

ISSN 0869-5903

Том 33, Номер 3

Май – Июнь 2025



ПЕТРОЛОГИЯ



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



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 33, номер 3, 2025

Архейский блок в ядре палеопротерозойского Лапландско-Кольского орогена (Фенноскандинавский щит) <i>А. В. Самсонов, К. Г. Ерофеева, О. А. Максимов, А. В. Степанова, Ю. О. Ларионова</i>	3
Геологическое строение, состав и условия формирования пород архейского гранулит-чарнокит-чарноэнтербитового комплекса Поньгома-Наволока, Северная Карелия <i>В. М. Козловский, Е. Б. Курдюков, М. В. Стрельников, В. В. Травин, Т. Ф. Зингер, М. А. Голунова, И. С. Волков, С. А. Ушакова, В. И. Таскаев, А. И. Якушев</i>	23
Особенности состава летучих компонентов при кристаллизации минералов оливинитов и оливин-монтчеллитовых пород Крестовской щелочно-ультраосновной карбонатитовой интрузии, Полярная Сибирь (по газовым хромато-масс-спектрометрическим данным) <i>Л. И. Панина, Е. Ю. Рокосова, А. Т. Исакова, А. А. Томиленко, Т. А. Бульбак</i>	61
О связи сульфидных включений в оливине вулкана Толбачик и флюидов из мафических кумулатов под Ключевской группой вулканов <i>А. Г. Симакин</i>	75
Экспериментальное изучение растворимости фенакита в алюмосиликатных расплавах в связи с проблемой образования Ве-месторождений <i>Н. И. Сук, Б. Б. Дамдинов, А. Р. Котельников, Л. Б. Дамдинова, В. Б. Хубанов, Н. С. Бортников</i>	93

Contents

Vol. 33, No 3, 2025

Archean Block in the Core of the Paleoproterozoic Lapland-Kola Orogen: New Data on Composition and Age of Rocks from Poriya Guba Islands <i>A. V. Samsonov, K. G. Erofeeva, O. A. Maksimov, A. V. Stepanova, and Yu. O. Larionova</i>	3
Archean Pon'goma-Navolok Granulite-Charnockite-Enderbite Complex, Northern Karelia: Geological Structure, Composition, and Parameters of Formation <i>V. M. Kozlovskii, E. B. Kurdyukov, M. V. Strel'nikov, V. V. Travin, T. F. Zinger, M. A. Golunova, I. S. Volkov, S. A. Ushakova, V. I. Taskaev, and A. I. Yakushev</i>	23
Volatile Contents during the Formation of Olivinite and Olivine-Monticellite Rocks of the Krestovskaya Alkaline-Ultrabasic Carbonatite Intrusion, Polar Siberia: Pyrolysis-Free Gas Chromatography-Mass Spectrometry Data <i>L. I. Panina, E. Yu. Rokosova, A. T. Isakova, A. A. Tomilenko, and T. A. Bul'bak</i>	61
On the Connection between Sulfide Inclusions in Olivine from Tolbachik Volcano and Fluids from Mafic Cumulates beneath the Klyuchevskoy Group Volcanoes <i>A. G. Simakin</i>	75
Experimental Study of Phenakite Solubility in Aluminosilicate Melts: Implication for the Genesis of Be-deposits <i>N. I. Suk, B. B. Damdinov, A. R. Kotelnikov, L. B. Damdinova, V. B. Khubanov and N. S. Bortnikov</i>	93

УДК 550.4:552.111 (551.248.1)

АРХЕЙСКИЙ БЛОК В ЯДРЕ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОГО ЛАПЛАНДСКО-КОЛЬСКОГО ОРОГЕНА (ФЕННОСКАНДИНАВСКИЙ ЩИТ)¹

© 2025 г. А. В. Самсонов^{1, 2, *}, К. Г. Ерофеева^{1, 2}, О. А. Максимов²,
А. В. Степанова², Ю. О. Ларионова^{1, 2}

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

²Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

*e-mail: samsonovigem@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2024 г.

После доработки 29.12.2024 г.

Принята к публикации 10.01.2025 г.

Для расшифровки состава и истории формирования ядра палеопротерозойского Лапландско-Кольского орогена (ЛКО) проведено петрологическое и геохронологическое (U-Th-Pb (LA-ICP-MS) метод по циркону) изучение породных комплексов Порьегубского тектонического меланжа, обнаженных на двух соседних островах, Озерчанка и Паленый. На о-ве Озерчанка преобладают тоналит-грандьеит-гранодиоритовые (ТТГ) (*Grt*)-*Cpx*-*Orx* гнейсы, которые содержат многочисленные тела мафических гранулитов и прорваны син- и посттектоническими гранитоидами. ТТГ-гнейсы имеют архейский возраст (>2.6 млрд лет, $T_{Nd}(DM) = 2.9–3.0$ млрд лет). Деплетированность тяжелых РЗЭ в гнейсах указывает на образование их родоначальных расплавов в равновесии с гранатсодержащим реститом. Тела мафических гранулитов широко варьируют по геохимическим характеристикам и, возможно, представляют фрагменты палеопротерозойских мафических интрузивов и даек. Минеральные парагенезисы гнейсов фиксируют процессы метаморфизма гранулитовой ($T = 780–820^{\circ}C$ и $P = 8.6–9.4$ кбар) и более поздней амфиболитовой ($T = 640–650^{\circ}C$ и $P = 6.7–7.3$ кбар) фации с возрастом около 1.9 млрд лет. На о-ве Паленый доминирующие полосчатые *Grt*-*Cpx*-*Orx* гнейсы варьируют по составу от андезибазальтов до риолитов. Вулканогенные протолиты этих пород имеют островодужные геохимические характеристики, палеопротерозойский возраст 1958 ± 6 млн лет и ювенильные источники расплавов ($\epsilon_{Nd}(1960) = +1.7 \div +3.1$; $T_{Nd}(DM) = 2.2–2.3$ млрд лет). Породы подверглись гранулитовому метаморфизму с возрастом около 1.9 млрд лет. Присутствие архейского блока в Порьегубском тектоническом меланже, сложенном палеопротерозойскими островодужными комплексами в ядре ЛКО, может быть объяснено в рамках двух моделей. Этот архейский блок может представлять либо самостоятельный фрагмент архейской литосферы, который был обособлен при расколе континентальной коры и открытии Лапландско-Кольского океана, а впоследствии был совмещен с субдукционными палеопротерозойскими комплексами в ходе коллизионной орогении, либо край архейского континента, вскрытый в эрозионном окне палеопротерозойского тектонического покрова.

Ключевые слова: Лапландско-Кольский ороген, тектонический меланж, Порья губа, гранулиты

DOI: 10.31857/S0869590325030013 **EDN:** TTSDHP

ВВЕДЕНИЕ

Расшифровка состава и условий образования орогенных поясов является одним из основных направлений исследований геологической эволюции Земли (Cawood et al., 2009; François et al., 2022).

Эти пояса, сформированные при коллизии континентальных блоков в ходе закрытия океанических бассейнов, содержат в себе структурно-вещественные комплексы разных этапов суперконтинентального цикла, включая раскол, субдукцию, коллизию и постколлизийное растяжение (Cawood et al., 2018). Несмотря на общие особенности строения и состава, каждый ороген обладает своей спецификой и расширяет знания о корообразующих

¹Дополнительные материалы размещены в электронном виде по doi статьи.

процессах. Раннедокембрийские орогены сложны для реконструкций из-за влияния более поздних геологических процессов: они подверглись тектонической фрагментации, частично захоронены под осадочным чехлом и в значительной степени уничтожены эрозией. Одной из таких структур является палеопротерозойский Лапландско-Кольский ороген (ЛКО) Восточной Фенноскандии, палеотектонические реконструкции которого проводятся последние 30 лет, но остаются предметом дискуссий (например, Bridgwater et al., 1992; Daly et al., 2006; Lahtinen, Nuhma, 2019).

ЛКО располагается на Фенноскандинавском щите между Карельским и Мурманским кратонами и является фрагментом более крупной тектонической структуры, которая на северо-западе ограничена норвежскими каледонидами, а на юго-востоке перекрыта осадочным чехлом Восточно-Европейской платформы (Bogdanova et al., 2016). Ядро ЛКО состоит из двух частей: северо-западной в Лапландии и юго-восточной на юге Кольского полуострова (рис. 1а). Эти части ЛКО имеют близкое строение и состав породных комплексов и рассматриваются всеми исследователями как разобщенные фрагменты некогда единой структуры. Ядро ЛКО состоит из ювенильных палеопротерозойских вулканогенно-осадочных и plutonic комплексов, которые метаморфизованы в условиях от амфиболитовой до высокотемпературной и высокобарической гранулитовой фации. Лежащее крыло ЛКО сложено архейскими комплексами Беломорской провинции, которые являются краевой частью Карельского кратона, переработанной в условиях высокобарического метаморфизма вплоть до эклогитовой фации (например, Скублов и др., 2010; Balagansky et al., 2024). Всяческое крыло ЛКО, Кольская провинция, подверглось меньшей метаморфической переработке во время лапландско-кольского орогенеза (Daly et al., 2006). Общей особенностью разных частей ЛКО является интенсивная структурно-тектоническая переработка пород и широкое развитие пологих надвигов, которые связывают с коллизионной стадией эволюции орогена (Балаганский, Глебовицкий, 2005; Daly et al., 2006; Lahtinen, Nuhma, 2019). Наиболее интенсивная переработка с тектоническим перемешиванием разных по составу и возрасту пород устанавливается в зонах сочленения палеопротерозойских комплексов ядра орогена со смежными архейскими континентальными блоками, которые выделяются как зоны тектонического меланжа (Daly et al., 2006). В фанерозойских орогенах такие зоны привлекают внимание исследователей как области разгрузки погружающихся плит и используются для выявления неоднородностей в строении и составе океанической коры (Safonova, Santosh, 2014). Информативность такого

подхода была показана при изучении нескольких раннедокембрийских орогенов (Kusky et al., 2013). В настоящей статье представлены результаты изучения состава и возраста протолитов пород палеопротерозойского Порьегубского тектонического меланжа, расположенного в юго-восточной части ЛКО.

РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОЛОГИЯ И ГЕОХРОНОЛОГИЯ

Порьегубский тектонический меланж выделяется между Колвицким и Умбинским блоками в юго-восточной части ЛКО (рис. 1б).

В Колвицком блоке представлены гранулиты и амфиболиты основного и среднего состава, метагаббро-анортозиты, метагаббро-нориты и гранито-гнейсы. Эти породы слагают несколько пологопадающих на северо-восток тектонических пластин, подстилающих Умбинский тектонический покров (Балаганский, Глебовицкий, 2005; Глебовицкий и др., 2006; Азимов, Бушмин, 2009). U-Pb изотопные возрасты циркона из гранито-гнейсов (2700 ± 50 млн лет, Тугаринов, Бибилова, 1980; 2799 ± 7 млн лет, Кориковский и др., 2014), габбро-анортозитов (2450 ± 10 млн лет, Митрофанов и др., 1993; 2462 ± 7 млн лет, Frisch et al., 1995), диоритов (2436 ± 6 млн лет, Каулина, Богданова, 2000) и гранодиоритов (2358 ± 7 млн лет, Кориковский и др., 2014) фиксируют доколлизийные этапы формирования пород Колвицкого блока. Согласно Sm-Nd изотопным данным, породы Колвицкого блока имеют архейскую коровую предысторию ($T_{Nd}(DM)$ от 2700 до 3100 млн лет, Балаганский и др., 1998). Метаморфизм, изученный по реакционным каймам в интрузивных мафических породах, отвечал условиям гранулитовой фации ($T = 946\text{--}752^\circ\text{C}$, $P = 9.3\text{--}10.9$ кбар) и снижался до амфиболитовой фации ($T = 673^\circ\text{C}$, $P = 6.8$ кбар) на ретроградном этапе (Глебовицкий и др., 1997; Fonarev, Konilov, 2005). U-Pb изотопные возрасты циркона, титанита и рутила из гранулитов и амфиболитов из разных частей Колвицкого блока составляют около 1.9 млрд лет и фиксируют эпизод метаморфической переработки протолитов пород в ходе коллизионного и постколлизионного этапов тектонической эволюции региона (Каулина, 2009; Кориковский и др., 2014). Все рассмотренные выше данные показывают, что Колвицкий блок представляет часть смежной Беломорской провинции, в которой помимо метабазальтов и средних метавулканитов раннего палеопротерозоя (Глебовицкий и др., 1978; Балаганский и др., 1998) и архейских гнейсов и гранитоидов широко представлены разнообразные по составу мафические интрузивы раннего и среднего палеопротерозоя (Stepanova et al., 2022).

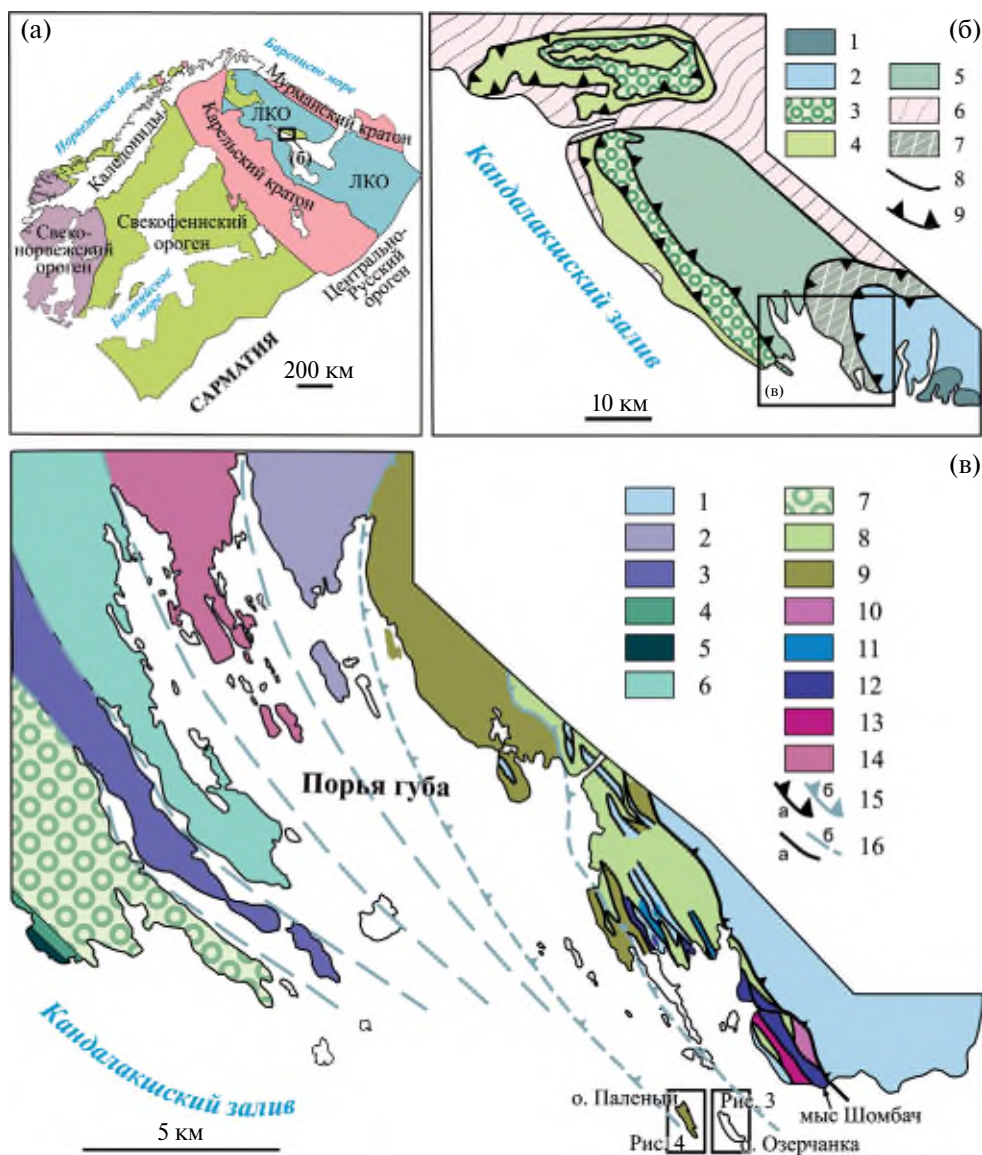


Рис. 1. Геологическая позиция объектов исследований.

(а) Тектоническое районирование Фенноскандинавского щита (Bogdanova et al., 2016). ЛКО – Лапландско-Кольский ороген.

(б) Схема геологического строения Кандалакша-Колвицы-Умбинского сегмента ЛКО (Балаганский, 2002). Умбинский блок: 1 – эндербиты и чарнокиты умбинского гранитоидного комплекса, 1.91–1.94 млрд лет; 2 – глиноземистые гнейсы с силлиманитами и кислые гранулиты, 1.94–2.1 млрд лет; Колвицкий блок: 3 – габбро-анортозиты, 2.45–2.46 млрд лет; 4 – амфиболиты кандалакшской толщи, 2.47 млрд лет; 5 – основные и средние гранулиты; 6 – гранитогнейсы, 2.7 млрд лет; 7 – гранулитовый меланж Порьей губы; 8 – разломы; 9 – надвиги.

(в) Схематическая геологическая карта района Порьей губы (Балаганский, 2002). 1 – метаосадочные породы Умбинского блока, 1.94–2.10 млрд лет; 2–7 – Колвицкий вулcano-плутонический комплекс: 2 – основные гранулиты с прослоями кальцифиров; 3 – основные гранулиты; 4 – гранат-амфиболовые ортогнейсы среднего состава кандалакшской толщи, 2.47 млрд лет; 5 – гранатовые амфиболиты кандалакшской толщи, 2.47 млрд лет; 6 – основные гранулиты; 7 – габбро-анортозиты Колвицкого массива, 2.45–2.46 млрд лет; 8–13 – гранулиты зоны меланжа: 8 – полосчатые лейкократовые и мезократовые основные гранулиты, 9 – меланократовые основные гранулиты, 10 – гранатсодержащие гранулиты, 11 – чередование основных и средних (колвицких) гранулитов по чарнокитам и эндербитам умбинского комплекса, 12 – чередование глиноземистых гнейсов, кислых гранулитов и меланократовых основных гранулитов, 13 – лейкократовые средние гранулиты (предположительно сильно рассланцованные чарнокиты и эндербиты умбинского комплекса) с прослоями основных (колвицких) гранулитов; 14 – неоархейские мигматизированные гранитогнейсы (основные и средние гранулиты), дайки базитов (основные гранулиты); 15 – главные надвиги установленные (а) и предполагаемые (б); 16 – надвиги установленные (а) и предполагаемые (б).

Умбинский блок сложен глиноземистыми гнейсами и кислыми гранулитам, которые в разной степени мигматизированы и прорваны интрузиями эндебитов и чарнокитов (Балаганский и др., 1998; Glebovitsky et al., 2001; Глебовицкий и др., 2009). Протолитами гнейсов и гранулитов служили вулканогенно-осадочные породы, для которых преобладающим источником являлись породы с возрастом 1960–1980 млн лет, слагающие Терский блок, подстилающий Умбинский блок (Daly et al., 2006). Гнейсы и гранулиты имеют ювенильный изотопный состав неодима ($T_{Nd}(DM)$) от 2100 до 2400 млн лет, Балаганский и др., 1998; Bridgwater et al., 2001) и рассматриваются как продукты разрушения палеопротерозойских островных дуг или активных окраин (Daly et al., 2006). Возраст интрузивов кислого и среднего состава составляет от 1.91 до 1.94 млрд лет (Кислицын, 2001; Glebovitsky et al., 2001). Процессы метаморфизма пород Умбинского блока (с пиком метаморфизма $T = 800^\circ\text{C}$, $P = 9$ кбар (Глебовицкий и др., 2009)) протекали в более умеренных условиях по сравнению с породами Колвицкого блока. Оценки возраста метаморфизма, по результатам U-Pb изотопного датирования циркона и других минералов, варьируют от 1.91 до 1.85 млрд лет (Glebovitsky et al., 2001; Каулина, 2009; Глебовицкий и др., 2009).

