанит, известны в структурах разного генезиса и возраста — в основных магматических, реже в осадочных породах, гидротермальных месторождениях, метеоритах, алмазоносных кимберлитах и лампроитах.

Минерализация, близкая по морфологии зерен и составам БПВ в виде самородных и интерметаллических фаз (C, Fe, Al, Ni, Cr, Mo, Ti, Cu, Ti, Zn, Pb, Sn, Sb, As, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Ir), с муассанитом встречена в Карпатах, Кубано-Черноморском регионе, Днепровско-Донецкой впадине (Лукин, Мельничук, 2012; Лукин, Самойленко, 2015 и др.). Подобные выделения распространены и в глубокозалегающих горизонтах газовых, газовой-нефтяных, нефтяных скважин, грязевых вулканах Крыма (Шнюков и др., 2015) и Кавказа (Шнюков, Лукин, 2011 и др.), базальтах Волыни (Лукин, Мельничук, 2012), нефтяном месторождении Белый Тигр в Восточно-Китайском море (Старостенко и др., 2011 и др.). Большое ко-

личество самородных и интерметаллических соединений обнаружено в реголитах Луны (Лунный ..., 1980; Мохов и др., 2007; Мохов и др., 2015 и др.).

Специфической особенностью изученных образований является распространение муассанита в породах трех разновозрастных структурно-вещественных комплексов Бобруйского выступа. Муассанит обнаружен в протолочках проб и шлифах, что подтверждает его природное, а не техногенное происхождение. В породах БПВ по ярко-изумрудно-зеленой окраске и прозрачности можно проследить его распределение в комплексах. Он, хотя и встречается в эндогенных и экзогенных образованиях, обычно рассматривается в качестве индикатора глубинного петрогенезиса (Чернышова, 1989). В породах БПВ муассанит наблюдается вместе с широким кругом самородных, интерметаллических, кристаллических и аморфных фаз, формирующихся, как принято считать, в высокоультрабарических и высокотемпературных условиях. Присутствие редких соединений в виде разнотелной рассеянной вкрапленности в ассоциации с муассанитом может отражать наложенный характер проявления процессов минералообразования. В статье рассматриваются вопросы, касающиеся:

- геологических и петролого-геохимических характеристик вмещающих минерализацию магматических пород разновозрастных комплексов БПВ;
- вещественных, рентгеноструктурных свойств муассанита, его полиморфных модификаций, включений в муассаните синоита, ццифенгита, аварута;
- условий формирования наложенных парагенезисов (ассоциаций) с муассанитом (включений в нем), самородных, интерметаллических и аморфных соединений в породах БПВ;
- представлений о проявлениях подобной минерализации в образованиях разного происхождения.
- оценки вероятной природы рассматриваемой минерализации.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведено комплексное геологическое, петрографическое и минералогическое исследование муассанита и ассоциирующих с ним соединений разных классов в породах и протолочках семи скважин кристаллического фундамента, габбро-долеритовой, риодацит-риолитовой формации, метасоматитах в БПВ. Просмотрены протоочки с самородными и интерметаллическими фазами (<0.01–2 мм) — 150 проб, шлифы пород кристаллического фундамента, риодацит-риолитовой и габбро-долеритовой формаций, даек основного и кислого состава, метасоматитов — 250 проб. Установлены вариации содержаний муассанита и ред-

ких минеральных видов, их соотношений между собой.

В Институте геохимии СО РАН (ИГХ СО РАН, г. Иркутск) осуществлены аналитические исследования валовых проб — рентгенофлуоресцентный, количественный эмиссионно-спектральный метод. На микронзонде JEOL-8200 (ИГХ СО РАН, аналитик Л.А. Павлова, 14240 анализов) и на электронном микроскопе TESCAN LYRA-3 с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments X-Max 80 и для некоторых проб рентгеноструктурным методом EBSD Oxford Instruments NordlysNano в демонстрационно-методическом центре TESCAN (г. Санкт Петербург, аналитик М.В. Лукашова) выполнены исследования состава минералов (150 проб). В ряде образцов определены кристаллографическая система (сингония), группа Лауэ, пространственная группа, параметры элементарной ячейки и углы между ними; по наличию/отсутствию линий Кикучи — принадлежность к кристаллическим или аморфным веществам. Это позволило провести идентификацию фаз по имеющимся литературным данным и базам синтетических соединений. Выполнено детальное изучение состава муассанита, а также ассоциирующих с ним минералов вмещающих пород и наложенных на них самородных, интерметаллических и аморфных фаз, определены их рентгеноструктурные параметры. Муассанит в изученных породах является относительно распространенным минералом, ассоциируя с самородными и интерметаллическими фазами и аморфными металлами, имеет с ними одинаковое происхождение. Он обнаружен в протолочках 23 проб и в 40 шлифах. Присутствие аморфных металлов, впервые обнаруженных в природе, установлено при исследованиях на электронном микроскопе TESCAN LYRA-3 с рентгеноструктурной приставкой методом EBSD. Предварительно перед исследованием на микроскопе частицы (29 зерен), содержащие Fe, Mn, Cr, Ni, Si, подверглись многократной ионной полировке Ag с целью получения идеальной поверхности. В изученных образцах дифракционные картины линий Кикучи, присущие кристаллическим веществам, отсутствуют, свидетельствуя об их рентгеноаморфном состоянии. По этим данным и составам, полученным для этих же зерен, на электронном микроскопе TESCAN LYRA-3 и микронзонде JEOL-8200 была установлена их принадлежность к аморфным металлам (Левицкий и др., 2019). Этим же методом в ряде выделений выявлено присутствие аморфного и кристаллического железа и графита, широкого круга аморфных веществ, силикатных и алюмосиликатных стекол.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В предшествующих работах (Солодилова и др., 2012, 2015; Левицкий и др., 2018) было установле-

но присутствие минерализации с самородными, интерметаллическими и другими редкими соединениями в породах кислого и основного составов Бобруйской кольцевой структуры (БКС). Ранее она выделялась как импактная (Беляшов, 2002). Однотипная минерализация с муассанитом была встречена в породах фундамента и риодацит-риолитовой формации в скважинах, удаленных на 40–70 км на юго-восток от БКС (рис. 1, скв. Паричская). Это свидетельствует о распространении минерализации в породах БПВ вне выделенных кольцевых структур. Ореол распространения в одних и тех же комплексах минерализации с муассанитом в Бобруйском погребенном выступе (30–90 км) намного больше размеров Бобруйской кольцевой структуры (28 × 32 км) (рис. 1, Беляшов, 2002). Геологические, петрографические и минералогические исследования в БПВ показали, что уникальное минералообразование является наложенным на вмещающие породы. Это позволяет обобщать последовательность эндогенных процессов во времени от раннего этапа становления вмещающих пород ВЕК до формирования в них более поздней наложенной минерализации.

Геологическое строение Бобруйской кольцевой структуры (БКС) установлено по результатам глубинного бурения и геофизическим данным (Беляшов, 2002). Строение БКС (рис. 1) определяет микашевичский и житковичский комплексы кристаллического фундамента Восточно-Европейского кратона. В фундаменте, в зонах кольцевых и радиальных разломов залегают породы субвулканической риодацит-риолитовой и габбро-долеритовой формаций (Солодилова и др., 2012; Солодилова и др., 2015; Левицкий и др., 2018).

Кроме того, в БКС присутствуют дайки гранитного и диабазового составов, метасоматиты, но их доля не больше 0.1%. В них также проявлена наложенная минерализация с муассанитом, самородными и интерметаллическими фазами, аморфными металлами.

Общепринятой является следующая последовательность формирования пород: кристаллический фундамент → тела риодацит-риолитовой (Солодилова и др., 2012 и др.) и габбро-долеритовой (Солодилова и др., 2015) формаций → дайки кислых и основных магматических пород. Возраст формирования всех этих пород оценивается в 1.8–2.0 млрд лет (Геохронологическая ..., 1989).

Породы кристаллического фундамента представлены микашевичским и житковичским комплексами. В строении микашевичского комплекса доминируют гранодиориты, кварцевые диориты и биотитовые граниты, реже встречаются — диориты и лейкократовые граниты. Гранитоиды житковичского комплекса представлены амфибол-биотитовыми кварцевыми сиенитами, граносиенитами,

реже биотитовыми гранитами и лейкогранитами (Аксаментова, 2002; Найденков и др., 2005 и др.). Их абсолютный возраст по аналогии с гранодиоритами и сиенитами северо-запада Украинского щита составляет 2040–2030 млн лет (Геохронологическая ..., 1989). По нашему мнению, житковичский и микашевичский комплексы являются классическими мигматит-гранитными образованиями. В микашевичском — преобладают плагиоклазовые, калишпатовые и теновые калишпатовые мигматиты, а в житковичском — амфибол-биотитовые калишпатовые, теновые калишпатовые мигматиты, сиениты и граносиениты. Вторичные преобразования в породах фундамента являются крайнее интенсивными. В целом для пород микашевичского и житковичского комплексов характерны варьирующие содержания: SiO_2 (от 52 до 77 мас. %), суммы щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) при преобладании Na_2O над K_2O в средних породах, K_2O в кислых разностях — гранитах, гранодиоритах и особенно в граносиенитах житковичского комплекса. В таблице 1 приведены анализы пород микашевичского и житковичского комплексов, в которых были обнаружены или муассанит с самородными и интерметаллическими фазами (табл. 1, выб. 1), или встречены только самородные и интерметаллические фазы без муассанита (табл. 1, выб. 2–4). В измененных и неизмененных разностях пород кристаллического фундамента отсутствуют аномальные концентрации петрогенных и редких элементов, за исключением слабо повышенного содержания TiO_2 (табл. 1, выб. 4), относительно высоких концентраций Ag, Au, Pt, Pd и значительных Pb, Zr в граносиенитах (табл. 1, выб. 3).

Кислые вулканы риодацит-риолитовой формации детально охарактеризованы в (Солодилова и др., 2012). Они представлены риолитами, экструзивными риодацитами и трахириодацитами, риолитами, трахириолитами, трахиандезитами, гранит-порфирами, мелко- и среднезернистыми гранитами. Породы из разных скважин и интервалов различаются по количеству, размеру и минеральному составу вкрапленников при близком петрохимическом составе. Во вкрапленниках риодацитов преобладают полевые шпаты, а риолитов — кварц. Характерная черта формации — порфировые структуры. Количество вкрапленников (кварца, калиевого полевого шпата) варьирует от 10 до 70% объема породы. Темноцветные минералы формации — амфибол, замещенный агрегатом биотита с эпидотом. Возраст кислых эффузивов оценивается как палеопротерозойский ≈ 1.9 млрд лет (Геохронология ..., 1989).

Выборки пород риодацит-риолитовой формации представлены измененными гранит-порфирами (табл. 1, выб. 5); слабо измененными трахириолитами (табл. 1, выб. 6), трахириодацитами с порфировой структурой (табл. 1, выб. 7). Отдель-

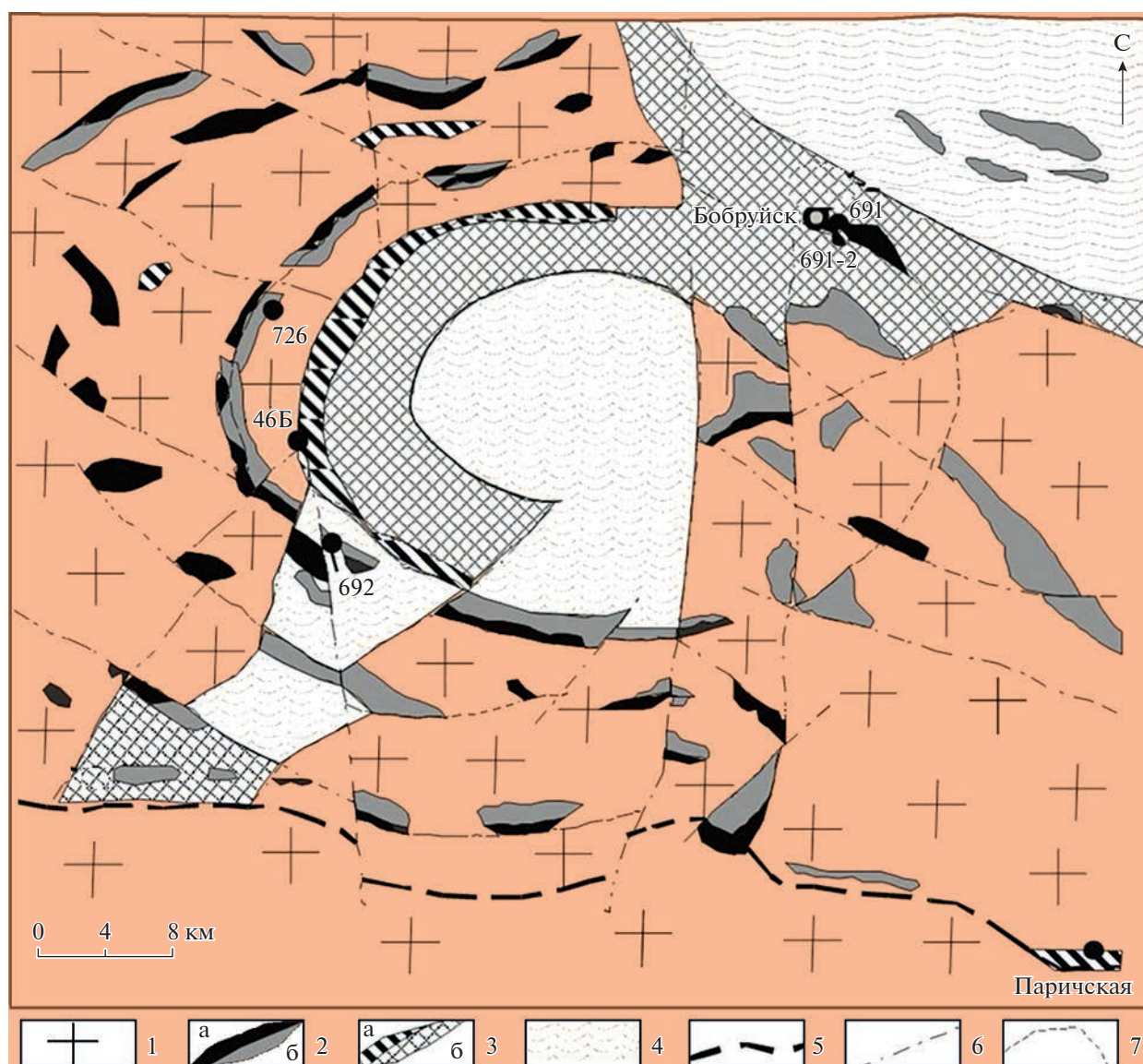


Рис. 1. Схема геологического строения Бобруйской кольцевой структуры (Солодилова и др., 2015).