Зона меланжа между Колвицким и Умбинским блоками выделяется в восточной части Порьей губы и наиболее детально изучена на о-ве Паленый и мысе Шомбач (рис. 1б, 1в) (Балаганский и др., 1998; Балаганский, Глебовицкий, 2005). Строение зоны определяется чередованием глиноземистых гнейсов и мафических гранулитов, которые сопоставляются по составу с породами смежных Колвицкого и Умбинского блоков и слагают прослой и линзы мощностью от нескольких сантиметров до десятков метров. На о-ве Паленый гнейсы дацитового состава имеют возраст 1963 ± 17 млн лет (U-Pb, циркон), который рассматривается как возраст вулканического протолита этих пород (Бушмин и др., 2009). U-Pb изотопные данные по детритовому циркону из метаосадочных глиноземистых гнейсов демонстрируют более широкий интервал палеопротерозойских возрастов от 1.95 до 2.20 млрд лет, указывая на возможное поступление циркона из нескольких разновозрастных источников (Каулина, Богданова, 2000; Bridgwater et al., 2001). Модельные возрасты гнейсов $T_{Nd}(DM) = 2.1\text{--}2.3$ млрд лет указывают на ювенильный палеопротерозойский возраст источника материала протолитов пород о-ва Паленый с минимальным вкладом архейской коры (Bridgwater et al., 2001; Лебедева и др., 2010). Напротив, на мысе Шомбач Sm-Nd модельные возрасты глиноземистых гнейсов составляют 2.4–2.5 млрд лет, фиксируя вклад архейского корового материала (Балаганский и др., 1998). Параметры метаморфических

и метасоматических изменений глиноземистых гнейсов указывают на несколько этапов их преобразования (первый этап: $T \sim 860^\circ\text{C}$ и $P \sim 9$ кбар; второй этап: $T \sim 810^\circ\text{C}$ и $P \sim 7$ кбар (Глебовицкий и др., 2006)). На о-ве Паленый (первый этап: $T = 820\text{--}900^\circ\text{C}$ и $P = 5.4\text{--}6$ кбар; второй этап: $T = 765\text{--}782^\circ\text{C}$ и $P = 8.6\text{--}9.5$ кбар; метасоматический, сопряженный со вторым этапом метаморфизма: $T = 836\text{--}925^\circ\text{C}$ и $P = 9.2\text{--}11$ кбар (Лебедева и др., 2012)) и мысе Шомбач (первый этап: $T = 890\text{--}900^\circ\text{C}$, $P = 9.5\text{--}10$ кбар; второй этап: $T = 670\text{--}800^\circ\text{C}$, $P = 6.5\text{--}8$ кбар (Азимов, Бушмин, 2009)) P - T условия метаморфизма близки и заметно отличаются в большую сторону по сравнению с параметрами переработки смежных блоков. По результатам изучения разных изотопных систем в разных минералах возраст метаморфических преобразований оценивается в интервале 1.91–1.87 млрд лет (Кислицын, 2001; Каулина, 2009; Лебедева и др., 2012).

Мы выявили в составе зоны меланжа ранее неизвестный блок архейской коры, расположенный между о-вом Паленый и мысом Шомбач и вскрытый на о-ве Озерчанка. Данные о строении, составе и возрасте пород этого блока и его возможная тектоническая позиция в структуре ЛКО обсуждаются в настоящей статье.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основной объем исследований был выполнен на о-ве Озерчанка, который полностью “выпал” из рассмотрения во всех опубликованных работах, проведенных в пределах Порьегубского тектонического меланжа. Кроме того, мы провели дополнительное геохимическое и изотопное изучение пород, слагающих о. Паленый, исследования которых были ранее сфокусированы на их метаморфических и метасоматических преобразованиях.

Изучение петрографических особенностей пород и определение состава минералов проводились методами оптической микроскопии и на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA LMS с приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа Ultim Max 65 с интегрированным программным обеспечением AZtecLive Automated (Oxford Instruments) в Центре коллективного пользования Института физики Земли РАН (ЦКП ИФЗ РАН, Москва). Анализ проводился в полированных шлифах, напыленных углеродом (толщина напыления 20 нм) при ускоряющем напряжении 20 кВ и постоянном токе электронного пучка 15 ± 0.05 нА. Рабочее расстояние — 15 мм, время накопления спектра — 60 с. При обработке спектров рентгеновского излучения проводилась оптимизация по спектрам простых соединений и стандартизация по набору эталонов породообразующих минералов. Ошибки измерений

составили для концентраций свыше 10 мас. % — до 2 отн. %; 5–10 мас. % — до 5 отн. %; от 1 до 5 мас. % — до 10 отн. %. Химические составы минералов из пород приведены в Supplementary² 1, ESM_1.

Термобарометрические расчеты выполнены методом TWEEQU в программном комплексе TWQ (Berman, 1991) с использованием согласованной базы данных (Berman, 1988) и дополнительных программ для расчета TWQ_Comb и TWQ_View (Доливо-Добровольский, 2006а, 2006б).

Содержание петрогенных элементов определялось на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия PW-2400 (Philips Analytical B.V.) в Центре коллективного пользования (ЦКП) “ИГЕМ-Аналитика” Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН, Москва). Анализ проводился в стекловатых дисках, полученных при сплавлении 0.3 г порошка пробы с 3 г тетрабората лития. Потери при прокаливании определялись гравиметрическим методом. Точность анализа составляла 1–5 отн. % для элементов с концентрациями выше 0.5 мас. % и до 12 отн. % для элементов с концентрацией ниже 0.5 мас. %. Концентрации рассеянных и редкоземельных элементов в породах измерены методом ICP-MS (Agilent 7900) с разложением проб в автоклавах в ЦКП Карельского научного центра РАН (КарНЦ РАН, Петрозаводск). Методика пробоподготовки детально описана в работе (Светов и др., 2023). Содержания петрогенных, редких и редкоземельных элементов в породах приведены в Supplementary 2, ESM_2.

Выделение монофракций циркона из изученных пород проводилось по стандартной методике с использованием тяжелых жидкостей и магнитной сепарации с последующей ручной доочисткой в ЦКП “ИГЕМ-Аналитика”. Зерна циркона были вмонтированы в эпоксидную шашку, которая полировалась примерно до половины толщины зерен. Внутреннее строение циркона было изучено с использованием сканирующего электронного

микроскопа TESCAN MIRA LMS, оборудованного приставкой для катодолюминесценции, в ЦКП ИФЗ РАН.

U-Th-Pb изотопное датирование циркона методом LA-ICP-MS проводилось в Геологическом институте РАН (ГИН РАН, Москва) с использованием системы наносекундной лазерной абляции NWR-213 (Electro Scientific Ind.), совмещенной с магнито-секторным ICP масс-спектрометром высокого разрешения Element2 (Thermo Scientific Inc.). Операционные параметры настроек оборудования и методика датирования приведены в работе (Erofeeva et al., 2024). Калибровка производилась с использованием стандарта циркона GJ-1. Для контроля качества данных использовались стандарты циркона 91500 и Plešovice. В ходе исследований для циркона 91500 средневзвешенное значение возраста по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ составило 1065 ± 8 млн лет (2σ , СКВО = 1.3, вероятность = 0.11, $n = 42$), для стандартного циркона Plešovice средневзвешенное значение возраста 336 ± 2 млн лет (2σ , СКВО = 0.61, вероятность = 0.98, $n = 45$) по отношению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с данными, полученными U-Pb (CA ID-TIMS) методом (Horstwood et al., 2016). Для графической иллюстрации полученных результатов использовалась программа IsoplotR (Vermeesch, 2018). При построении гистограмм и кривых распределения относительной плотности вероятности возрастов принимались во внимание возрастные оценки, не превышающие пороговые критерии дискордантности $|D| > 2\%$. Катодолюминесцентные (CL) изображения зерен циркона с точками U-Th-Pb изотопного датирования и результаты U-Th-Pb изотопных исследований приведены в Supplementary 3, ESM_3 и Supplementary 4, ESM_4 соответственно.

Изотопные Nd-Sr исследования валовых проб выполнены в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН. Химическая подготовка образцов для масс-спектрометрических измерений проведена по опубликованной методике (Ларионова и др., 2007). Измерения изотопных отношений проводились на масс-спектрометре Sector 54 (Micromass, Англия) в мультидинамическом режиме с использованием трехленточного источника ионов (Thirlwall, 1991). Эффекты масс-фракционирования были скорректированы с помощью экспоненциального закона, путем нормирования на $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ и $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. В начале аналитической сессии было измерено 100 нг Nd-стандарта LaJolla и 90 нг Sr-стандарта SRM-987. В ходе аналитической сессии измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составило в среднем $0.710238 \pm \pm 16$ (2σ , $n = 9$), а $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511840 \pm 19$ (2σ , $n = 10$). Полученные результаты хорошо согласуются с их принятыми значениями (Thirlwall, 1991). Для контроля качества, в аналитической сессии

²Дополнительные материалы к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены в:

Supplementary 1, ESM_1.xlsx — Представительные анализы (SEM) составов минералов из изученных пород о. Озерчанка;

Supplementary 2, ESM_2.xlsx — Химический состав гранулитов о. Озерчанка и о. Паленый;

Supplementary 3, ESM_3.pdf — Катодолюминесцентные изображения зерен циркона из гранулитов о. Озерчанка и о. Паленый;

Supplementary 4, ESM_4.xlsx — Результаты U-Th-Pb датирования циркона (LA-ICP-MS) из гранулитов о. Озерчанка и о. Паленый.

вместе с измерением неизвестных образцов проводилось измерение Nd-Sr изотопных отношений в стандартном образце базальта USGS BHVO-2. Для этого стандарта изотопные отношения, составившие для $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 0.512960 ± 18 (0.003%), для $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.703469 ± 19 (0.0026%), хорошо согласуются с принятыми значениями (0.512979 ± 14 и 0.703478 ± 34 , соответственно). Для расчета $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ в породах использовались современные значения в однородном хондритовом резервуаре (CHUR) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1967$ (Jacobsen, Wasserburg, 1984). Модельные возрасты Nd ($T_{\text{Nd}}(\text{DM})$) были рассчитаны по модели (Goldstein, Jacobsen, 1988), в соответствии с которой изотопный состав Nd деплетированной мантии эволюционировал линейно с 4.56 млрд лет назад, и на сегодняшний день имеет значение $\epsilon_{\text{Nd}}(0) + 10$ ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513151$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.21365$). Для расчета первоначального $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ изотопного отношения была использована принятая константа распада $^{87}\text{Rb} = 1.3972 \times 10^{-11}$ год $^{-1}$ (Villa et al., 2015).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Геология и петрография

На о-ве Озерчанка преобладают мелкозернистые гнейсы, гнейсовидность которых полого падает в северо-восточном направлении (рис. 2а). Гнейсы содержат многочисленные будины, линзы и прослои гранулитов основного состава, реже метаультрамафитов, мощностью до нескольких метров (рис. 2б, 2в). Пластовые тела огнейсованных гранитов мощностью 2–3 м, представленные в разных частях острова, залегают согласно с общей гнейсовидностью вмещающих гнейсов, но местами имеют секущие соотношения с метабазитами (рис. 2г). Сжатые изоклинальные складки с пологим залеганием шарниров повсеместно фиксируются в гнейсах и метабазитах. Недеформированные жилы гранитных пегматитов пересекают все более ранние породы и являются самыми поздними посттектоническими проявлениями магматизма на о-ве Озерчанка.

Лейкократовые (*Grt*)-*Cpx*-*Opx* гнейсы имеют гнейсовидную текстуру с прослоями меланократовых минералов (рис. 2д). В исследованных породах минеральная ассоциация *Opx*-*Cpx*-*Bt*-*Hbl*-*Pl*-*Qz* является наиболее распространенной, реже в породах присутствует *Kfs* (до 5%). Рудные минералы представлены *Mag*, акцессорные — *Ap* и *Zrn*. В участках гнейсов, претерпевших ретроградные изменения, отмечается появление поздней генерации амфибола на контакте с клинопироксеном, замещение ортопироксена хлоритом и кальцитом, серитизация плагиоклаза.

Мафические гранулиты, отобранные из разных тел, существенно различаются по текстурно-структурным характеристикам и количественным соотношениям минералов. Маломощные (до 0.5 м) дайкообразные тела метабазитов имеют мелкозернистую структуру и преимущественно сложены *Pl*-*Opx*-*Cpx*-*Hbl* минеральной ассоциацией (рис. 2е). В более крупных прослоях и линзах среднезернистых пород мощностью более 0.5 м преобладает *Pl*-*Bt*-*Opx*-*Cpx*-*Hbl* минеральная ассоциация с содержанием темноцветных минералов 35–70%, среди которых редко встречается гранат (рис. 2ж). Реже в породах встречаются *Qz* и *Kfs* (~5%). Рудные минералы представлены *Mag* и *Ilm*, акцессорные — *Ap* и *Zrn*. Соотношения минералов указывают на несколько генераций ортопироксена: крупные зерна (0.5–1 мм), каймы обрастания вокруг клинопироксена и радиально расходящиеся от граната червеобразные агрегаты (симплектиты). Содержание Al_2O_3 в ортопироксенах составляет 1–5 мас. % (см. Supplementary 1, ESM_1). В клинопироксене встречаются тонкие ламели ортопироксена, а на внешней границе зерен клинопироксена часто наблюдается их обрастание зернами ортопироксена. Амфиболы, представленные магнезиальной роговой обманкой, гастингситом и паргаситом, обнаружены в виде сростаний с пироксенами. Зерна граната незональны и в некоторых случаях содержат включения *Bt*, *Cpx*, *Opx*, *Pl* и *Qz*, среднее содержание пироба — 30%, альмандина — 50%,grossуляра — 15%, спессартина и андрадита — 5%. Плагиоклаз представлен андезином, лабрадором и битовнитом в виде отдельных зерен, а также в *Opx*-*Pl* сростаниях, где зональность выражена последовательным снижением анортитового компонента к краевой части симплектитов. Помимо мафических гранулитов, есть и ультрамафические разновидности, в которых резко увеличено содержание *Opx* и резко снижено содержание *Pl*, по сравнению с мафическими гранулитами.

Остров Паленый сложен мелкозернистыми полосчатыми гранатсодержащими клинопироксен-ортопироксеновыми гнейсами, ортопироксеновыми и двупироксеновыми породами основного и среднего состава, часть из которых претерпела интенсивную метасоматическую переработку (рис. 3а–3г) (Лебедева и др., 2012; Лебедева, 2015; Бушмин и др., 2020). Преобразования наиболее широко проявлены в линзовидных телах окварцованных *Grt*-*Opx*-*Sil* пород.

Гнейсовидная текстура гнейсов (мощность полос от 0.01 до 10 м) определяется вариациями их окраски от светло-серой до темно-серой (рис. 3б–3г). Простирание гнейсовидности 30°–40°, падение в северо-восточных румбах (рис. 3а). Хорошо распознаваемые и выдержанные по простиранию слои мощностью до нескольких метров, сложенные биотит-амфибол-плагиоклазовыми породами

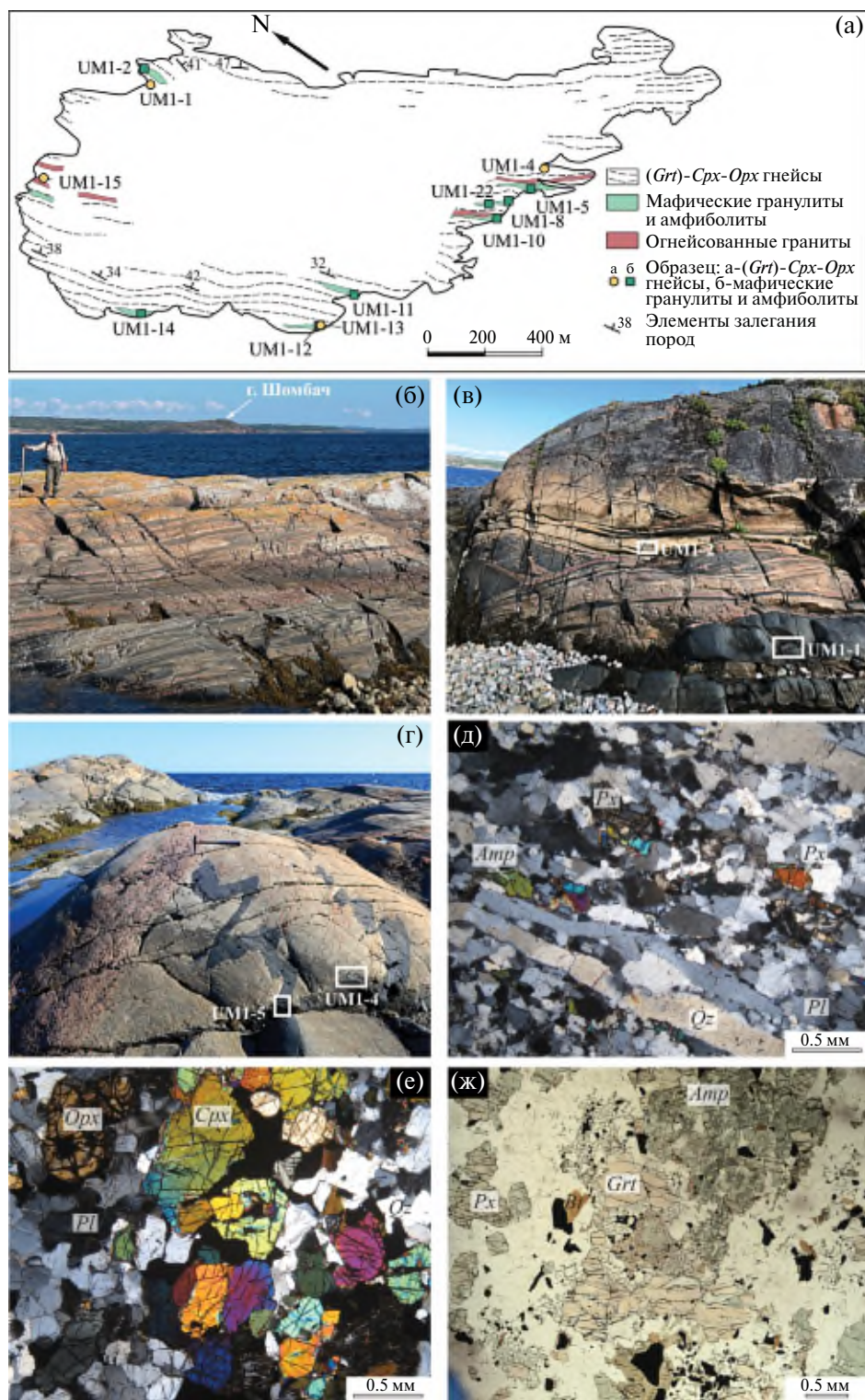


Рис. 2. (а) Схема геологического строения о. Озерчанка. (б–г) Фотографии обнажений на о. Озерчанка: (б) плоскостные (Grt)-Cpx-Opx гнейсы с маломощными прослоями мафических гранулитов; (в) будины и линзы мафических гранулитов в (Grt)-Cpx-Opx гнейсах; (г) пластовое тело ранних огнейсованных гранитов, секущее гнейсовидность (Grt)-Cpx-Opx гнейсов, и тектонизированные тела мафических гранулитов. (д–ж) Микрофотографии пород о. Озерчанка: (д) мелкозернистые серые (Grt)-Cpx-Opx гнейсы (обр. UM1-1); (е) среднезернистые двупироксеновые мафические гранулиты (амфиболиты) (обр. UM1-14); (ж) (Grt)-Cpx-Opx гранулиты (обр. UM1-22) из мощного прослоя в (Grt)-Cpx-Opx гнейсах. Аббревиатуры минералов приведены по (Warr, 2021).