1 – породы фундамента – микашевичского и житковичского комплексов; 2 – массивы габбро-долеритовой формации, выходящие на поверхность фундамента (а) и дешифрируемые по геофизическим данным (б); 3 – субвулканические тела риодацит-риолитовой формации, выходящие на поверхность фундамента (а) и дешифрируемые по геофизическим данным (б); 4 – осадочные породы платформенного чехла в депрессиях; 5 – фрагменты Припятского глубинного разлома, 6 – тектонические нарушения; 7 – фрагменты кольцевых разломов. Цифрами на карте приведены номера скважин.

ные пробы различаются по содержаниям $\text{SiO}_2 = 67.4\text{--}73.49$ мас. % и $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 5.58\text{--}10.65$ мас. %, $\text{K}_2\text{O} = 2.38\text{--}7.9$ мас. %. Однако для средних значений основных разновидностей пород фиксируются близкие содержания SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O (табл. 1, выб. 5–7). По сумме щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) они относятся к субщелочным разновидностям гранитов при доминировании калия над натрием, имеют высокую железистость (0.65–0.89) с преобладанием окисного железа над закисным (табл. 1, выб. 5–7). Каких-

либо аномальных содержаний редких элементов в породах формации не выявлено (табл. 1, выб. 5–7). Обращает на себя внимание слабо повышенное содержание в них Ag, Au, Pt, Pd (табл. 1, выб. 5–7). По геохимическим параметрам они соответствуют гранитам А-типа, а по геохимическому типу – гранитам рапакиви.

Породы габбро-долеритовой формации состоят из многочисленных дайк, интрузивных тел небольших размеров (первые сотни метров), которые прорывают породы фундамента (Солодилова и др.,

Таблица 1. Химический (мас. %) и редкоземельный состав (г/т) пород кристаллического фундамента, габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций

Компо- ненты	1	2	3	4	5		6		7		8		9	
					(16) X	(16) g	(9) X	(9) g	(9) X	(9) g	(6) X	(6) g	(15) X	(15) g
SiO ₂	63.40	70.28	67.06	57.59	70.94	0.68	70.68	1.06	69.85	2.97	47.87	1.05	48.12	1.09
TiO ₂	0.31	0.32	0.54	1.16	0.53	0.02	0.44	0.07	0.40	0.11	1.38	0.30	1.32	0.30
Al ₂ O ₃	18.07	15.11	14.58	15.50	13.59	0.27	14.04	0.41	14.66	1.49	17.45	0.76	17.94	2.56
Fe ₂ O ₃ *	3.56	2.25	4.90	8.93	3.73	0.33	2.32	0.40	2.76	0.87	13.08	1.40	12.29	2.52
MnO	0.08	0.05	0.06	0.14	0.07	0.02	0.06	0.03	0.06	0.02	0.16	0.02	0.15	0.03
MgO	1.17	0.67	1.45	3.33	0.68	0.21	0.87	0.28	0.83	0.62	6.32	0.88	6.60	1.89
CaO	3.49	1.68	1.21	5.67	1.87	0.29	1.60	0.56	1.44	0.86	8.46	0.58	8.80	1.08
Na ₂ O	4.83	3.89	2.79	4.02	2.60	0.63	3.17	0.42	3.91	1.04	2.84	0.25	2.92	0.78
K ₂ O	3.58	4.84	6.53	2.16	4.95	0.29	5.19	0.41	4.94	1.51	0.91	0.22	0.80	0.39
P ₂ O ₅	0.12	0.06	0.18	0.34	0.12	0.01	0.10	0.03	0.08	0.02	0.24	0.07	0.24	0.08
П.п.п.	1.24	0.75	0.70	1.11	0.77	0.29	0.78	0.34	0.92	0.37	1.32	1.07	0.87	1.13
Сумма	100.03	100.04	100.27	100.08	100.00	0.06	100.00	0.36	100.03	0.06	100.14	0.08	100.19	0.16
Li	16	15	29	14	26	7	17	3	16	9	15	6	15	14
Rb	148	199	144	51	198	29	164	15	151	47	14	7	22	32
Cs	3	2	3	1	7	3	3	1	3	1	1	0	1	1
Ba	920	570	1830	650	1116	111	944	402	1338	636	472	97	517	343
Sr	627	233	239	404	176	47	196	31	264	148	386	54	416	158
B	8.0	6.3	15.0	8.8	12.3	7.9	14.8	15.5	9.2	4.0	23.2	8.2	14.5	10.2
Be	2.9	4.2	1.6	2.5	3.7	0.4	2.0	0.6	3.0	0.4	1.1	0.2	1.2	0.5
F	520	730	600	710	863	307	472	133	601	234	406	162	354	120
Mo	5.9	2.4	1.6	1.9	4.1	1.6	2.0	0.6	1.5	0.9	1.7	0.7	1.6	0.4
Sn	1.8	2.6	1.7	3.1	5.6	3.2	2.6	0.2	6.7	8.9	2.0	0.3	3.4	1.9
La	31	48	53	26	53	6	47	8	51	19	14	4	13	5
Ce	58	85	103	51	102	13	91	13	95	37	30	8	33	10

Таблица 1. Окончание

Компо- ненты	1	2	3	4	5		6		7		8		9	
	46ББ 411	726 582	ЮБ 1605 -1713	691/2 605.5	X (16)	g (16)	X (9)	g (9)	X (9)	g (9)	X (6)	g (6)	X (15)	g (15)
Nd	11	27	52	17	45	6	37	9	38	21	13	3	16	6
Yb	1.6	2.3	3.4	2.5	3.6	0.2	2.4	0.6	2.9	0.8	2.1	0.6	2.2	0.7
Y	14	23	31	28	38	3	20	4	28	8	20	6	24	13
Zr	149	231	510	124	341	21	233	48	259	92	113	43	122	57
Hf	но	но	13.1	но	9.7	но	8.7	но	9.7	0.7	но	но	но	но
Ta	но	но	0.8	но	1.1	но	1.0	но	1.2	0.1	но	но	но	но
Nb	но	но	16.0	но	15.4	но	14.6	но	20.9	7.9	но	но	но	но
Zn	45	39	69	100	112	60	53	13	90	110	143	30	124	26
Pb	15	27	19	28	37	13	15	4	55	68	6	2	5	2
Cu	13	6	25	15	12	8	10	11	21	24	57	43	45	22
Cr	6	8	20	50	22	12	43	15	27	31	124	97	118	69
V	67	29	32	160	24	7	39	8	32	12	202	56	203	55
Ni	4	5	16	22	6	3	13	5	10	6	79	24	93	41
Co	5.0	3.7	5.9	25.0	3.9	1.4	4.4	1.0	4.9	3.7	47.8	12.0	50.3	13.5
Sc	6.8	4.2	8.4	29.0	9.3	1.4	6.6	1.2	7.1	3.7	24.8	7.2	24.1	9.0
Ag	0.094	0.100	0.174	0.100	0.297	0.249	0.163	0.078	0.324	0.558	0.146	0.061	0.112	0.021
Au	0.010	0.007	0.005	0.006	0.015	0.007	0.010	0.004	0.011	0.017	0.006	0.004	0.007	0.004
Pt	0.050	0.040	0.050	0.030	0.055	0.022	0.027	0.020	0.029	0.017	0.015	0.003	0.040	0.022
Pd	0.003	0.002	0.003	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.009	0.011	0.001	0.001	0.001	0.001

Примечание. 1—4 (номера проб) — породы кристаллического фундамента Бобруйского погребенного выступа: микашевичского комплекса — измененный гранодиорит с муассанитом (1), гранит (2); житковичского комплекса — гранодиорит (3), кварцевый сиенит, порфиоровидный, измененный (4); 5—7 — породы риодацит-риолитовой формации: гранит-порфир измененный (5), трахириолит слабо измененный (6), трахириодацит порфиоровидной структуры (7); 8, 9 — породы габбро-долеритовой формации: габбро средне-крупнозернистые (8), долериты оливиновые и пироксеновые (9). В этой и последующих таблицах: X — среднее значение в выборке; g — стандартное отклонение. В скобках указано количество проанализированных проб, но — не определялось.

2015). Возраст комплекса оценивается в 1.80 млрд лет (Аксаментова, 2002). В породах габбро-долеритовой формации сохранились структура и первичный минеральный состав. Порода слабо дифференцированы от ультрамафитовых оливиновых долеритов до лейкократовых кварцсодержащих габбро. Характерны вариации состава и структуры, переходы от мезократовых к лейкократовым разновидностям, от крупнозернистых к мелко-среднезернистым, от неизмененных пород к измененным. Наиболее распространены оливиновые долериты с офитовой структурой, реже встречаются безоливиновые разновидности. В центральных частях крупных тел наблюдаются переходы от долеритов к крупно-среднезернистым габбро.

Химический состав формации варьирует от ультрабазитов до лейкократовых кварцевых габбро. Средние составы наиболее распространенных средне-крупнозернистых габбро (табл. 1, выб. 8) и оливиновых и пироксеновых долеритов (табл. 1, выб. 9) близки между собой. Наименее измененные оливиновые долериты отличаются от типичных пород этой формации высоким содержанием Al_2O_3 (17–18 мас. %), оксидов железа ($Fe_2O_3 + FeO$ – 19–20 мас. %), суммой щелочей (среднее – 3.23 мас. %; мин. – 2.07 мас. %, макс. – 7.20 мас. %). Порода обладают повышенным содержанием TiO_2 (среднее 1.44 мас. %), что присуще породам внутриконтинентальных геодинамических обстановок. Аномальных содержаний каких-либо редких элементов в породах формации не отмечается, но фиксируется слабо повышенное – Co (табл. 1, выб. 8, 9).

Дайки пород кислого состава прорывают тела габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формации, хотя и близки к породам последней по минеральному и химическому составу. Они представлены лейкократовыми и мезократовыми мелкозернистыми и среднезернистыми, часто порфиридовидными разновидностями, отражающими их кристаллизацию в гипабиссальных условиях. В изученных породах диоритового и гранодиоритового составов не выявлено каких-либо аномалий редких элементов (табл. 2, выб. 1, 2).

Дайки пород основного состава являются наиболее поздними и представлены измененными средне-, мелкозернистыми и интенсивно амфиболизированными и хлоритизированными разновидностями. Их мощность варьирует от нескольких сантиметров до 5–7 м.

Постмагматические преобразования вмещающих пород. Порода всех вышеописанных комплексов участками интенсивно изменены с переходами от массивных до гнейсовидных, катакlastических, blastокатакlastических, сланцеватых, брекчиевидных агрегатов. В породах габбро-долеритовой формации отмечается развитие бурых вторичных новообразований, мелкозернистых обособлений

и гнезд, содержащих разнозернистые моно- и полиминеральные выделения эпидота, цоизита, граната, актинолита, цеолита, хлорита с примесью пирита и апатита, каемки сфена вокруг зерен ильменита. В дайках кислого состава проявляется рассланцевание, катаклаз. В тектонических зонах развиваются метасоматиты с серицитом, эпидотом, хлоритом, кварцем, пренитом, пиритом, гранатом. В дайках гранитов распространены серицит, хлорит, эпидот, цоизит, кальцит, ильменит, пирит, сфен, оксиды и гидроокислы железа. Продукты постмагматических преобразований вмещающих пород от наложенных образований отличаются отсутствием самородных, интерметаллических и других фаз.

В породах габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций встречаются метасоматиты, развитые как непосредственно по этим породам, так и на контактах кислых и основных пород. По ним развиваются биотит-амфиболовые метасоматиты, а по кислым – существенно амфиболовые, но с большей долей кварца и полевого шпата. В большинстве случаев в метасоматитах не отмечается аномальных содержаний редких элементов (табл. 2 выб. 3–7), но в одной пробе биотит-амфиболовых пород выявлены крайне высокие содержания Ni (270 г/т), Cr (1100 г/т).

Наложённые образования развиты в породах комплекса фундамента, габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций, а также в дайках. Это самородные и интерметаллические фазы, аморфные металлы, новообразованные минералы, содержащие K, Na, Fe, Mn, Ca, Ba, Sr, Cu, Pb, Co, Ni, Sn, Zn, Al, Ce, Nd, La, Pr, Sm, Y, Yb, Hf, Nb, W, Mo, Zr, Cr, V, Ag, Ti, Si, As, P, Bi, O, H, F, Cl, S, Se, C, B, N. Они присутствуют в участках как без каких-либо очевидных структурно-текстурных изменений вмещающих пород, так и в зонах весьма интенсивных преобразований, проявленных, судя по индикаторным минералам, в широком интервале *P-T* параметров. Иногда, но не всегда, фиксируется приуроченность наложенной минерализации к зонам микротрещиноватости, без очевидного нарушения сплошности пород. Практически во всем керне скважин отмечается трещиноватость, имеющая субвертикальную направленность (50°–90°). На ее плоскостях иногда наблюдается рассеянная субмикроскопическая вкрапленность ультрадисперсных кристаллических самородных, интерметаллических фаз, аморфных металлов. Периодически в шлифах отмечаются признаки микробрекчирования с угловатыми и округлыми обособлениями минералов вмещающих пород – полевых шпатов, кварца среди мелко-тонкозернистой основной массы, представленной серицитом, хлоритом, тальком, эпидотом, диаплективными стеклами.

Характеристика наложенных образований. Новообразованные (самородные, интерметаллические,

Таблица 2. Химический (мас. %) и редкоземельный состав (г/т) пород дайкового комплекса и метасоматических

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	63.40	57.59	48.79	48.56	47.75	62.23	67.60
TiO ₂	0.31	1.16	1.69	0.52	2.09	0.77	0.47
Al ₂ O ₃	18.07	15.50	17.53	12.89	15.74	15.86	14.57
Fe ₂ O ₃ *	3.56	8.93	12.17	9.08	15.20	6.70	3.94
MnO	0.08	0.14	0.17	0.23	0.18	0.10	0.07
MgO	1.17	3.33	4.51	13.11	5.18	3.27	2.59
CaO	3.49	5.67	9.00	10.17	8.03	4.04	3.07
Na ₂ O	4.83	4.02	1.88	0.90	3.12	3.84	3.79
K ₂ O	3.58	2.16	2.28	2.43	1.01	2.09	3.11
P ₂ O ₅	0.12	0.34	0.38	0.19	0.46	0.09	0.13
П.п.п.	1.24	1.11	1.43	1.62	1.24	1.00	0.65
Сумма	100.03	100.08	99.96	99.82	100.12	100.09	100.09
Li	16	14	20	47	24	21	9
Rb	148	51	87	106	30	68	44
Cs	3	1	5	6	4	3	1
Ba	920	650	630	600	570	600	500
Sr	627	404	441	585	319	238	262
B	8.0	8.8	8.3	5.9	12.0	9.6	5.6
Be	2.9	5.5	1.1	5.7	1.2	2.8	2.7
F	520	710	470	1300	800	960	480
Mo	5.9	1.9	3.1	1.4	2.8	2.6	1.5
Sn	1.8	3.1	3.3	2.7	2.8	2.4	2.3
La	31	26	19	37	20	32	35
Ce	58	51	45	72	54	58	78
Nd	11	17	15	24	25	21	28
Yb	2	3	2.9	1.2	2.6	2.4	1.7
Y	14	28	32	14	33	25	23
Zr	149	124	165	40	194	165	197
Zn	45	100	160	220	180	86	43
Pb	15	28	9	10	10	16	6
Cu	13	15	52	7	53	25	6
Cr	6	50	94	1100	93	85	190
V	67	160	210	170	240	140	63
Ni	4	22	42	270	51	27	58
Co	5	25	39	52	45	23	14
Sc	7	29	25	28	28	21	9
Ag	0.094	0.100	0.160	0.150	0.110	0.130	0.130
Au	0.010	0.006	0.008	0.002	0.002	0.012	0.002
Pt	0.050	0.030	0.015	0.050	0.015	0.040	0.040
Pd	0.003	<0.002	0.002	0.006	0.001	0.001	0.001

Примечание. 1, 2 – дайковые породы: гранодиорит с муассанитом (1 – проба 46ББ 411ф), граносиенит (2 – проба 691/2 605.5ф); 3–5 – метасоматиты апогаббровые: биотит-амфиболовый (3 – проба 691/2 410), биотит-амфиболовый с плагиоклазом (4 – проба 691/2 409га), амфиболовый с плагиоклазом (5 – проба 726 649); 6 – апогранитный порфиновый кварц-амфиболовый метасоматит (проба 691/2 410ф); 7 – апотрихориодацитовый метасоматит (проба 691/2 437.5ф).

карбиды, нитриды, редкие минералы, аморфные металлы), как правило, имеют ультрадисперсную размерность. Они присутствуют внутри и между зернами породообразующих минералов пород кристаллического фундамента, габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций, даек основного и кислого составов, метасоматитов. Редкие минеральные виды распределены неравномерно — от единичных зерен до их скоплений разной формы, содержащих от десятка до сотен разноразмерных зерен. Обычно они встречаются спорадически в отдельных интервалах скважин разных пород. В подавляющем большинстве проб (80–90%) и шлифов самородные и интерметаллические фазы не обнаружены. В основных и кислых магматитах присутствуют в виде убогой их вкрапленности ($\leq 0.01\%$). Пока выявлено два значимых по содержанию (до 1%) и размеру (до 4–6 м) интервала распространения самородных и интерметаллических фаз в удаленных на значительные расстояния скважинах. Ими иногда обогащены метасоматиты, приуроченные к контактам даек основных и кислых пород, где их содержание также достигает 1%. Можно предполагать присутствие метасоматических пород двух возрастных уровней. Более ранними являются метасоматиты, сформированные в процессах постмагматических преобразований основных и кислых магматитов ВЕК. Поздние метасоматиты содержат самородные и интерметаллические соединения, аморфные металлы. Они образуются в широком интервале температур и давлений. Это высокотемпературные и ультравысокобарические самородные (Fe, W, Mo, Zr, Nb, Cu, Al, Pb, Sn, Zn, Ag, C), природные бронзы ($\text{Cu}_{55}\text{Sn}_{45}$, PbSn , SnPb , SnCuZn), латунь ($\text{Zn}_{75-80}\text{Fe}_{20-25}$, $\text{Cu}_{50-54}\text{Zn}_{46-49}$), карбиды (SiC , NbC , Cr_7C_3 , Cr_2C , Mo_2C , MoFeC , $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$, $\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{C}$, FeMnC), нитриды (TiN , Ti_2N , $\text{Ti}_8\text{N}_{4.88}$), силициды (Fe_5Si_3 , $\text{Fe}_{0.34}\text{Si}_{0.66}$) и аморфные металлы ($\text{Fe}_{73-90}\text{Mn}_{11-21}\text{Cr}_{0.4-3.5}$, $\text{Fe}_{42-91}\text{Cr}_{5-22.4}\text{Mn}_{0.6-1.4}$, $\text{Fe}_{45-68}\text{Cr}_{28-44}\text{Mo}_{2.6-5.0}$). Частицы аморфных металлов, как правило, являются матрицей для ультрадисперсных выделений самородных металлов, карбидов, нитридов, силицидов. Кроме того, в породах отмечается разнообразие аморфных веществ пестрого состава (с подтверждением EBSD методом). В шлифах наблюдаются стекла, изотропизация и разложение ранних минералов на микрозернистые новообразованные фазы, обилие низкотемпературных и низкобарических агрегатов с реликтами самородных, интерметаллических фаз, аморфных металлов и муассанита.

В пробах с наложенной минерализацией фиксируются сильно варьирующие соотношения фаз, содержащие только один муассанит; муассанит в ассоциациях с самородными и интерметаллическими видами, аморфными металлами; муассанит в ассоциациях с силикатными и алюмосиликатными фазами. Между двумя последними существуют пе-

реходы. Отмечается присутствие фаз близкого состава с одинаковыми формами зерен в породах разных комплексов. Характерным для минерализации с муассанитом является наличие в них хлорита, талька, каолина, широко варьирующих составов в виде моно- и полиминеральной вкрапленности, скоплений, прожилков.

Парагенезисы и ассоциации муассанита. В парагенезисах (ассоциациях) с муассанитом в конкретных пробах присутствуют:

1. Обособления, образующие микросрастания (самородные и интерметаллические фазы, редчайшие и обычные минералы, сульфиды, аморфные металлы) с одинаковыми морфологическими формами и составами в разновозрастных породах кристаллического фундамента, риодацит-риолитовой, габбро-долеритовой, дайковой формаций, метасоматитах (рис. 2). Преобладают ультрадисперсные (нитевидной, ксеноморфной, округлой и неправильной формы) зерна, но встречаются выделения более крупные, до 1.5 мм. Обычно это полиминеральные зерна, крайне неоднородные по составам.

2. Аморфные металлы составов $\text{Fe}_{81-84}\text{Mn}_{14.2-16.6}\text{Cr}_{1.8-2.5}$, $\text{Fe}_{50-55}\text{Cr}_{45-50}$ и другие, в своей матрице обычно содержащие самородные Fe, Nb, Zr, W, Mo, карбиды, нитриды. Они имеют неправильную форму и часто зазубренные края зерен. Как правило, аморфные металлы присутствуют в виде тонко- и ультрадисперсной сыпи (< 0.01 мм), иногда слагают мельчайшие мономинеральные обособления (рис. 3). Также они образуют сростки с обычными и редкими силикатными и алюмосиликатными минералами. Часто отмечается внешняя крайне маломощная силикатная “рубашка” вокруг зерен железа и аморфных металлов, в которой могут присутствовать биотит, клинопироксен, ортопироксен, плагиоклаз, ильменит, магнетит и многие другие минералы. Образование аморфных металлов (металлических стекол) возможно только при мгновенной кристаллизации со скоростью $3000^\circ/\text{C}$. Они являются продуктом синтеза и широко используются в промышленности, но в природе они неизвестны. Следует отметить, что именно в аморфных металлах сосредоточено большинство ультрадисперсных выделений самородных (Fe, Nb, W, Zr, Mo; карбидов Nb, Fe, Ti, W, Mo). В матрице самородного железа отмечаются включения корунда и вокруг него — каемки осборнита (TiN) и самородного Nb (рис. 4).

3. Муассанит, гранаты, оливин, пироксены (часто железистый фассаит, характерный для метеоритов, жадеит), реже циркон, рутил, ильменит, бадделейт, кварц (в одном случае установлена его тетрагональная ультравысокобарическая модификация — китит), санидин, встречаются как в виде отдельных изометрических округлых (каплевидных), так и угловатых, ксеноморфных, по-

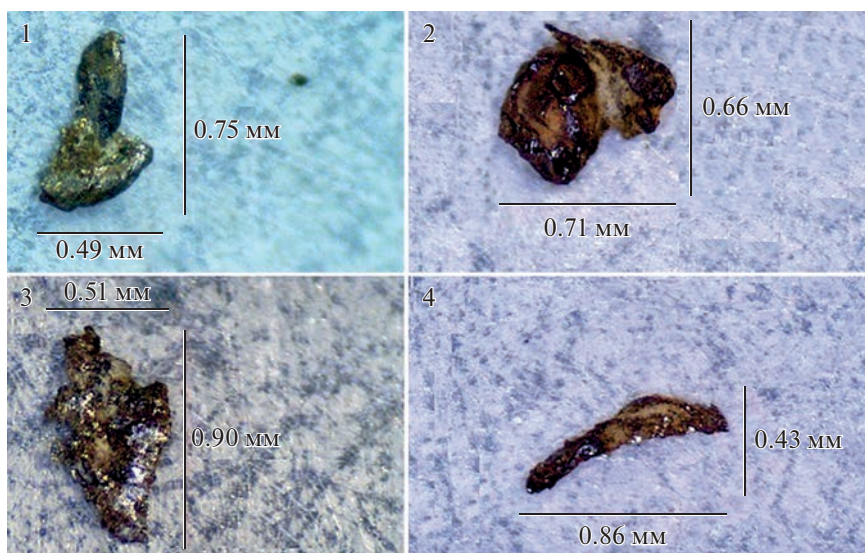


Рис. 2. Формы выделения самородных металлов в ассоциациях с муассанитом: каплевидно-округлая (1 – граносиенит кристаллического фундамента, проба 46ББ 411); ксеноморфная (2 – порфировидный трахидациит, проба 46ББ 457; 3 – измененное габбро, проба 691 620); удлинённая (4 – порфировидный трахидациит, проба 46ББ 457). Выделения: белого цвета – кварц, плагиоклаз (белые), калиевый полевой шпат (коричневатые); чёрные и тёмные (оксиды – ильменит, магнетит; пироксены, амфиболы); желтые сульфиды с блеском (пирит, пирротин); выделения с ярким белым блеском (аморфные металлы, самородное железо).

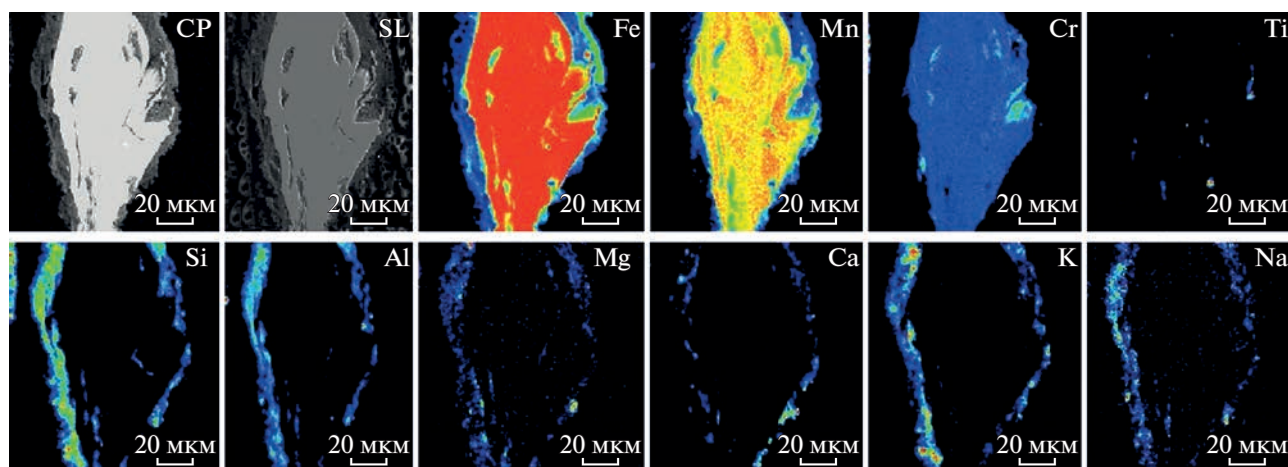


Рис. 3. Ультрадисперсное выделение линзовидно-округлой формы аморфных металлов состава $\text{Fe}_{84}\text{Mn}_{14}\text{Cr}_2$ с каемками алюмосиликатных минералов (биотит, клинопироксен, ортопироксен, плагиоклаз) из гранит-порфира (проба 691/2 408). CP – обратнорассеянные электроны, SL – вторичные электроны; в характеристических излучениях: Fe, Mn, Cr, Ti, Si, Al, Mg, Ca, K, Na. JEOL-8200, напряжение 10 кВ.

что всегда мономинеральных зерен размером от 0.001 до 0.5 мм, а также в глобулах.

4. Мономинеральные отдельные округлые (каплевидные, изометричные) выделения (шарики), сложенные или самородным железом с никелем, вуститом (иногда полые, до 0.2 мм), или кальцитом (до 2 мм), или аморфным углеродом (до 0.1 мм).

5. Отдельные обособления самородных Fe, Al могут слагать пластинчатые линзовидные выделения серебристого цвета размером 0.01–1.5 мм, а

аморфные металлы с самородным железом – каплеобразные обособления. Формы выделения самородного железа крайне неоднородны в различных зернах. В выделениях самородного железа с аморфными металлами отмечаются ультрадисперсные фазы хромсодержащих частиц. В нем и вокруг его зерен развиваются узкие зонки с биотитом, орто- и клинопироксеном (рис. 5).

6. Самородная медь, природные латунь и бронза присутствуют в виде проволочковидных и

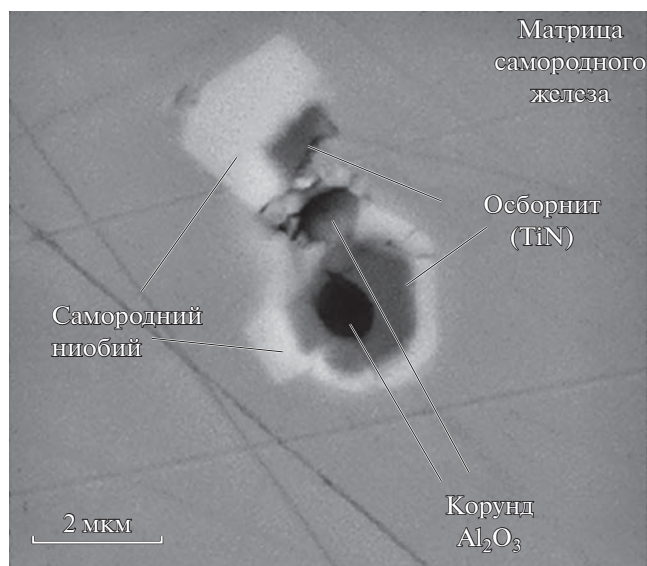


Рис. 4. Реакционные каемки вокруг зерна корунда. Матрица — самородное железо. Вокруг зерна корунда наблюдаются каемки осборнита и самородного Nb (проба 46ББ 481, риодацит). Обратнорассеянные электроны, TESCAN LYRA-3, напряжение 20 кВ.

пластинчатых обособлений красноватого цвета размером до 0.4×3 –8 мм. Самородная медь образует выделения размером до 8 мм (рис. 6). Природные бронза и латунь приурочены к краевым частям выделений самородных Cu, Pb, Zn. Состав природной бронзы — PbCuZnSn крайне неоднороден, размер — 0.01–0.2 мм.