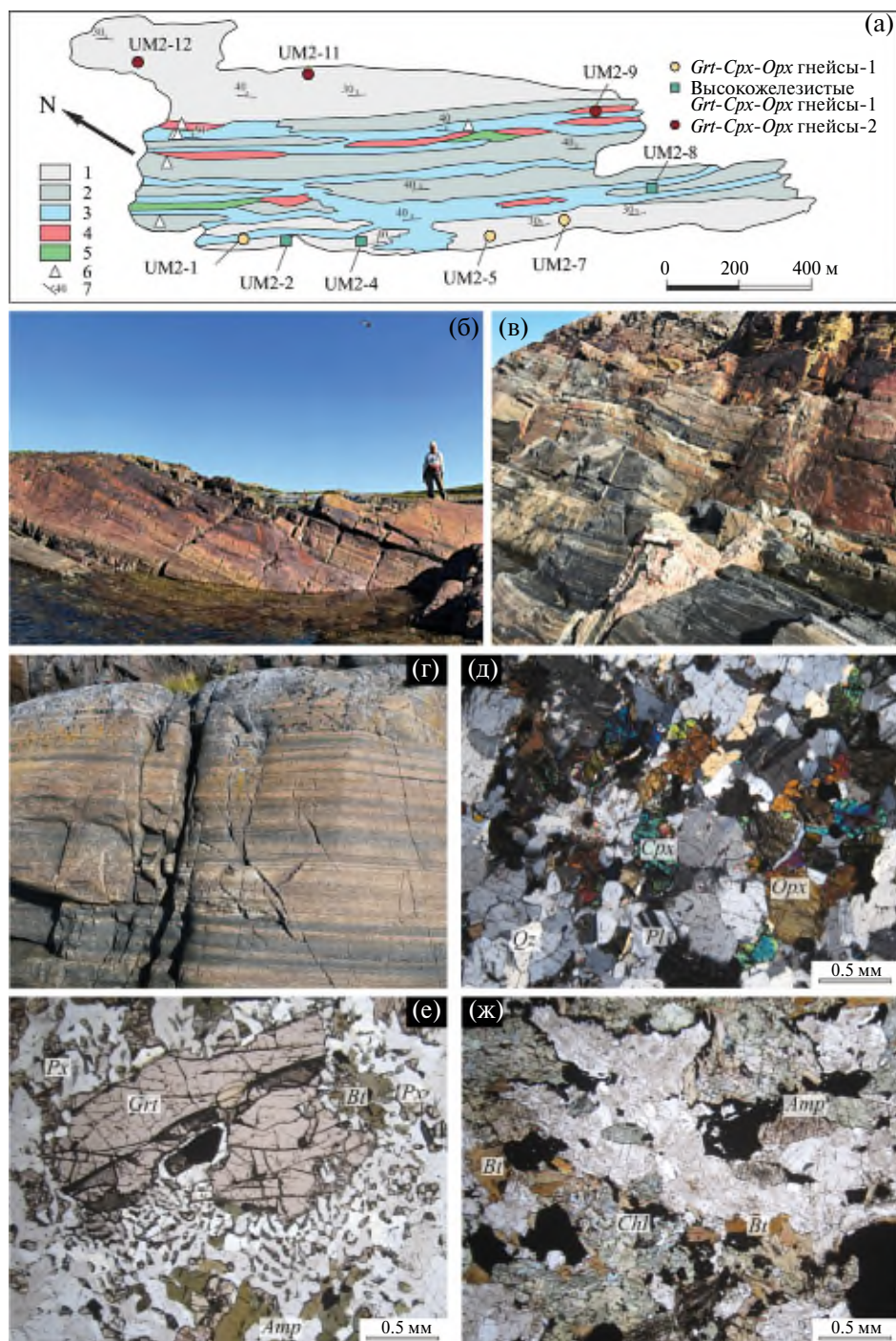


Рис. 3. (а) Схема геологического строения о. Паленый (Бушмин и др., 2009, 2020).

1 – *Opx* и *Grt-Cpx-Opx* мафические гранулиты и гнейсы; 2 – *Grt*-содержащие мафические гранулиты и *Cpx-Opx* гнейсы; 3 – богатые *Qz* породы и *Qz* бластомилониты с разным содержанием *Sil*, *Opx*, *Grt*, *Crd*, *Bt*, *Spl*, *Spr*; 4 – *Opx-Grt* породы с переменным содержанием *Sil*, *Qz*, *Crd*, *Bt*; 5 – диопсидовые породы со скаполитом; 6 – породы, для которых ранее проведено U-Pb датирование циркона (Бушмин и др., 2009); 7 – элементы залегания пород. (б–г) Фотографии обнажений на о. Паленый: (б) полосчатые *Grt-Cpx-Opx* гнейсы с зонами охристой и ржавой окраски; (в) жила посттектонических гранитных пегматитов, секущая гранулиты; (г) полосчатая текстура *Grt-Cpx-Opx* гнейсов. (д–ж) Микрофотографии разновидностей пород о. Паленый: (д) *Grt-Cpx-Opx* гнейсы (обр. UM2-7); (е) *Grt Grt-Cpx-Opx* гнейсы (обр. UM2-1); (ж) *Bt-Amp* гнейсы с высоким содержанием пирита и ильменита (обр. UM2-4).

с высоким содержанием пирита и ильменита — характерная особенность гнейсовой толщи о-ва Паленый (рис. 3б). Среди гнейсов встречаются единичные маломощные (до 1 м) пластовые тела огнейсованных гранитов, а также многочисленные жилы посттектонических пегматитов (рис. 3в).

Преобладающие по объему серые гнейсы сложены *Grt-Opx-Cpx-Bt-Hbl-Fsp-Pl-Qz* ($\pm Sil$, *Crd*) минеральной ассоциацией. Темные прослои в гнейсах представлены мелко- и среднезернистыми ортопироксеновыми и двупироксеновыми породами основного и среднего состава гранобластовой структуры. В породах преобладает *Pl-Qz-Opx-Grt-Bt* ($\pm Cpx$, *Kfs*, *Hbl*) ассоциация. В целом по минералого-петрографическим особенностям гнейсы на о-ве Паленый варьируют слабо, главным образом, по количественным соотношениям *Hbl*, *Grt*, *Bt* и *Opx*.

Петрогеохимия

При отборе геохимических проб мы старались избегать участков окварцевания и порфиروبласта порода, которые по результатам изучения о-ва Паленый рассматриваются как признаки проявления метасоматических процессов (Бушмин и др., 2007, 2020).

На о-ве Озерчанка метабазиты варьируют по составу, отвечают магнезиальным и железистым толлитам и имеют широкие вариации концентраций главных и редких элементов (см. Supplementary 2, ESM_2, рис. 4б–4г). Редкоземельные элементы (РЗЭ) в метабазитах различаются как по уровням содержания, так и по характеру спектров распределения: от близких к хондритовым до сильно фракционированных, особенно в области тяжелых лантаноидов (La_N/Sm_N от 1.1 до 1.7, Gd_N/Yb_N от 1.1 до 2.7). (*Grt*)-*Cpx*-*Opx* гнейсы по составу отвечают известково-щелочным натровым андезитам и дацитам (рис. 4б) и слабо варьируют по содержанию петрогенных и редких элементов. Общей геохимической особенностью гнейсов являются сильно фракционированные спектры тяжелых РЗЭ (Gd_N/Yb_N от 3.4 до 4.0), заметные положительные аномалии Eu и Sr, низкие величины Nb_N/La_N и резкое обеднение Th и U (рис. 4г).

На о-ве Паленый *Grt-Cpx-Opx* гнейсы представлены двумя геохимическими типами. Гнейсы-1, преобладающие в западной части острова, по составу отвечают высокоглиноземистым андезитам и андезибазальтам (рис. 3, 4). Прослои с высоким содержанием сульфидов в гнейсах-1 однородны по составу и отвечают по соотношениям оксидов петрогенных элементов обогащенным Fe базитам, с низкими содержаниями MgO и TiO₂ и высоким — Al₂O₃. Для этих пород характерны умеренные концентрации РЗЭ и слабо фракционированные спектры (La_N/Sm_N от 1.1 до 1.4,

Gd_N/Yb_N от 1.1 до 1.4), низкие величины Nb_N/La_N , отрицательные аномалии Zr и Ti, небольшие положительные аномалии Eu, Sr и заметное обогащение U и литофильными элементами (рис. 4д). По многим геохимическим характеристикам, включая низкие концентрации РЗЭ, положительные аномалии Eu и Sr и отрицательные Zr-аномалии, гнейсы-1 и содержащиеся в них прослои обогащенных сульфидов пород сопоставимы, однако в гнейсах в большей степени фракционированы РЗЭ с небольшим обогащением легкими и заметным обеднением тяжелыми лантаноидами (La_N/Sm_N от 1.2 до 1.8, Gd_N/Yb_N от 2.3 до 2.4) (рис. 4д).

Гнейсы-2, преобладающие в восточной и северо-восточной части о-ва Паленый, по составу отвечают умеренно-глиноземистым андезитам, дацитам и риолитам (рис. 3, 4). От гнейсов-1 они отличаются более высокими концентрациями Nb, Zr и РЗЭ, менее фракционированными спектрами распределения тяжелых лантаноидов (Gd_N/Yb_N от 1.6 до 1.7) и наличием резких отрицательных аномалий Eu и Sr (рис. 4д).