7. Наиболее крупные среди наложенных образований — глобулы. Они присутствуют в тех же породах фундамента, риодацит-риолитовой и

габбро-долеритовой формаций, в которых встречается муассанит. Глобулы имеют округлую, реже неправильную форму, размер от 0.5 до 1.0 см (рис. 7). Из них были выделены и проанализированы микропробы. В глобулах встречаются природные стекла. Широко распространены округлые выделения графита. В контактах аморфных металлов или самородного железа с калиевыми полевыми шпатами отмечаются разноокрашенные каемки (от темно-коричневой до розовой) шириной до 1–3 мм. При изучении на микрозонде и электронном микроскопе состава каемок разных зон установлены переходы от калиевого полевого шпата (пород риодацит-риолитовой формации) до пока не идентифицированной фазы, рассчитанной как $(\text{KFeMgCa})_1(\text{FeAlSi})_3\text{O}_8$. В отдельных выделениях содержания компонентов в каемках меняются (в мас. %): K_2O 15–4, Fe_2O_3 (в пересчете на FeO) 0–16.7, MgO 0–12.8, SiO_2 65–43, Al_2O_3 18.9–15.8. Практически во всех шлифах, но в разной степени, фиксируется замещение ранних высокотемпературных минералов низкотемпературными ассоциациями с хлоритом, тальком, карбонатами, эпидотом.

Для глобул характерно обилие новообразованных минералов, отмеченных выше в п/п 3 этого раздела. Среди них гранаты (обычно пироп-спессартин-альмандинового ряда), оливины, ортопироксены и клинопироксены (часто железистый фassaит), биотит, плагиоклаз, калиевые полевые шпаты (санидин, ортоклаз, микроклин), хлорит, сульфиды, ильменит, магнетит, кварц (до 30–80%). В глобулах отмечается изотропизация минералов, стекла, агрегаты микроструктурных новообразованных фаз. В незначительных количествах отмечены циркон, рутил, бадделеит, рутил, графит.

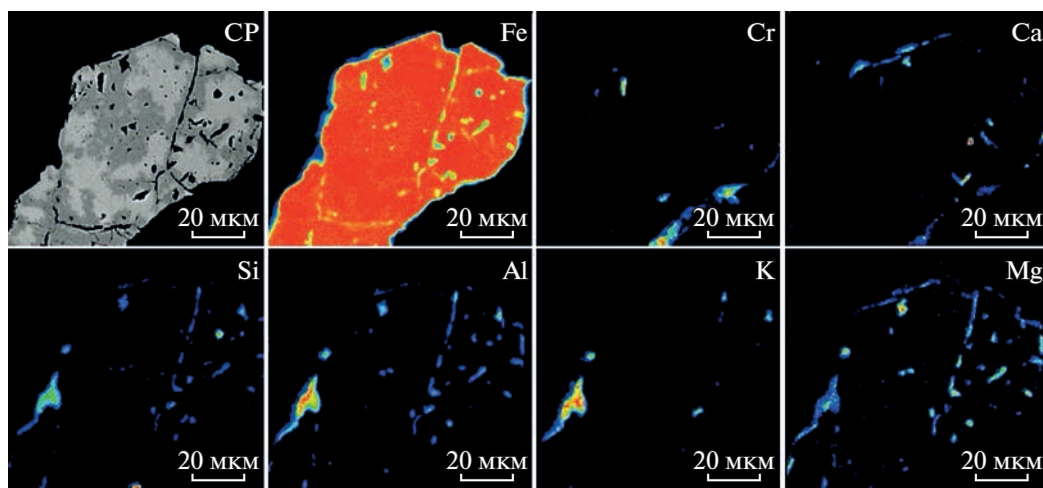


Рис. 5. Ультрадисперсное срастание самородного железа с аморфными металлами, хромсодержащими частицами и наложенными каемками в краевой части зерна, представленные биотитом, ортопироксеном, клинопироксеном, плагиоклазом (проба 46ББ 471, гранит, риодацит-риолитовая формация). CP — обратнорассеянные электроны; в характеристических излучениях: Fe, Cr, Ti, Ca; Si; Al, K, Mg. JEOL-8200, напряжение 10 кВ.

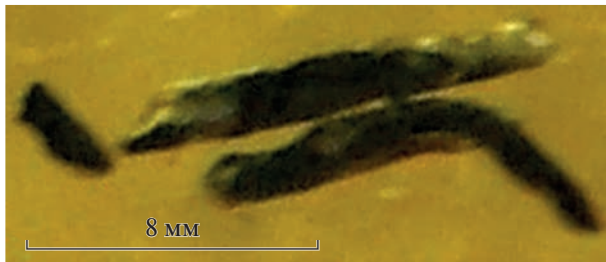


Рис. 6. Выделения самородной меди в шашке микрозонда. Размер обоих выделений 8 мм; маленькое зерно — 1.5 мм (проба П1 1254-1439; гранит-порфир).

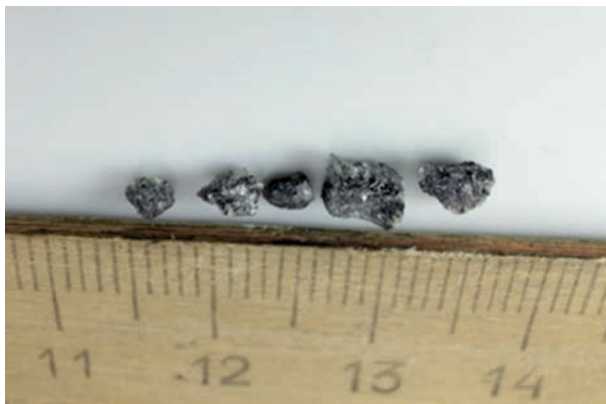


Рис. 7. Общий вид и морфологические формы выделений глобулей. В центре находится овально-округлое обособление из пород кристаллического фундамента, по краям — обособления угловатой формы (из пород риодацит-риолитовой формации), возможно, обломки более крупных глобулей.



Рис. 8. Выделение муассанита ксеноморфной формы в неизменном долерите (проба 691/2 684). Темные участки — тени. В муассаните включений нет.

Встречаются глобули с доминированием указанных силикатных минералов (до 50%), либо сульфидов — пирротин, пирит, халькопирит, галенит (20–40%). Доля аморфных металлов в глобулах незначительна. Характерной чертой глобул и отдельных выделений кристаллических фаз в породах является присутствие графита в виде округлых включений, но с зубчатыми краями зерен. В одном случае EBSD методом в них установлен аморфный углерод. Обычно в глобулах интенсивно проявлена хлоритизация, мусковитизация с почти полным замещением исходных алюмосиликатных и, возможно, аморфных фаз.

Исходя из вышеприведенных данных, муассанит может присутствовать в следующих парагенезисах (ассоциациях):

1. В виде отдельных, обычно ксеноморфных выделений при почти полном отсутствии самородных, интерметаллических, кристаллических и аморфных фаз. В большей степени этот тип развит в измененных и неизмененных породах габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций (рис. 8).

2. Самостоятельных изолированных выделений в ассоциации (парагенезисе) с микросрастаниями, содержащими самородные и интерметаллические, аморфные фазы в породах кристаллического фундамента, риодацит-риолитовой, габбро-долеритовой, дайковой формаций, метасоматитах.

3. В парагенезисе с новообразованными поли- и мономинеральными силикатными и алюмосиликатными фазами в виде округлых (каплевидных), таблитчатых, угловатых, ксеноморфных обособлений в породах риодацит-риолитовой, габбро-долеритовой, дайковой формаций.

4. Неизменный муассанит с обособлениями самородных и интерметаллических фаз в виде реликтов в биотит-амфиболовых, хлорит-талковых и хлоритовых породах с обилием карбонатов. Среди них распространены аномально железистые, глиноземистые, хромистые разности хлорита, талька, амфибола.

Наложенный характер минерализации с муассанитом проявлен в явно более позднем своем развитии по породообразующим минералам и их полифазным выделениям в породах кристаллического фундамента, габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций. Она отмечается как в совершенно свежих (неизмененных) породах габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций, так и в разной (иногда крайне значительной) степени ранее измененных постмагматическими процессами разностях.

Петрогеохимические характеристики пород. На диаграмме Ла Мэтра ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)— SiO_2 составы пород кристаллического фундамента, габбро-долеритовой, риодацит-риолитовой, дайковых формаций, в которых обнаружены самородные и интер-

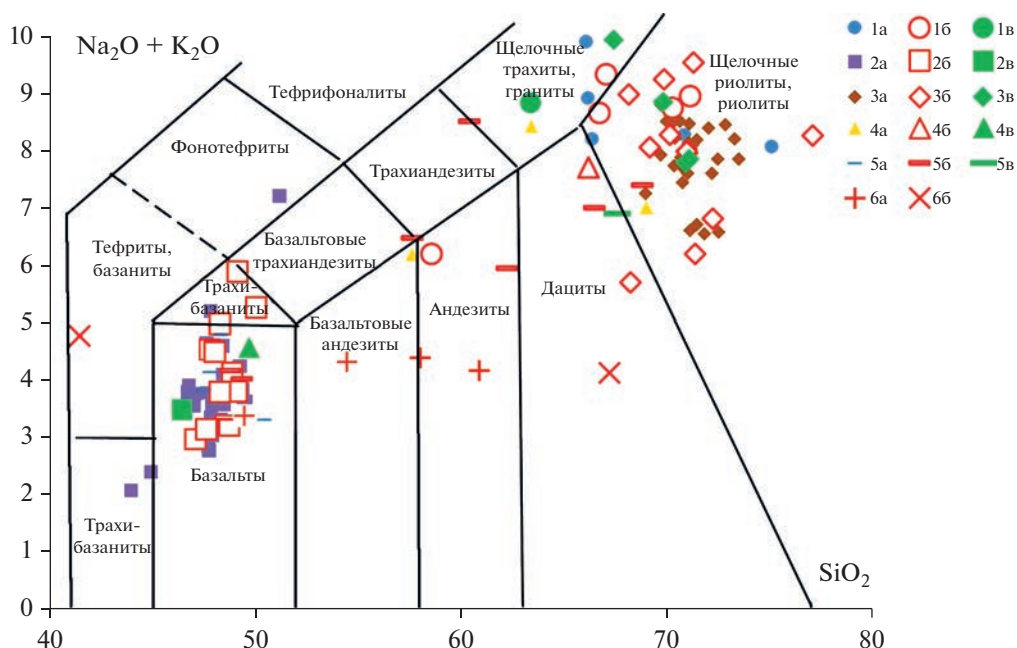


Рис. 9. Диаграмма Ла Мэтра ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)– SiO_2 (мас. %) пород Бобруйского погребенного выступа.

Породы: 1 – фундамента микашевичского и житковичского комплексов, 2 – габбро-долеритовой формации, 3 – риодацит-риолитовой формации, 4 – даек основных и кислых пород, 5 – метасоматиты, 6 – глобулы. Выборки минералов и проанализированных валовых проб: а – наложенные минералы в пробах не установлены; б – породы с самородными, интерметаллическими, аморфными фазами и редкими минералами; в – то же, но с муассанитом.

металлические, аморфные фазы (рис. 9, выб. 1б, 2б, 3б, 4б), а также муассанит (рис. 9, выб. 1в, 2в, 3в, 4в), располагаются в полях, присущих каждому типу основных, средних и кислых магматических пород. Метасоматиты (рис. 9, выб. 5) и глобулы (рис. 9, выб. 6) расположены на диаграмме в полях разных составов, отражая специфику их происхождения. Для состава глобул характерен довольно высокий уровень щелочнометалльности – 4–5%. По своему составу они варьируют от тейфритов до дацитов. Фиксируется слабая отрицательная корреляция между содержаниями SiO_2 и ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (рис. 9, выб. 6а, 6б).

Породы габбро-долеритовой формации имеют невысокие содержания РЗЭ, незначительный наклон линий спектра иногда с небольшой положительной Eu-аномалией, связанной с его накоплением в плагиоклазах. Подобные графики присущи базальтам островных дуг и континентальных рифтов (рис. 10а, выб. 2, 3). Линии спектра РЗЭ для кислых пород кристаллического фундамента и риодацит-риолитовой формации круто наклонены, иногда со значительными отрицательными минимумами Eu (рис. 10а, выб. 4–9). Подобное распределение элементов присуще кислым магматическим породам – посткинematическим палеопротерозойским гранитоидам А-типа (рис. 10а, выб. 3–6).

Спайдердиаграммы пород кристаллического фундамента (рис. 10б, выб. 1), габбро-долерито-

вой (рис. 10б, выб. 2, 3), риодацит-риолитовой формации (рис. 10б, выб. 4–9) имеют симбатный характер линий, что совершенно не присуще магматическим породам разных составов. Это проявляется в наличии минимумов Nb, Ta, P, Ti и максимумов K, Ba, Pb, Nd, Zr. Каждый из графиков имеет слабое подобие со спайдердиаграммами основных, средних и кислых пород, известных в литературе обстановок формирования (рис. 10а, 10б). Обращают на себя внимание высокие содержания Pb, Nd, Zr, Gd в основных и кислых породах всех комплексов БЕК (рис. 10б). По петрогеохимическим параметрам (рис. 10а, 10б) породы габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций формировались во внутриплитных обстановках.

Ассоциации, морфология выделений, включения, вещественные и рентгеноструктурные параметры муассанита. Муассанит наблюдается среди породообразующих минералов как в свежих, так и слабо-, умеренно- и сильноизмененных породах кристаллического фундамента, габбро-долеритовой и риодацит-риолитовой формаций, дайках основных и кислых пород, метасоматитах. Он встречается с одним и тем же кругом соединений и с практически одинаковыми в разных структурно-вещественных комплексах морфологическими формами выделений и составом.

Морфология выделений муассанита. Во всех разновидностях пород муассанит отмечается в виде зерен размером 0.1–0.3 мм, реже до 1.5 мм.

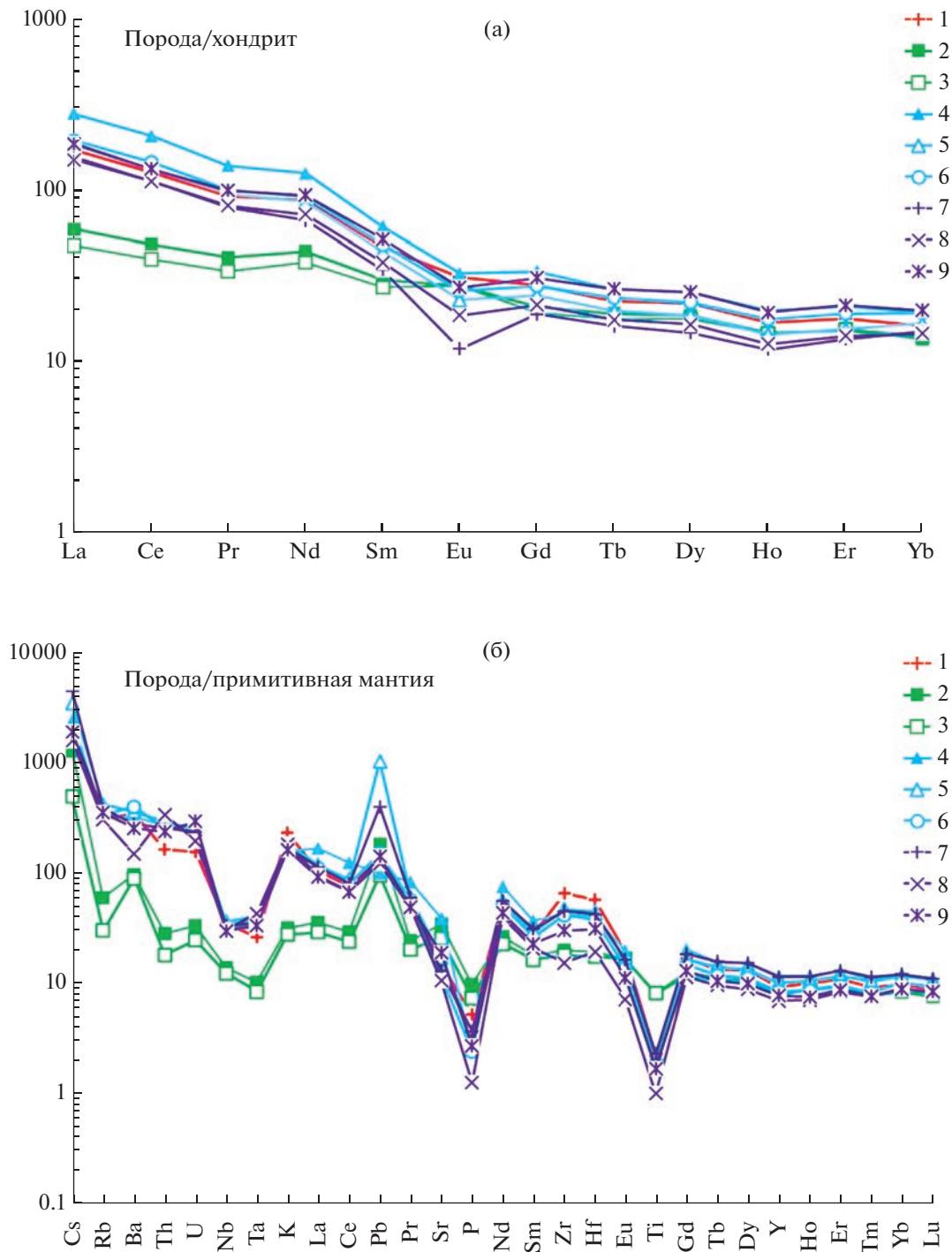


Рис. 10. Спайдердиаграмма пород с муассанитом, самородными и интерметаллическими фазами БПВ: (а) нормировано по хондриту (Baunton, 1982), (б) по примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995). 1 – порода фундамента (житковичский комплекс: граносиенит, проба ЮБ 1605-1713; 2, 3 – породы габбро-долеритовой формации: габбро массивное, проба 691 568.5 (2), долерит, проба 691 686 (3); 4–9 – породы риодацит-риолитовой формации: трахидацит, проба 46ББ 475-476 (4); трахириодацит, проба 46ББ 422-459 (5); трахириодацит, проба 46ББ 495-496 (6); гранит-порфир, проба П1 1012-108 (7); лейкогранит массивный, проба 46ББ 467 (8); лейкогранит порфировидный, проба 46ББ 486-487 (9).

Макроскопически и под стереомикроскопом он всегда идеально прозрачен (чистой воды), имеет изумрудно-зеленый цвет с ярко-, светло- и бледно-голубыми оттенками в разных частях зерен,

обычно без каких-либо включений (см. рис. 8). В шлифах габбро фиксируются удлиненные изометричные, с тригональными сечениями, иногда угловатые, но обычно ксеноморфные (рис. 11) и

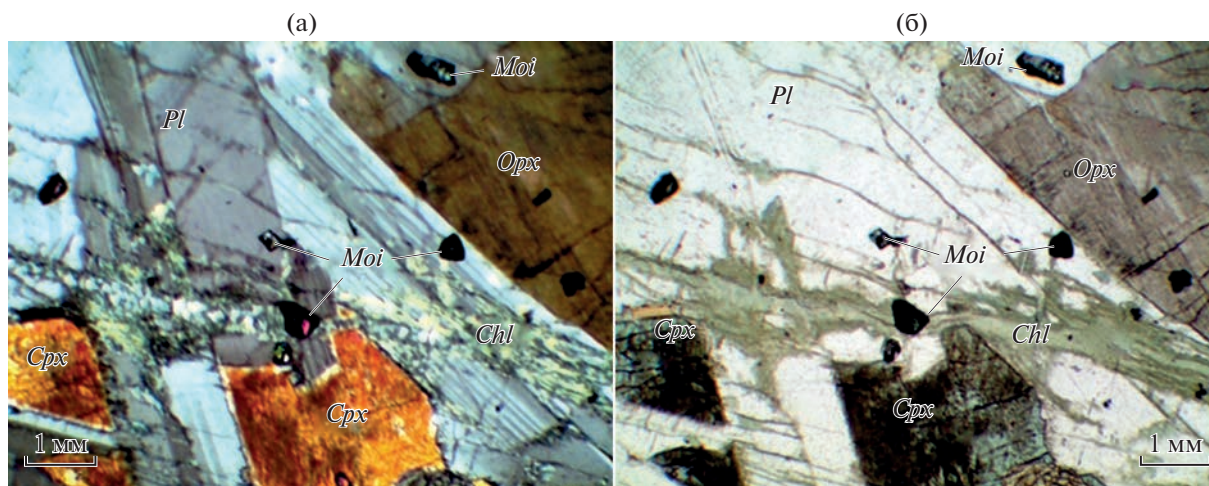


Рис. 11. Муассанит в шлифах габбро (проба 691/2 699) в проходящем свете (а), скрещенные николи (б), увел. $\times 64$. *Moi* – муассанит, *Pl* – плагиоклаз, *Cpx* –клинопироксен, *Opx* – ортопироксен, *Chl* – хлорит.

округлые, интенсивно корродированные по краям выделения в плагиоклазе, орто- и клинопироксене. В шлифах с муассанитом всегда в разных количествах фиксируется хлорит (рис. 11) – по рентгеновским данным, обычно клинохлор.

Минералогические, вещественные, рентгено-структурные характеристики муассанита. Детально изучен муассанит из слабо измененных трахириолитов скв. П1 1254-1259. Отобранная проба является объединенной для интервала пород в 5 м. Минерализация в нем относится к убогой вкрапленности. Муассанит в пробе 691/2 684 (рис. 8) также идеально прозрачен, имеет изумрудно-зеленый цвет. Он присутствует в кварце, калиевом полевом шпате, плагиоклазе; ассоциирует со вторичными серицитом, хлоритом, эпидотом. Вместе с муассанитом в протолочке обнаружены аморфные металлы (Левицкий и др., 2019, 2020), самородные железо и медь (рис. 6), большое количество редких минералов, сульфиды. В отдельных зернах муассанита при большом увеличении в нем видны включения рудных минералов, а также мельчайшие серые и белые обособления. В исследованной пробе преобладают мелкие неправильной формы обломки более крупных кристаллов муассанита. Встречаются зерна муассанита линзовидно-округлой формы с явно корродированными природными ограничениями на краях. Их размеры составляют от 0.001 мкм до 0.2 мм (рис. 12).

Был исследован состав 22 зерен (рис. 12) муассанита на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL-8200 и электронном микроскопе TESCAN LYRA-3. При исследованиях на микрозонде и электронном микроскопе использовались шашки, напыленные как углеродом, так и золотом. Детально изучено 21 выделение муассанита в трех областях шлифа (рис. 12) и одно отдельное зерно из одной пробы трахириолитов.

Идентификация минерала как муассанит была подтверждена EBSD методом для шести проб пород разного состава из трех скважин и рентгеновскими спектрами для 10 проб из разных пород и скважин. Кроме того, муассанит надежно определяется в шлифах (≈ 40).

При исследованиях на микрозонде JEOL-8200, электронном микроскопе TESCAN LYRA-3 одних и тех же областей шашек установлены незначительные вариации составов муассанита в раз-

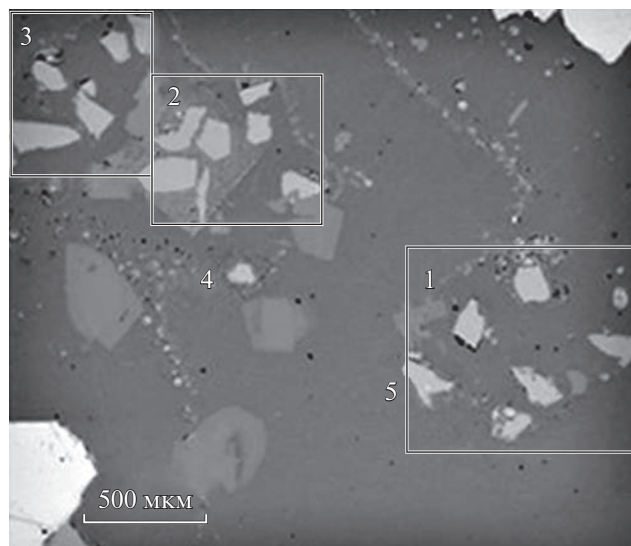


Рис. 12. Распределение зерен муассанита во вторичных электронах (JEOL-8200), проба П1 1254-1259.44. 1, 2, 3 – области нахождения зерен муассанита угловатой формы, как правило, однородного состава. 4 – зерно муассанита, в котором выполнено определение содержаний С и Н вдоль линии (профиль); 5 – зерно муассанита в области 1 с включением синоита, цзифенгита, аваруита.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) муассанита и его политипных модификаций Si_5C_3

Компоненты	1		2		3	4	5	6
	X (28)	δ (28)	X(26)	δ (26)	M-18H	Si_5C_3	X(2)	X(2)
Si	70.67	0.97	70.210	1.251	50	63	27.03	45.68
C	29.66	0.59	29.80	0.60	50	37	72.95	54.28
Сумма	100.32		100		100	100	99.98	99.97
Коэффициенты в кристаллохимических формулах минералов (расчет по катионам)								
Si	1.010	0.015	1.004	0.015	0.599	3.371	—	—
C	0.990	0.015	0.996	0.195	1.401	4.629	—	—
Сумма	2.000		2.000		2.000	8.000		
Рентгеноструктурные характеристики								
Группа Лауэ	8(6/m)		8(6/m)		7(-3m)	10(m-3)	—	—
Пространственная группа	173(P 6 ₃)		173(P 6 ₃)		156(P 3 m1)	198 (P 2 ₁ 3)	—	—
a, Å	3.095		3.095		3.073	4.523	—	—
b, Å	3.095		3.095		3.073	4.523	—	—
c, Å	15.17		15.17		45.234	4.523	—	—
Альфа, °	90		90		90	90	—	—
Бета, °	90		90		90	90	—	—
Гамма, °	120		120		120	90	—	—

Примечание. 1, 2 — муассанит гексагональной модификации (6H); 3 — муассанит тригональной модификации (18H); 4 — Si_5C_3 — аналог синтетической кубической модификации муассанита, 5, 6 — предположительно новые неидентифицированные фазы. Все проанализированы с напылением Au: 1–4 — на электронном микроскопе TESCAN LYRA-3; 5, 6 — на микрозонде JEOL-8200.

ных зернах (%): Si 68.54–70.05 и C 31.0–29.95. В рассчитанных по количеству элементов кристаллохимических формулах муассанита, полученных на обоих приборах, коэффициенты формульных единиц имеют крайне малые вариации их величин с низкими стандартными отклонениями: $\delta\text{Si} = 0.97–1.251$, $\delta\text{C} = 0.59–0.60$ (табл. 3, выб. 1, 2). Во всех анализах муассанита его составы отвечают стехиометрическим формулам.

При работе на электронном микроскопе TESCAN LYRA-3 в семи пробах EBSD методом были подтверждены рентгеноструктурные параметры зерен муассанита. В зернах шести проб отмечена гексагональная политипная модификация (6H), группа Лауэ — 8(6/m), пространственная группа — 173 (P 6₃); параметры элементарной ячейки составляют $a_0 = 3.095\text{Å}$, $b_0 = 3.095\text{Å}$, $c_0 = 15.17\text{Å}$ (табл. 3, выб. 1, 2). Для зерна одной пробы определена тригональная политипная модификация муассанита — 18H (табл. 3, выб. 3). Его кристаллохимическая формула плохо рассчитывается ввиду использования данных приближенного метода анализа, выполненного на электронном микроскопе TESCAN LYRA-3 (табл. 3, выб. 3). При изучении зерен муассанита из других проб EDS и EBSD методами на этом приборе обнаружена неизвестная в природе фаза муассанита Si_5C_3 (C = 37%, Si = 63%) кубической

политипной модификации (табл. 3, выб. 4). По химическому составу и рентгеноструктурным характеристикам это соединение известно как продукт синтеза в условиях высоких температур и давлений (Харенко и др., 1995). К подобным соединениям могут быть отнесены и неидентифицированные фазы с резким доминированием углерода (табл. 3, выб. 5) и примерно при равных соотношениях Si и C (табл. 3, выб. 6). Они имеют стабильные составы, присутствуют в виде зерен по размерам сопоставимых с зернами муассанита.

В отдельном зерне (рис. 13, зерно 4) от одного края до другого изучено соотношение C и Si в муассаните, профиль распределения этих элементов представлен на рис. 13.

Включения в муассаните. Обычно муассанит имеет угловатые, вероятно, обломочные формы зерен. Нами было найдено зерно муассанита, но явно не обломок, размером в поперечнике $\approx 200 \times 400$ мкм (рис. 12, зерно 5). Как и другие зерна он имеет светло-зеленый цвет, является прозрачным, представлен гексагональной (6H) политипной модификацией. В нем сначала на микрозонде (JEOL-8200; аналитик Павлова Л.А.) и позже на электронном микроскопе (TESCAN LYRA-3, аналитик Лукашова М.В.) было изучено включение размером 20 мкм с редчайшими фазами, ко-

торые известны в метеоритах: синоит — $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, цзифенгит — (Fe_5Si_3) и аварит — (Ni_3Fe) .

Синоит — минерал с химической формулой $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, назван по своему составу. Был утвержден как новый минерал в 1964 г. (Andersen et al., 1964). Обнаружен в хондритовом метеорите провинции Сингх (Пакистан), упавшем в 1905 году. Синоит в пакистанском метеорите встречен в виде зерен размером менее 0.2 мм в обрамлении Fe-Ni сплава и энстатита (Andersen et al., 1964; Rubin, 1997). Вторая находка синоита также была в хондритовом метеорите Нойшванштайн (Германия), упавшем в 2002 г. (Bischoff et al., 2005 и др.). В мировой литературе, несмотря на две его находки в мире, отмечается устойчивый интерес к синоиту, обусловленный тем, что он имеет необычный состав, является минералом-индикатором ультравысоких давлений. Рентгеноструктурные характеристики синоита из Бобруйской структуры и хондритового метеорита Пакистана близки — он также относится к ромбической сингонии той же пространственной группы (Idrestedt, Brosset, 1964; Keil, Andersen, 1965). Различие состоит в более высоких значениях параметров элементарной ячейки — a_0 , b_0 , c_0 (табл. 4, выб. 1–4) синоита Бобруйской структуры. Отличие отмечается также в содержании минералообразующих элементов — Si, N, O (табл. 4, выб. 2–6).