U-Th-Pb геохронология циркона и Sm-Nd изотопные данные

Циркон из двух образцов (*Grt*)-*Cpx*-*Opx* гнейсов о-ва Озерчанка (обр. UM1-4, UM1-15) имеет близкую морфологию. Он формирует зерна эллипсоидной формы со сглаженными вершинами и ребрами с коэффициентом удлинения (KY) 1.5–2, единичные зерна — с KY > 2. Все зерна имеют неоднородное внутреннее строение: коричневатые прозрачные ядра с трещинами и включениями окружены бесцветными прозрачными каймами. В CL циркон демонстрирует сложную зональность: ксеноморфные, редко идиоморфные ядра обладают неоднородной осцилляторной зональностью, реже имеют неоднородную облачную структуру или однородны (рис. 5а, 5б; см. Supplementary 3, ESM_3). Иногда в ядрах содержатся реликты более ранних ядер округлой формы с тонкой осцилляторной зональностью либо неоднородные в CL. Ядра дорастают светлыми в CL тонкими каймами. В большинстве зерен между каймой и ядром присутствуют узкие резорбированные оболочки с метаморфической зональностью (рис. 5а, 5б). Единичные зерна эллипсоидной формы с KY ~ 1–1.2 обладают светлыми в CL однородными ядрами, окруженными тонкими и более яркими оболочками.

Полученные геохронологические данные из двух проб (*Grt*)-*Cpx*-*Opx* гнейсов (см. Supplementary 4, ESM_4) не имеют статистически значимых различий ($p = 0.73$, тест Колмогорова–Смирнова (Wilcox, 2003)). Возрасты ядер варьируют в широких пределах от 2.06 до 2.78 млрд лет с наиболее

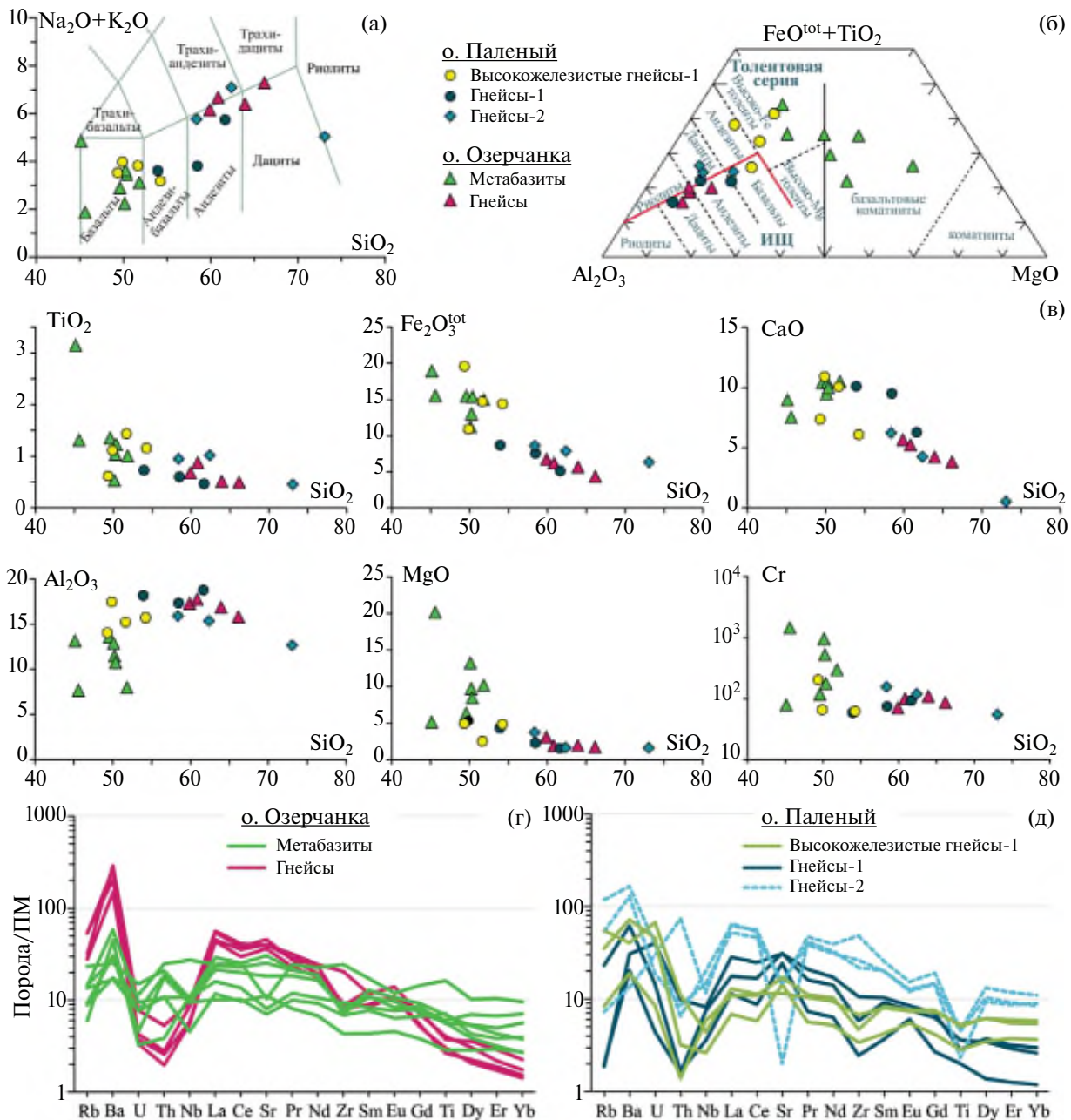


Рис. 4. Особенности распределения главных и редких элементов в породах островов Порьей Губы.

(а) Классификационная диаграмма TAS по (Le Bas et al., 1986); (б) классификационная диаграмма по (Jensen, 1976), ИЩ – известково-щелочная серия; (в) вариации содержаний петрогенных элементов относительно SiO₂; (г, д) спектры распределения литофильных элементов в породах о. Озерчанка (г) и о. Паленый (д), нормированные к примитивной мантии (ПМ) по (Wedepohl, Hartmann, 1994).

значимыми пиками ~2.70 и ~2.60 млрд лет (рис. 5в, 5г). Менее значимые пики формируют зерна с возрастом 2.56, 2.51, 2.38 млрд лет, для большинства из которых характерна неоднородная осцилляторная зональность, которая, вероятно, является результатом перекристаллизации магматических зерен циркона при метаморфизме. Возраст светлых однородных ядер и оболочек циркона со сложной зональностью составляет 1.90–1.94 млрд лет (рис.

5в, 5г). Таким образом, полученные возрасты лишь отчасти характеризуют природу протолитов (*Grt*)-*Срх*-*Орх* гнейсов и, скорее, связаны с длительной историей эндогенной переработки пород, сформированных не позднее 2.6 млрд лет назад.

Sm-Nd модельные возрасты гнейсов T_{Nd}(DM) (Goldstein, Jacobsen, 1988) составляют 2.80–2.93 млрд лет, вариации величин ε_{Nd}(2700) от +0.3 до

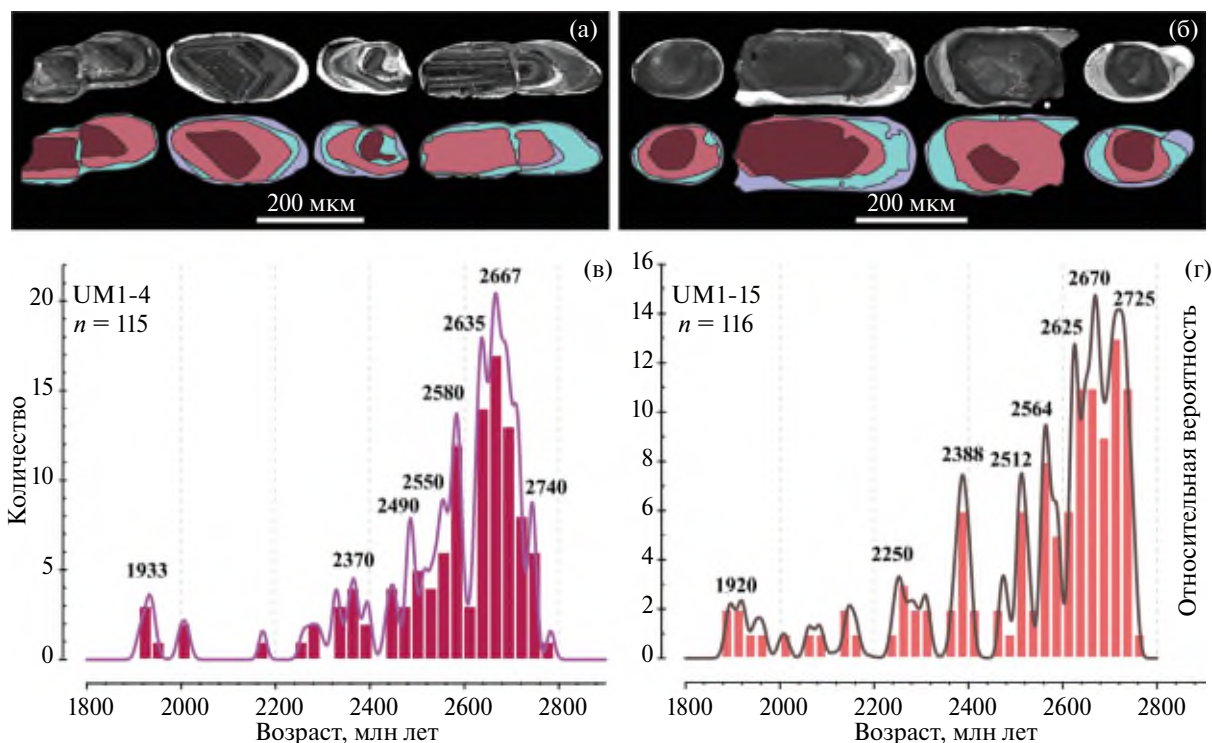


Рис. 5. (а, б) Катодолюминесцентные изображения и схема внутреннего строения зерен циркона и (в, г) спектры распределения U-Th-Pb возраста циркона из проб (Grt)-Cpx-Opx гнейсов о. Озерчанка.