Зерно муассанита с включениями синоита, цзифенгита, аварита имеет природную линзовидно-округлую форму с деформированными краями, прозрачное со светло-зеленой окраской. Оно было изучено на микрозонде JEOL-8200 (рис. 14а) и электронном микроскопе TESCAN LYRA-3 (рис. 14б). Исследование включений на обоих приборах позволило выявить детали в различии морфологических форм минералов в одном включении. При исследованиях на микрозонде (JEOL-8200) на фотографиях во вторичных и обратнорассеянных электронах из-за мелкого масштаба внешняя каемка и следы деформаций в краях зерен практически не проявились (рис. 14а). На электронном микроскопе в более крупном масштабе у зерен отмечаются как резкие края, так и размытые, сильно деформированные — отражающие разнообразные преобразования в краевых частях одного зерна (рис. 14б).

Еще большие дефекты и деформации зерен фиксируются на фотографиях при большем увеличении на TESCAN LYRA-3. На них отмечаются как разрозненные деформированные обособления синоита (рис. 15, точка 2), так и цзифенгита (рис. 15, точка 3) в виде обособлений разной размерности с неровными зубчатыми краями в муассаните (рис. 15, точка 1). Идентификация фаз — муассанита, синоита, цзифенгита (рис. 15) выполнялась с использованием энергодисперсионного микроанализатора (EDS метод — локальность 2 мкм) и

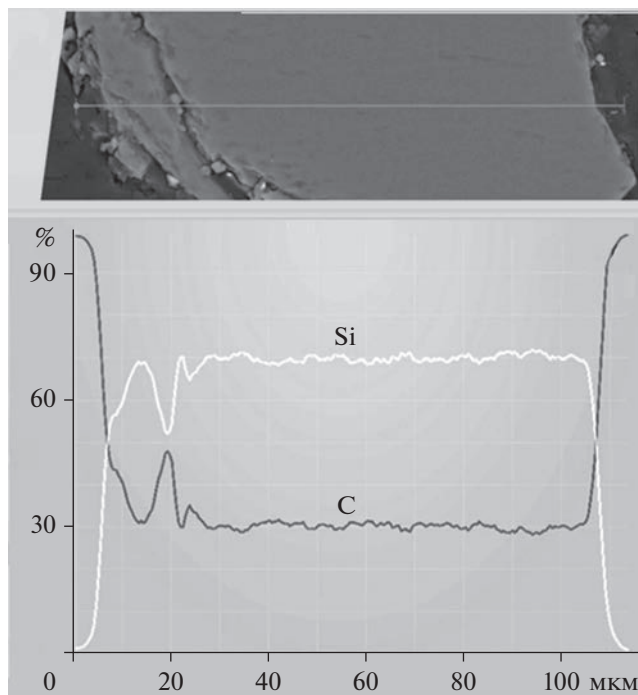


Рис. 13. Профиль распределения С и Si в зерне 4 муассанита (JEOL-8200).

метода дифракции отраженных электронов (EBSD — локальность 120 нм) с анализом картин дифракции. Совокупность EDS + EBSD методов позволила в одной точке определить состав (EDS) и кристаллографические параметры (EBSD) фаз. Дифракционные картины линий Кикучи, являющиеся индивидуальными для каждого соединения при идентификации фаз. По ним было установлено, что включениями в муассаните (рис. 15) являются синоит, цзифенгит и аварит. На рисунке 16а приведены рентгеновский спектр (EDS данные) и картина линий Кикучи (EBSD данные) синоита (рис. 17а).

Состав изученных зерен синоита (Si 44.38–71.06%, N — 16.63–35.78%; O — 11.66–35.78%) в некоторых случаях (табл. 4, выб. 1) полностью отвечает составу синоита пакистанского метеорита (Si — 56.07%, N — 27.96%, O — 15.97). Изученный нами синоит, судя по имеющимся анализам, является минералом переменного состава. На это указывают и варьирующие количества элементов и кристаллохимические формулы минералов, приводимые в справочной литературе (Idrestedt, Brosset, 1964; Keil, Andersen, 1965; Rubin, 1997 и др.). В разных частях включений зерен синоита фиксируются вариации его состава с четким проявлением отрицательной прямой корреляции в соотношениях Si—(N + O) (рис. 18).

В этой же матрице, сложенной муассанитом, встречены отдельные зерна со стабильными составами, включающими Si, O, C, N (табл. 4,

Таблица 4. Химический состав, кристаллохимические и рентгеноструктурные характеристики синоита и его возможных политипных аналогов

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	56.07	40	71.7	71.06	44.964	44.388	36.76	36.02	35.17	43.60	25.991
Fe ²⁺					0.117	0.258	0.096	0.209	0.178		
Ni					0.092		0.075	0.209	0.028	0.021	0.172
O	15.97	20	11.66	12.03	19.043	21.154	17.228	19.094	3.6295	0.2925	0.2736
C							12.589	13.103	44.206	48.05	64.927
N	27.96	40	16.63	16.91	35.784	34.201	33.252	31.572	16.893	8.03	8.7904
Сумма	100	100	99.99	100	100	100.00	100	100.219	100.00	100.00	100.15
Коэффициенты в кристаллохимических формулах минералов (расчет по сумме катионов)											
Si	2.000	1.288	2.856	2.818	1.497	1.478					
O	1.000	1.130	0.815	0.837	1.113	1.237					
N	2.000	2.582	1.328	1.344	2.389	2.284					
Сумма	5.000	5.000	4.999	4.999	4.999	4.999					
Рентгеноструктурные характеристики											
Сингония	ромб.	ромб.	ромб.	ромб.							
Группа Лауэ	mmm	mmm	mmm	mmm							
Пространственная группа	Cmc2 ₁	Cmc2 ₁	Cmc2 ₁	Cmc2 ₁							
a ₀ , Å	8.843	8.8742	8.8742	8.8742							
b ₀ , Å	5.473	5.4894	5.4894	5.4894							
c ₀ , Å	4.835	4.8464	4.8464	4.8464							
Альфа, °		90	90	90							
Бета, °		60	60	60							
Гамма, °		90	90	90							

Примечание. 1–6 – состав синоита: из хондритового метеорита в Пакистане (1), остальные – проанализированные в породах БПВ (2–6); 7–11 – неидентифицированные фазы, в разных количествах содержащие SiNCО: 7 – SiNOC, 8 – SiNO, 9 – CSiN, 10 – CSiN, 11 – CSiN. Анализы выполнены: 2–4 – TESCAN LYRA-3 (г. Санкт-Петербург); 5–11 – JEOL-8200 (г. Иркутск).

выб. 7–10). Также отмечено присутствие фаз устойчивого состава Si, C, N (табл. 4, выб. 11). Все они могут являться природными соединениями, по составу варьирующими между муассанитом и синоитом. Это явно новообразованные минеральные виды, данных о которых пока еще очень мало.

Кроме синоита во включении присутствует ццифенгит (рис. 15, точка 3) и аварит Ni = 75%, Fe = 25%, рис. 15, точка 4). При этом ццифенгит слагает почти 1/3 часть зерна во включении муассанита. Ццифенгит (Yu, 1984; Santamaría-Pérez et al., 2004) и аварит (Skey, 1885; Rodgers, Hey, 1980; Jambor, Burke, 1991) относятся к очень редким минералам. Изученные нами их составы и, соответственно, кристаллохимические формулы (табл. 5, выб. 1, 2) в целом близки к ранее обнаруженным в метеоритах (Yu, 1984; Santamaría-Pérez et al., 2004; Rodgers, Hey, 1980; Jambor, Burke, 1991). Теоретически силицит железа – ццифенгит должен содержать Fe = 75–76.8%, Si = 23.2–25%.

Изученный минерал в сростаниях с аваритом и синоитом содержит (%): Fe 68.881–68.615, Si 24.589–25.284, Ni 5.271–5.294, V 0.708–0.807 (табл. 5, выб. 1, 2). Примечательным является присутствие в ццифенгите существенных количеств никеля – до 5.3%. Рентгеновский спектр ццифенгита приведен на рис. 16б, а дифракционная картина линий Кикучи – на рис. 17б.

Кроме ццифенгита и аварита в образце присутствует фаза крайне малых размеров стабильного состава (4 анализа) с Fe, C, Si, N, O (табл. 5, выб. 4). В ней для минералообразующих элементов характерны крайне низкие величины стандартных отклонений δ (Fe = 0.30, C = 0.14, Si = 0.38, N = 0.88, Ni = 0.04). Фаза является промежуточной между силицидами и карбидами железа и требует дальнейшего изучения.

В БПВ минералы, соответствующие составам ццифенгита и аварита, не единичны. Они встречаются в виде отдельных самостоятельных выделе-

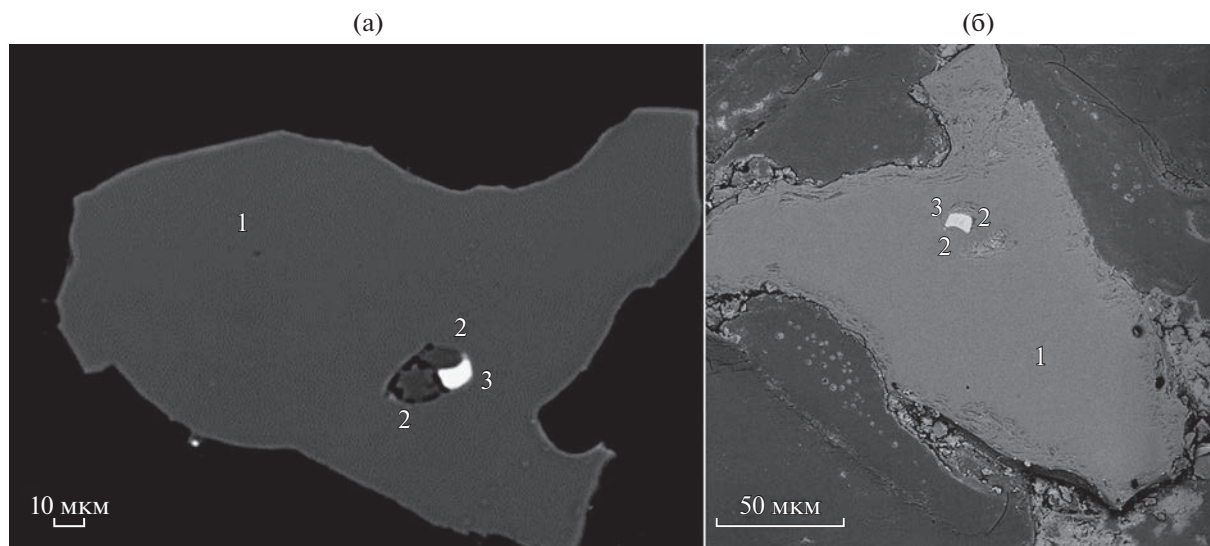


Рис. 14. Вид включений синоита, цзифенгита, аваруита в зерне муассанита в обратнорассеянных электронах: JEOL-8200 (а) и TESCAN LYRA-3 (б). 1 — матрица муассанита, 2 — два зерна синоита, 3 — обособление цзифенгита с невыраженным мелким аваруитом (а) и с мелким (б) аваруитом в центральной части зерна (темно-серое).

ний и сростках с аморфными металлами, аморфным углеродом, карбидом железа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обзор представлений. Муассанит, самородные и интерметаллические фазы редко встречаются в земных условиях, гораздо чаще — на Луне и в метеоритах. Они были описаны в структурах разной генетической природы и возраста (Чернышова, 1989).

Гидротермальные месторождения, магматические породы. Фазы, содержащие единичные зерна на Al, Zn, Cr, Cd, Mn, Co, карбиды и силициды, известны в виде редкой вкрапленности в гидротермальных месторождениях и магматических породах (Новгородова, 1983; Новгородова, 1994 и др.). В природе крупными и наиболее распространенными являются выделения самородных железа и меди. Самородные фазы, как правило, наблюдаются в виде только одного элемента, а их формирование связано с определенным типом магматических пород. Для них характерны крупные промышленные скопления в виде месторождений. В них не найден муассанит.

Мантийные, вулканические и эксплозивные образования. Самородные и интерметаллические соединения присущи алмазоносным кимберлитам и лампроитам. В них встречаются Ag, Cu, Si, Zn, Sn, Al, Au, Fe, Pb, тенит, муассанит, когенит, армолколит, рингвудит (Ковальский, Олейников, 1985; Самородное ..., 1985; Маршинцев, 1994 и др.). На кристаллах алмазов Архангельской и Якутской алмазоносных провинций присутствуют металлические пленки, содержащие самород-

ные металлы и муассанит (Макеев, 2005; Макеев, Криулина, 2012). По-видимому, мантийная природа этих образований предопределяет появление значительного количества самородных и интерметаллических фаз, включая и сам алмаз в виде небольших и ультрамалых размеров. Самородные и интерметаллические фазы известны в базальтах влк. Большой Толбачек и продуктах эксгальций (Главатских, 1990 и др.). В вулканиках Плоского Толбачика вместе с ними обнаружены сферулы с

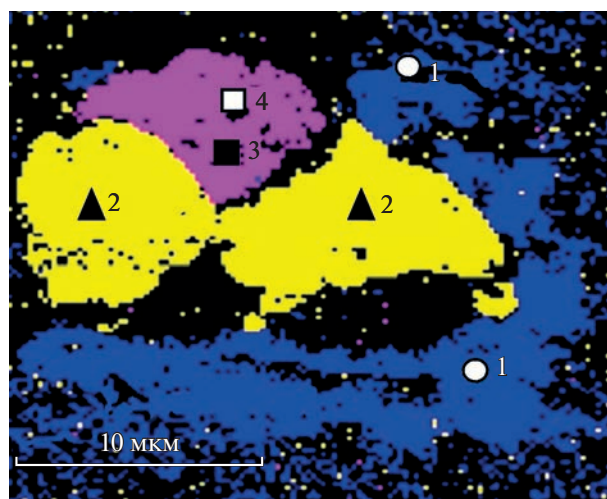


Рис. 15. Фазовая карта и расположение во включении муассанита (1, синий) выделений синоита (2, желтый) и цзифенгита (3, розовый), аваруита (4, мелкие зерна) в обратнорассеянных электронах, TESCAN LYRA-3.

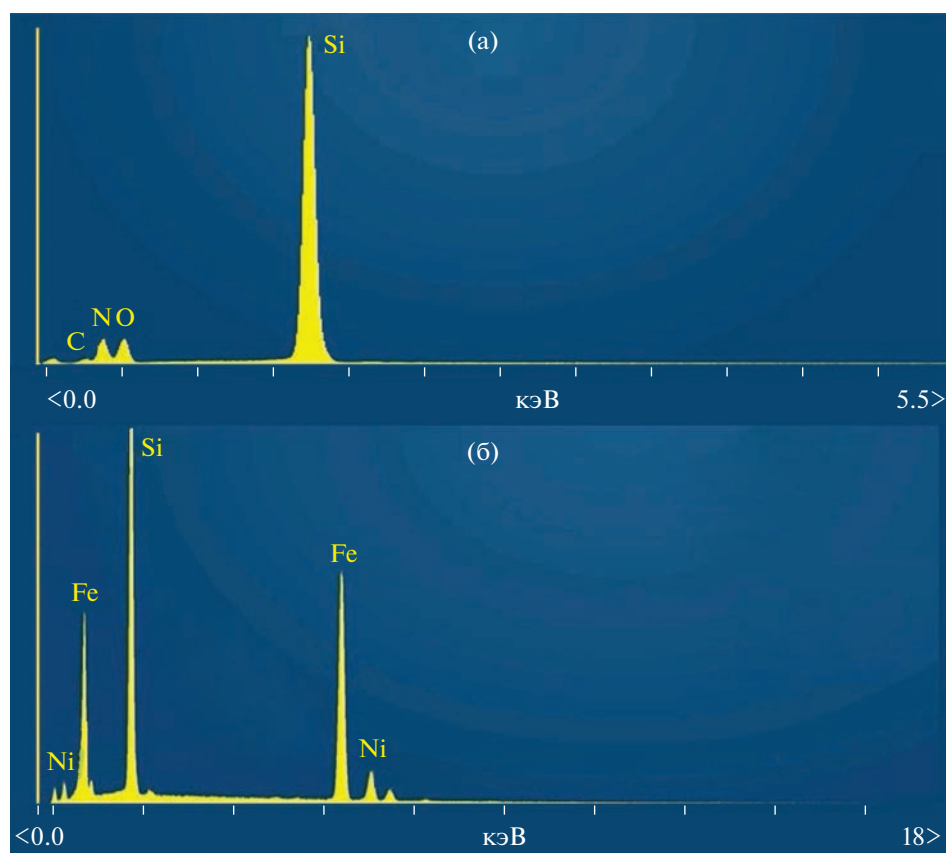


Рис. 16. EDS-спектры синоита (а) (рис. 15, точка 2) и ццифенгита (б) (рис. 15, точка 3).

самородными и интерметаллическими соединениями и с муассанитом (Сандимирова, 2009 и др.).

В связи с мантийными источниками, при становлении взрывных фаз алмазоносных пород Западного Урала (вишеритов) отмечается муассанит с обилием самородных, интерметаллических, аморфных видов. В них кроме муассанита присутствует алмаз, разнообразные шлаковидные и стекловатые частицы (Чайковский, Коротченкова, 2012). В Мраморской зоне Урала формирование схожей минерализации связывается с углеродистым метасоматозом (Азовскова и др., 2002).

Минерализация в метеоритах, на Луне. В метеоритах самородные и интерметаллические виды пользуются широким распространением. В них отмечаются аморфный и поликристаллического углерода, самородные и интерметаллические фазы, карбиды (муассанит), нитриды, оксинитриды, фосфиды, силициды, фосфосилициды (Минералы, 1960; Иванов и др., 2019 и др.). В метеоритах может присутствовать большое количество самородных и интерметаллических фаз. А. Муассан (Moissan, 1905) в железном метеорите Каньон Дьябло (штат Аризона, США) обнаружил минерал, имеющий "... яркий цвет, т.е. чаще более или менее светло-зеленый, иногда изумруд-

но-зеленый ...", который был назван в его честь "муассанитом" (Kunz, 1905). По этому описанию он такой же, как в изученных нами породах. Муассанит известен в тагмитах Попигайского метеоритного кратера, где наблюдался вместе с алмазами, но имеет бледно-голубую и темно-синюю, почти черную окраску, представлен поликристаллической модификацией 6Н (Громилов и др., 2018).

Огромное количество самородных и интерметаллических соединений встречается в реголитах Луны (Лунный ..., 1980; Мохов и др., 2007; Мохов и др., 2015 и др.). В Бобруйском погребенном выступе, как и на Луне, отмечается такое же большое количество минеральных видов. Имеется ряд одинаковых по составу фаз – самородные Nb, Fe, C, но в целом наблюдается иной набор соединений.

Минерализация с муассанитом, подобная наблюдаемой в БПВ. по составу, разнообразию и доминированию ультрамелких фаз описана в черносланцевых формациях и комплексах Карпат, Кубано-Черноморского региона, Днепровско-Донецкой впадины. Здесь присутствуют самородные и интерметаллические фазы в виде "дисперсных самородно-металлических частиц – ДСМЧ" (Лукин, Самойленко, 2015). Установлено (Лукин, 2009; Лукин, Мельничук, 2012; Лукин,

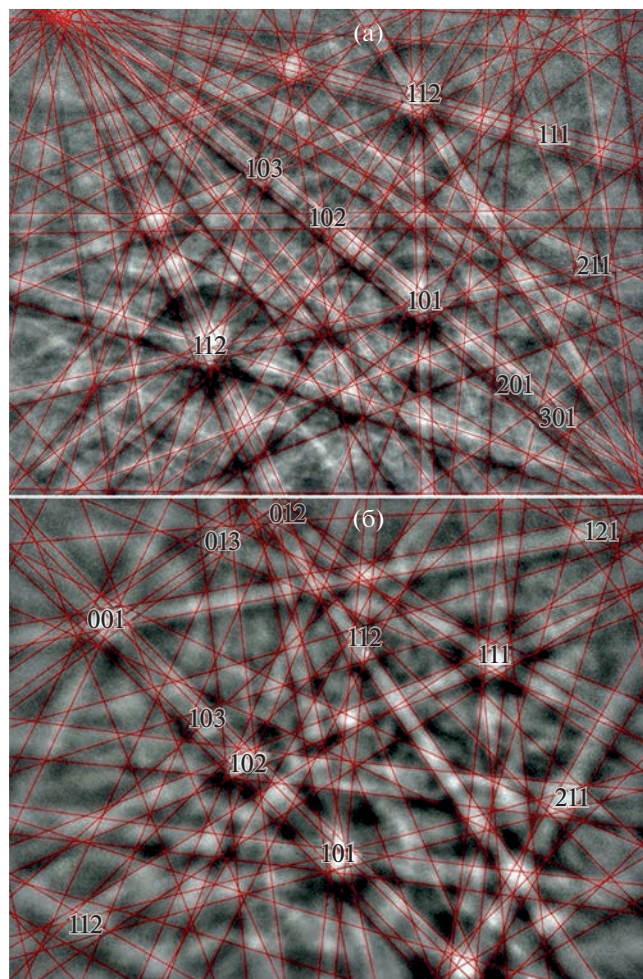


Рис. 17. Дифракционная картина линий Кикучи синонита (а) (рис. 15, точка 2) и цзифенгита (б) (рис. 15, точка 3). Линии Кикучи на графике (б) полностью соответствуют таковым эталонного образца цзифенгита (наблюдается совпадение 12 полос).

Самойленко, 2015 и др.), что их количество, как и в БПВ, в породах крайне малое. Другие соединения могут содержать С, Fe, Al, Ni, Cr, Mo, Ti, Cu, Ti, Zn, Pb, Sn, Sb, As, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Ir, Os в виде самородных, интерметаллических, редких и обычных минеральных видов. Выделения такой же размерности и составов обнаружены и в глубоководных горизонтах газовых, газовой-нефтяных, нефтяных скважин (Лукин, Пиковский, 2004), грязевых вулканах Крыма (Шнюков и др., 2015), на сопредельных с Крымом территориях Кавказа (Шнюков, Лукин, 2011 и др.), в нижневендских базальтах Волыни (Лукин, Мельничук, 2012).

Примечательным является присутствие ультрадисперсных выделений с неправильной, округлой, угловатой формой зерен самородных и интерметаллических фаз в нефти крупнейшего во Вьетнаме месторождения Белый Тигр в Восточно-Ки-

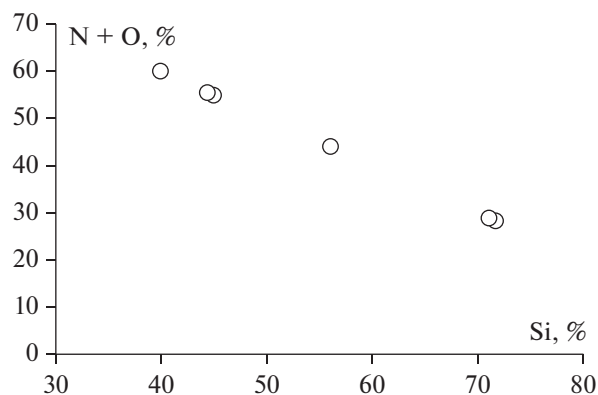


Рис. 18. Корреляция содержаний Si–(N + O) в синоните.

тайском море (Старостенко и др., 2011). В нефти отмечаются карбиды (Лукин, 2009), силициды, самородные Fe, Ni, Cr, Cu, Pb, Zn, Sn, Al, Ti, W, In, сплавы AgCd, CuPbSnZn. Наложенная минерализация с ультрадисперсными частицами в разновозрастных осадочных и магматических комплексах Карпат, Крыма, Кубано-Черноморского региона, Днепровско-Донецкой впадины, нефти Белый Тигр (месторождение, Вьетнам) связывается с воздействием флюидов (Лукин, Пиковский, 2004; Лукин, 2009; Старостенко и др., 2011; Шнюков и др., 2015).

Этот краткий обзор показывает, что самородная и интерметаллическая рассеянная минерализация может встречаться в самых разных обстоятельствах.

Параметры, типизация, природа минерализации в породах Бобруйского кольцевой структуры пока еще далеки от понимания. Прежде всего, отметим основные геологические характеристики формирования минерализации. Мы вынуждены констатировать, что возраст ее остается неизвестным. Она сформировалась позднее всех пород, участвующих в строении БКС, в том числе после постмагматических их преобразований. Учитывая возрастные характеристики пород БКС, отрыв минерализации от времени формирования кольцевой структуры, связываемой с импактным событием, составил не менее 200 млн лет. Кроме того, проявления минерализации были обнаружены на достаточно большом удалении от БКС. Ранее нами была зафиксирована приуроченность ассоциаций с муассанитом, самородными и интерметаллическими фазами (Солодилова и др., 2012, 2015; Левицкий и др., 2018) к описанной в литературе импактной Бобруйской кольцевой структуре (Беляшов, 2002). Однако приведенные характеристики однозначно свидетельствуют, что последняя не могла определять образование изученной уникальной минерализации. Это не исключает того, что в регионе имело место еще одно импактное явление, которое не

Таблица 5. Химический состав, рентгеноструктурные и кристаллохимические характеристики интерметаллических соединений

Компоненты	1	2	3	4	
				X(4)	δ(4)
Si	24.589	25.284		16.41	0.38
Fe	68.881	68.615	25	49.88	0.30
Cr				0.396	0
V	0.708	0.807		0.548	0.03
Ni	5.271	5.294	75	3.77	0.04
O				1.30	0.26
C				23.99	0.14
N				3.96	0.88
Сумма	100	100	100	99.99	
Коэффициенты в кристаллохимических формулах минералов (расчет по сумме катионов)					
Si	3.166	3.222			
Fe	4.459	4.398	1.038		
Ni	0.325	0.322	2.962		
V	0.050	0.056			
Сумма	8	8	4		
Рентгеноструктурные характеристики минералов					
Сингония			Кубическая		
Группа Лауэ			11(m-3m)		
Пространственная группа			221(Pm-3m)		
a, Å			3.45		
b, Å			3.45		
c, Å			3.45		
Альфа, °			90		
Бета, °			90		
Гамма, °			90		

Примечание. 1, 2 – ццифенгит, 3 – аваруит, 4 – неидентифицированная фаза, промежуточная по составу между силицидами и карбидами железа.

оставило столь выразительных структурных следов, как БКС, но оно могло стать причиной образования рассеянной самородной минерализации.

***P-T* параметры.** Обнаруженные в БПВ самородные и интерметаллические минеральные виды, карбиды и нитриды железа, ниобия, молибдена, титана, согласно справочным данным (Лидин и др., 2008 и др.), кристаллизуются в интервале температур 1600–3900°C. Судя по присутствию синоита в муассаните, давление могло составлять 28–64 ГПа (Sekine et al., 2006). В БПВ найден китит – тетрагональная разновидность кварца, устойчивого в ультравысокобарических условиях (Hill et al., 2013). В целом формирование наложенных ассоциаций в БПВ может быть оценено в интервале температур 1600–3900°C, давлений – 28–64 ГПа. Резко доминирует муассанит гексагональной поллитипной модификацией (6H), которая характер-

на для кимберлитовых и лампроитовых месторождений алмаза (Shiryaev et al., 2011), а также встречается в импактитах Попигайской астроблемы (Масайтис и др., 1998).

Возможная природа минерализации. *P-T* параметры кристаллизации синоита, самородных минеральных видов, карбидов, нитридов в БПВ соответствуют условиям образования метеоритных фаз и проявления ударного метаморфизма в импактных структурах, прежде всего Попигайской (Масайтис и др., 1998). Общим для обеих структур является присутствие муассанита (хотя разных окрасок), аморфного углерода и других аморфных фаз, микродеформаций в минералах, зон брекчирования.

В то же время среди пород БПВ пока не обнаружено импактитов, т.е. образованных при ударном столкновении и последующем переплавлении ассо-

ВЫВОДЫ

циаций мишени (Фельдман, 1999; Петрографический ..., 2016). Это тектиты, псевдотахилиты, зювиты, тагамиты (Масайтис и др., 1998; Вишневский, 1994). В БПВ не выявлены и фазовые переходы графита в алмаз, присущие Попигайской астроблеме. В породах БПВ не отмечено катаклаза породообразующих минералов, что типично для пород мишени при импактных явлениях. В БПВ также не известны породы, которые можно было бы по структурно-текстурным особенностям и минеральному составу отнести к метеоритам. Не отмечается свойственных для импактитов геохимических аномалий в виде повышенных содержаний платиноидов, прежде всего Ir. Однако в них и в метеоритах распространены одинаковые по составу, но различающиеся по морфологии зерен и размерам самородные (Fe, C) и интерметаллические фазы, муассанит, синоит, аварунит, ццифенгита, железистый фассаит, омфациит, жадеит и др.

Отмеченные выше различия между минерализацией в БПВ и собственно метеоритными и импактными образованиями отражают, с одной стороны, их сходство между собой, обусловленное присутствием одинаковых фаз. С другой — имеются существенные различия по их количеству и разнообразию составов и морфологических форм выделения. Главным отличием минерализации БПВ от классических метеоритных и импактных образований является ее становление не в приповерхностных, а в более глубинных условиях — в палеопротерозойских комплексах ВЕК. К тому же нет данных о присутствии самого кратера, не говоря уже о его местонахождении.