Таблица 1. Sm-Nd и Rb-Sr изотопные данные для гнейсов островов Озерчанка и Паленый

Компоненты	UM1-4	UM1-15	UM2-1	UM2-7	UM2-9	UM2-11
	<i>Bt</i> гнейс	<i>Bt</i> гнейс	<i>Grt-Bt</i> гнейс	<i>Grt-Bt</i> гнейс	<i>Grt-Bt</i> гнейс	<i>Bt</i> гнейс
Sm	3.26	4.37	3.62	4.00	5.82	7.71
Nd	22.3	27.9	17.6	21.1	28.8	38.1
$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	0.0883	0.0949	0.1244	0.1144	0.1225	0.1225
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.510724	0.510952	0.511792	0.511734	0.511794	0.511825
$\pm 2\sigma$	0.000007	0.000009	0.000009	0.000008	0.000009	0.000007
$\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$	0.3	2.5	1.7	3.1	2.2	2.8
$T_{\text{Nd}}(\text{DM})$	2933	2804	2310	2168	2259	2207
Rb	27.0	17.6	0.811	1.01	3.97	31.3
Sr	906	751	615	604	33.5	301
$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	0.0861	0.0679	0.0038	0.0049	0.3421	0.3007
$\pm 2\sigma$	0.0005	0.0005	0.0002	0.0002	0.0001	0.0003
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.706330	0.706713	0.702340	0.702494	0.713118	0.711034
$\pm 2\sigma$	0.000012	0.000012	0.000013	0.000013	0.000009	0.000016
$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{T}}$	0.7028	0.7039	0.7022	0.7024	0.7036	0.7027
$\pm 2\sigma$	0.00088	0.00091	0.00042	0.00042	0.00028	0.00047

Примечание. Значения $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ рассчитаны на возраст 2700 и 1960 млн лет для пород о. Озерчанка и о. Паленый соответственно.

+2.5. Изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, рассчитанное на возраст 2700 млн лет, варьирует от 0.7030 до 0.7041 (табл. 1).

На о-ве Паленый U-Th-Pb изотопное датирование циркона было выполнено для гнейсов-1 и гнейсов-2.

В гнейсах-1 (обр. UM2-1) циркон формирует зерна округлой и эллипсовидной формы с $KU = 1-1.5$. В проходящем свете отмечается неоднородное строение зерен: коричневатые просвечивающие, реже бесцветные, ядра округлой формы окружены бесцветными прозрачными каймами. Это строение хорошо проявлено в CL: ядра коричневых оттенков полностью метамиктны, бесцветные — имеют темное однородное свечение либо неоднородное внутреннее строение с

широкими зонами (рис. 6а). Темные ядра иногда окружены оболочками, которые имеют более темный оттенок в CL во внутренней зоне вблизи ядра и более яркий — во внешней зоне. Тонкие яркие в CL внешние каймы однородны (рис. 6а).

Изотопное U-Th-Pb датирование разных зон циркона показывает небольшой интервал вариаций возрастов от 1.86 до 1.95 млрд лет с пиком 1.92 млрд лет (рис. 6б). Наиболее древний возраст ~1.95 млрд лет характерен для темных в CL ядер циркона; светлые в CL ядра и оболочки схожего строения обладают возрастом от 1.86 до 1.92 млрд лет. На диаграмме с конкордией аналитические значения конкордантных и субконкордантных точек формируют вытянутое облако (рис. 6в), что может быть связано с нарушением U-Th-Pb изотопной системы в цирконе при метаморфических

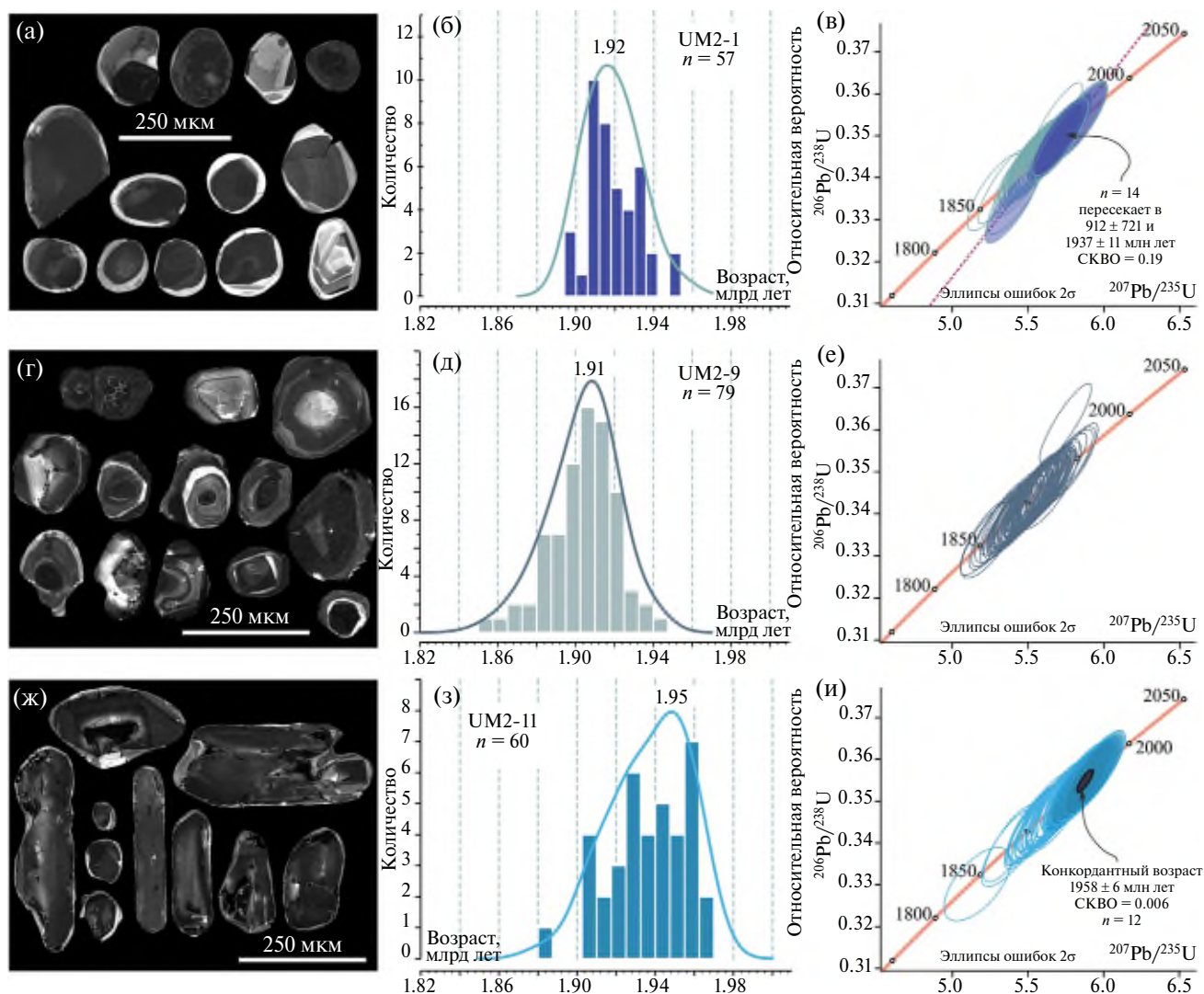


Рис. 6. (а, г, ж) Католюминесцентные изображения зерен, (б, д, з) спектры распределения U-Th-Pb возрастов и (в, е, и) диаграммы с конкордией для циркона из *Grt-Cpx-Opx* гнейсов о. Паленый: (а–в) обр. UM2-1, (г–е) обр. UM2-9, (ж–и) обр. UM2-11.

процессах, которое приводит к более молодым значениям изотопного возраста, либо при непрерывной потере радиогенного Pb при длительном гранулитовом метаморфизме, как это показано в работе (Ashwal et al., 1999). Такое объяснение согласуется с представлением о длительных метаморфических преобразованиях пород (например, Бушмин и др., 2009; Каулина, 2009). Верхнее пересечение дискордии, построенной с учетом дискордантных и наиболее древних конкордантных точек, с конкордией отвечает возрасту 1.94 млрд лет.

В гнейсах-2 (обр. UM2-9, UM2-11) циркон имеет контрастно различающуюся морфологию. В образце UM2-9 циркон формирует зерна преимущественно округлой ($KU \sim 1$), реже эллипсоидной ($KU \sim 1.5$), формы. Большая часть зерен содержит коричневатые или бесцветные ядра, достигающие прозрачными бесцветными каймами. Коричневатые просвечивающие ядра частично или полностью метамиктны. Прозрачные коричневатые ядра в CL темные, однородны или имеют слабо выраженную осцилляторную зональность (рис. 6г). Прозрачные бесцветные ядра обладают светлой в CL окраской, однородным строением или слабо выраженной осцилляторной, реже секториальной, зональностью (рис. 6г). Ядра достигают широкими темными и светлыми в CL оболочками (рис. 6г). Темные оболочки часто окружены светлыми каймами, а светлые оболочки — темными, либо метамиктными каймами (рис. 6г).

Конкордантные возрасты разных зон зерен циркона варьируют от 1.86 до 1.94 млрд лет с пиком в 1.91 млрд лет (рис. 6д). На диаграмме с конкордией (рис. 6е) конкордантные точки формируют область, вытянутую вдоль конкордии, что так же, как и в цирконе гнейсов-1, может быть связано с продолжительным гранулитовым метаморфизмом.

В образце *Срх-Орх* гнейсов (обр. UM2-11) циркон формирует бесцветные, прозрачные и коричневатые просвечивающие зерна длиннопризматической ($KU = 2-3$) и эллипсоидной ($KU \sim 1.5$) формы со сглаженными вершинами и ребрами. Неоднородное внутреннее строение зерен фиксируется в проходящем свете и на CL-изображениях. Темные в CL ядра однородны, реже содержат реликты осцилляторной зональности, иногда частично или полностью метамиктны (рис. 6ж). Достигающие их светлые в CL каймы имеют слабо выраженную или неоднородную осцилляторную зональность (рис. 6ж).