Сознавая существенные различия между импактными образованиями и тем, что отмечается в породах БПВ, мы, тем не менее, пока отдаем предпочтение импактной природе формирования изученной нами уникальной минерализации. Импактный механизм позволяет объяснить появление в породах аморфных металлов редчайших ультравысокобарических фаз, их крайне неравномерное распределение в рассеянном состоянии в разных породах БПВ.

Несмотря на то, что изученная нами минерализация вызывает много вопросов в части ее интерпретации, она, тем не менее, существует и, несомненно, является уникальной как по набору минеральных фаз, так и по геологической обстановке ее распространения. Поэтому мы предлагаем выделить ее как бобруйскитовая минералогическая ассоциация. По своим ультрадисперсным размерам и составам к бобруйскитам могут быть отнесены наблюдаемые в Карпатах, Кубано-Черноморском регионе, Днепровско-Донецкой впадине, Крыму дисперсные самородно-металлические частицы (Лукин, Самойленко, 2015), занимающие близкое геологическое положение.

Выполнено систематическое изучение муассанита и включений в нем из пород Бобруйского погребенного выступа. Муассанит представлен гексагональной политипной модификацией 6Н. В нем обнаружены включения, присущие метеоритам редчайших минералов — синоита, аварунита, ццифенгита. Судя по присутствующим минералам, минералообразование проходило при $P = 28\text{--}64$ ГПа и $T = 1600\text{--}3900^\circ\text{C}$.

Муассанит, ассоциирующие с ним самородные, интерметаллические минеральные виды, аморфные металлы, с разнообразными морфологическими формами и размерами выделений, новообразованные в широком интервале P - T параметров соединения присутствуют в трех разновозрастных структурно-вещественных комплексах ВЕК. Этот факт, как и открытие аморфных металлов, в природе установлен впервые.

Обосновано выделение типа минерализации в виде рассеянной вкрапленности с муассанитом, широким кругом редких фаз. Мы предлагаем обозначить как бобруйскиты. Площадь их распространения в БПВ может составлять 8750 км². Это крупнейшее сосредоточение самородных и интерметаллических фаз, редчайших минералов, аморфных металлов.

С учетом широкого развития импактных структур в пределах БПВ (Беляшов, 1998, 2002), мы в качестве рабочей версии допускаем, что формирование рассмотренной в статье уникальной минерализации могло быть связано с импактным событием.

Благодарности. Выражаем глубочайшую признательность и благодарность за участие и помощь на разных этапах исследования БКС В.В. Солодиловой, Н.С. Завадич, А.В. Беляшову. Авторы благодарны рецензентам, чьи замечания способствовали текстовому улучшению.

Источники финансирования. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН, при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00351а и в рамках выполнения Государственного задания по Проекту IX.129.1.3. (№ 0350-2016-0029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азовскова О.Б., Малюгин А.А., Сустанов С.Т. Самородные металлы и интерметаллиды Мраморской зоны, их генезис и возможная прогнозная оценка // Вест. УрО ВМО. Екатеринбург. 2002. № 1. С. 7–12.
- Аксаментова Н.В. Магматизм и палеогеодинамика раннепротерозойского Осницко-Микашевичского вулканоплутонического пояса. Минск: ИГН НАН Беларуси, 2002. 176 с.
- Беляшов А.В. Тектоника кумулятивных структур // Литосфера. 1998. № 9. С. 87–97.

- Беляшов А.В. Строение Бобруйской кольцевой структуры с точки зрения тектоники куммулятивно-ударных структур // “Вопросы теории и практики геологической интерпретации гравитационных, магнитных и электрических полей”. 29 сессия Международного семинара им. Д.Г. Успенского. Екатеринбург, 2002. С. 35–42.
- Вишневский С.А. Зювитовые мегабрекчии — новый тип отложений взрывного облака в Попигайской астроблеме. Общая характеристика. Новосибирск: Препринт ИМиП СО РАН, 1994. 66 с.
- Геология Беларуси // Под ред. А.С. Махнач, Р.Г. Гарецкого, А.В. Матвеева и др. Минск: ИГН НАН Беларуси, 2001. 815 с.
- Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита // Под ред. Э.В. Соботевича. Киев: Изд-во Наукова Думка, 1989. 144 с.
- Главатских С.Ф. Самородные металлы и интерметаллические соединения в продуктах эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 2. С. 433–437.
- Громилов С.А., Афанасьев В.П., Похиленко Н.П. Муассаниты Попигайской астроблемы // Докл. АН СССР. 2018. Т. 481. № 6. С. 643–645.
- Иванов А.В., Ярошевский А.А., Иванова М.А. Минералы метеоритов — новый каталог // Геохимия. 2019. Т. 64. № 8. С. 869–932.
- Ковальский В.В., Олейников О.Б. Самородные металлы и природные полиминеральные сплавы меди, цинка, свинца, олова и сурьмы в породах кимберлитовой трубки “Ленинград” // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 203–208.
- Лаврентьев М.А. Кумулятивный заряд и принцип его работы // Успехи математических наук. 1957. Т. 12. Вып. 47. № 76. С. 41–56.
- Левицкий И.В., Левицкий В.И. Самородные и интерметаллические соединения, аморфные металлы в породах Бобруйского погребенного выступа Восточно-Европейского кратона // Материалы XI Всероссийской молодежной научной конференции “Минералы: строение, свойства, методы исследования”. Екатеринбург: ИГиГ РАН, 2020. С. 160–162.
- Левицкий В.И., Солодилова В.В., Завадич Н.С. и др. Самородные и интерметаллические соединения — индикаторы флюидного режима и генетической природы Бобруйской структуры (Республика Беларусь) // Флюидный режим эндогенных процессов континентальной литосферы. Материалы Всероссийского совещания. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2015. С. 99–101.
- Левицкий В.И., Солодилова В.В., Завадич Н.С. и др. Генетическая природа минерализации с самородными и интерметаллическими соединениями в Бобруйской кольцевой структуре (Республика Беларусь) // Докл. АН. 2018. Т. 481. № 2. С. 174–178.
- Левицкий В.И., Павлова Л.А., Левицкий И.В., Лукашова М.В. Аморфные вещества в ассоциациях с самородными и интерметаллическими соединениями в Бобруйском выступе Восточно-Европейского кратона // Материалы XIV Международной научно-практической конференции “Новые идеи в науках о Земле”. Развитие новых идей и тенденций в науках о Земле: минерагения, минералогия и геммология, петрология и геохимия. М.: Изд-во РГГУ, 2019. Т. 2. С. 297–300.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Справочник по общей и неорганической химии: справочное издание. Химические свойства неорганических вещества. М.: КолосС, 2008. 690 с.
- Лукин А.Е. Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов — трассеры суперглубинных флюидов // Геофизический журн. 2009. Т. 31. № 2. С. 61–92.
- Лукин А.Е., Мельничук В.Г. О природных сплавах в меденосных нижневендских базальтах Волини // Доповіді НАН України. 2012. № 1. Р. 107–116.
- Лукин А.Е., Пиковский Ю.И. О роли глубинных и сверхглубинных флюидов в нефтегазообразовании // Геологический журн. 2004. № 3. С. 34–45.
- Лукин А.Е. Самойленко И.И. О дисперсных самородно-металлических частицах в черносланцевых формациях эвксинского типа мегаловушках природного газа // Докл. НАН Украины. 2015. № 5. С. 103–110.
- Лунный грунт из Моря Кризисов. М.: Наука, 1980. 360 с.
- Макеев А.Б. Нанопленки и примазки на поверхности бразильских алмазов (кимберлитовое поле Жуина, Бразилия) // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 301–336.
- Макеев А.Б., Криулина Г.Ю. Металлические пленки на поверхности и в объеме кристаллов алмаза Архангельской и Якутской алмазоносных провинций // ЗРМО. 2012. № 1. С. 101–114.
- Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И. и др. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 178 с.
- Маршинцев В.К. Самородное минералообразование в кимберлитах // Геология и геофизика. 1994. Т. 35. № 12. С. 114–122.
- Махнач А.С., Доминиковский Г.Г., Пасюкевич В.И. Кварцевые порфиры кристаллического фундамента Беларуси // Докл. АН БССР. 1975. Т. XIX. № 9. С. 826–828.
- Мелош Г. Образование ударных кратеров: Геологический процесс. М.: Мир, 1994. 336 с.
- Минералы. М.: Изд-во: АН СССР, 1960. Т. 1. С. 17–125.
- Мохов А.В., Горностаева Т.А., Карташов П.М. и др. Нанокристаллы самородных железа и титана в импактных стеклах лунного реголита // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 4. С. 441–445.
- Мохов А.В., Карташов П.М., Богатилов О.А. Новые данные по минералогии Луны (Луна под микроскопом) // Под. ред. Н.С. Бортникова. М.: Наука, 2007. 128 с.
- Найденков И.В., Аксаментова Н.В., Архипова А.А., Пан А.М. Стратиграфическая схема архея—нижнего протерозоя Беларуси (кристаллический фундамент) // Літасфера. 2005. № 1. С. 15–26.
- Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.
- Новгородова М.И. Кристаллохимия самородных металлов и природных интерметаллических соединений. Итоги науки и техники. Серия кристаллохимия. Изд-во: ВИНТИ, 1994. Т. 29. 150 с.
- Сандимирова Е.И. Микросферулы как индикаторы флюидных (флюидно-магматических) процессов областей современного вулканизма // Вулканизм и гео-

динамика. IV Всероссийский симпозиум по вулканологии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский, 2009. Т. 2. С. 806–809.

Солодилова В.В., Завадич Н.С., Левицкий В.И., Павлова Л.А. Минералого-геохимические особенности риодацит-риолитовой формации Бобруйской кольцевой структуры // Литосфера. 2012. Т. 36. № 1. С. 113–122.

Солодилова В.В., Завадич Н.С., Левицкий В.И. и др. Минералого-геохимические особенности габбро-долеритовой формации Бобруйской кольцевой структуры // Литосфера. 2015. Т. 43. № 2. С. 46–59.

Старостенко В.И., Лукин А.Е., Цветкова Т.А. и др. Об участии суперглубинных флюидов в нефтидогенезе (по данным изучения уникального нефтяного месторождения Белый Тигр) // Геофизический журн. 2011. Т. 33. № 4. С. 3–32.

Чайковский И.И., Коротченков О.В. Эксплозивные минеральные фазы алмазоносных вишеритов Западного Урала // Литосфера. 2011. Т. 35. № 2. С. 125–140.

Чернышова Л.В. Муассанит // Типоморфизм минералов. М.: Недра, 1989. С. 284–290.

Шнюков Е.Ф., Лукин А.Е. О самородных элементах в различных геотектонических зонах и сопредельных регионах // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2011. Т. 38. № 2. С. 5–30.

Шнюков Е.Ф., Деяк М.А., Иванченко В.В. и др. Наложенная минерализация грязевых вулканов Керченского полуострова // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2015. Т. 42. № 4. С. 5–18.

Andersen C.A., Keil K., Mason B. Silicon oxynitride: a meteoric mineral // Science. 1964. V. 146. P. 256–257.

Bischoff A.I., Thorsten G., Jordinga T. et al. First refinement of the sinoite structure of a natural crystal from the Neuschwanstein (EL6) Meteorite // Naturforsch. V. 37. № 11. <https://doi.org/10.1002/chin.200611005>

Boynton W.V. Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies // Ed. P. Hendersone. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 63–114.

Hill T. R., Konishi H., Xu H. Natural occurrence of keatite precipitates in UHP clinopyroxene from the Kokchetav Massif: a TEM investigation // Amer. Mineral. 2013. V. 98. P. 187–196.

Idrestedt I., Brosset C. Structure of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ // Acta Chem. Scand. 1964. V. 18. P. 1879–1886.

Jambor J.L., Burke E.A. New mineral names // Amer. Mineral. 1991. V. 76. P. 2020–2026.

Keil K., Andersen C.A. Occurrences of sinoite, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, in meteorites // Nature. 1965. V. 203. P. 745.

Kunz G.F. Moissanite, a natural silicon carbide // Amer. J. Sci. 1905. V. 19. P. 396–397.

McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chemical Geol. 1995. V. 120. P. 223–253.

Moissan H. Étude du silicure de carbone de la météorite de Cañon Diablo // Les Comptes Rendus de l'Académie des Sci. 1905. V. 140. P. 405–406.

Sekine T., He H., Kobayashi T., Shibata K. Sinoite ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) shocked at pressures of 28 to 64 GPa // Amer. Mineral. 2006. V. 91. P. 463–466.

Shiryaev A.A., Griffin W.L., Stoyanov E. Moissanite (SiC) from kimberlites. Polytypes, trace elements, inclusions and speculations on origin // Lithos. 2011. V. 122. 4. P. 152–164.

Skey W. On a new mineral (awaruite) from Barn Bay // Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute. 1885. V. 18. P. 401–402.

Rodgers K.A., Hey M.H. On the type locality and other occurrences of awaruite (FeNi_3) in Westland, New Zealand // Mineral. Mag. 1980. V. 43. P. 647–650.

Rubin A.E. Sinoite ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$): Crystallization from EL chondrite impact melts // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 1001–1006.

Yu Z. Two new minerals gupeite and xifengite in cosmic dusts from Yanshan // Acta Petrol. Mineral. Analytica. 1984. V. 3. P. 231–238.

Moissanite in Rocks of the Bobruisk Ledge of the Belarusian Crystalline Massif of the East European Craton

V. I. Levitsky¹, I. V. Levitsky¹, L. A. Pavlova¹, and M. V. Lukashova²

¹A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

²ООО ТЕСКАН, Saint-Petersburg, Russia

A large range of minerals, native, intermetallic, amorphous compounds containing K, Na, Fe, Mn, Ca, Ba, Sr, Cu, Pb, Co, Ni, Sn, Zn, Al, Ce, Nd, La, Pr, Sm, Y, Yb, Nb, Hf, W, Mo, Zr, Cr, V, Ag, Ti, Si, has been found in the Bobruisk buried ledge of the Belarusian crystalline massif in the western part of the East European craton. As, P, Bi, O, H, F, Cl, S, Se, C, B, N F. Among them there is moissanite. It forms xenomorphic and subidiomorphic separations up to 1.5 mm in size and is represented by a hexagonal polytype modification 6H. Inclusions inherent in meteorites were found in one of its grains – sinoite ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), xifengite (Si_5Fe_3) and awaruite (Ni_3Fe). Moissanite, the native, intermetallic, amorphous compounds associated with it, are developed in the form of scattered, poor, multi-grained inclusions in the rocks of three structural-material complexes of the centuries. This indicates the superimposed nature of mineralization. The whole set of crystalline and amorphous secretions observed with moissanite is proposed to be designated as Bobruiskites. Mineral formation, with a high degree of probability, is due to the impact interaction of the meteoroid with rocks of the East European craton.

Keywords: Bobruisk structure, moissanite, sinoite, native, mantle, bobruiskite