U-Th-Pb возрасты циркона варьируют от 1.86 до 1.97 млрд лет с пиком в 1.95 млрд лет (рис. 6з). Наиболее древние возрасты характерны для ядер циркона. Возраст кайм варьирует в интервале от 1.86 до 1.93 млрд лет. На диаграмме с конкордией аналитические точки формируют область, вытянутую вдоль конкордии (рис. 6и). Конкордантный

возраст, рассчитанный для 12 наиболее древних зерен, составляет 1958 ± 6 млн лет (рис. 6и).

Sm-Nd модельные возрасты $T_{Nd}(DM)$ для гнейсов-1 (2.17–2.31 млрд лет) и для гнейсов-2 (2.21–2.26 млрд лет) близки, величины $\epsilon_{Nd}(1960)$ варьируют в интервале от +1.7 до +3.1. Пересчитанный на возраст 1960 млн лет изотопный состав стронция в гнейсах-1 (0.7022–0.7024) чуть менее радиогенный, чем в гнейсах-2 (0.7027 до 0.7036) (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на интенсивную тектоническую и метаморфическую переработку изученных пород, полученные данные дают основание обсудить происхождение породных комплексов двух смежных коровых фрагментов, выявленных на островах Озерчанка и Паленый в составе Порьегубского тектонического меланжа, и провести сравнительный анализ истории их формирования.

На о-ве Озерчанка (*Grt*)-*Срх-Орх* гнейсы, опробованные в разных частях острова, имеют близкие геохимические и возрастные характеристики. По содержаниям главных и редких элементов (*Grt*)-*Срх-Орх* гнейсы отвечают ТТГ-гранитоидам, их образование могло быть связано с плавлением мафической коры в поле устойчивости граната (Pearce et al., 2021), что согласуется также с полученными Sm-Nd и Rb-Sr изотопно-геохимическими данными. Акцессорный циркон гнейсов содержит информацию о сложной эндогенной истории этих пород в интервале 2.7–1.9 млрд лет. Циркон с наиболее древними возрастными 2.6–2.7 млрд лет доминирует и, возможно, характеризует магматический протолит гнейсов. Этот протолит, согласно Sm-Nd изотопным данным (рис. 7), был сформирован в архее, но не раньше 2.9 млрд лет назад за счет базитового источника с изотопными характеристиками деплетированной мантии.

Мафические гранулиты на о-ве Озерчанка могут представлять фрагменты мафических интрузивов или даек. В пользу этого предположения свидетельствуют характерные для интрузивных метабазитов реликтовые структуры и минеральные парагенезисы, а также сходство составов пород с метабазитами Колвицкого блока (Богданова и др., 1996; Bogdanova, Yefimov, 1993). Широкие вариации геохимических характеристик базитов из разных тел дают основание предположить, что они представляют разные по генезису и, возможно, разновозрастные проявления основного интрузивного магматизма.

Таким образом, о. Озерчанка сложен метаморфизованными в условиях гранулитовой фации архейскими ТТГ-гнейсами с возрастом около 2.7 млрд лет и разнообразными мафическими породами, по многим признакам сопоставимыми

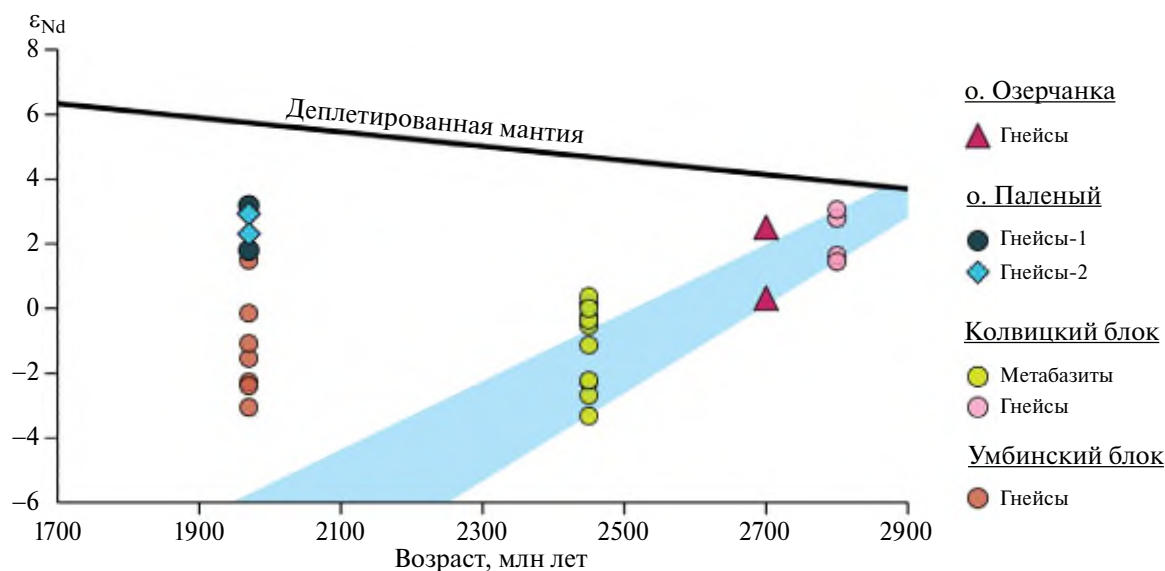


Рис. 7. Диаграмма ϵ_{Nd} – T для пород юго-восточной части ЛКО.

Данные для пород Колвицкого и Умбинского блоков по (Балаганский и др., 1998). Полем показана область изотопных составов Nd архейской коры Колвицкого блока. Линия эволюции изотопного состава деплетированной мантии рассчитана по (Goldstein, Jacobsen, 1988).

с ассоциацией пород Колвицкого блока (рис. 7) в локальном масштабе (Богданова и др., 1996; Bogdanova, Yefimov, 1993) и с ассоциацией интрузивных мафитовых пород Беломорской провинции в региональном плане (Степанов, 1981).

На о-ве Паленый пространственно обособленные *Grt-Cpx-Opx* гнейсы двух разных геохимических типов имеют, вероятно, разное происхождение. Протолиты гнейсов-1, отвечающие по составу андезибазальтам и андезитам, обогащенные Al_2O_3 , Sr и Eu и обедненные тяжелыми РЗЭ, могли образоваться при дифференциации базальтового расплава при ведущей роли амфибола и отсутствии плагиоклаза в кумулюсной ассоциации, что предполагает высокое содержание воды в расплавах. Протолиты гнейсов-2, обедненные Al_2O_3 , Sr, Eu и обогащенные тяжелыми РЗЭ, могли образоваться в равновесии с *Px-Pl* респитом или кумулюсом, что предполагает более сухие условия и меньшую глубину образования расплавов. Полученные нами и опубликованные ранее (Bridgwater et al., 2001; Лебедева и др., 2010) Sm-Nd изотопно-геохимические данные однозначно указывают на палеопротерозойский возраст (не древнее 2.2–2.3 млрд лет) источников расплавов для магматических протолитов гнейсов-1 и гнейсов-2 без значимого вклада архейской коровой компоненты (рис. 7). Оценку возраста магматического протолита по результатам U-Th-Pb изотопного датирования циркона 1958 ± 5 млн лет удалось получить только для гнейсов-2, что перекрывается с оценкой возраста 1963 ± 17 млн лет для гнейсов в восточной части острова (Бушмин и др., 2009). В гнейсах-1 все зерна циркона имеют метаморфический генезис

и дают оценки возраста метаморфизма около 1.90 млрд лет, что согласуется с полученными ранее данными (Бушмин и др., 2009; Лебедева и др., 2010), в то время как вопрос о возрасте протолитов этих пород остается открытым. Нерешенным остается также вопрос о происхождении и возрасте метаосадочных гнейсов о-ва Паленый, в которых ранее были обнаружены многочисленные зерна детритового циркона с возрастом 2.1–2.2 млрд лет и единичные зерна циркона с архейским возрастом (Bridgwater et al., 2001).

Ювенильные Sm-Nd и Rb-Sr изотопно-геохимические характеристики всех палеопротерозойских метавулканитов о-ва Паленый указывают на то, что их образование происходило на океанической коре на удалении от архейских континентов. Это, в сочетании с особенностями составов изученных пород и их геохимическими особенностями, включая низкие концентрации TiO_2 и Nb, низкие величины Nb_N/La_N и обогащенные спектры легких РЗЭ, предполагает надсубдукционный генезис расплавов в островодужной обстановке (Murphy, 2007). Следует добавить, что по возрастным и изотопно-геохимическим характеристикам палеопротерозойские комплексы пород о-ва Паленый сопоставимы с комплексами Умбинского блока, но отличаются более мафическими составами. Более детальный сравнительный анализ этих палеопротерозойских комплексов юго-восточной части Лапландско-Кольского орогена на сегодня невозможен из-за отсутствия геохимических данных по метаморфизованным вулканогенно-осадочным породам Умбинского блока.

Возраст метаморфической переработки пород Порьегубского тектонического меланжа оценивается при U-Th-Pb изотопном датировании циркона. На о-ве Озерчанка несколько возрастных событий для гнейсов в интервале 2.6–2.2 млрд лет, зафиксированные в цирконе по зонам с неоднородной зональностью, могли быть связаны с термальной переработкой гнейсов при внедрении базитовых интрузивов, фрагменты которых широко представлены на этом острове. Наиболее поздний эпизод термальной переработки около 1.9 млрд лет широко проявлен во всех раннедокембрийских комплексах района Порьей губы и связан, вероятно, с коллизионным метаморфизмом.

Метаморфические преобразования пород о. Озерчанка, оценка которых проводилась по гранатосодержащим основным гранулитам (рис. 2ж), включали два этапа (рис. 8а). Первый этап метаморфизма установлен по краевым частям крупных зерен *Grt*, *Opx* и *Bt*. По *Grt* + *Opx* + *Pl* + *Qz* + *Bt* парагенезису установленный пик метаморфизма отвечает $T = 780\text{--}820^\circ\text{C}$ и $P = 8.6\text{--}9.4$ кбар

(рис. 8б). Второй этап метаморфизма пород связан с формированием на границе зерен граната *Opx-Pl* симплектитовых агрегатов, отражающих ретроградные изменения. Формирование *Grt* + *Opx* + *Pl* + *Qz* + *Bt* парагенезиса, отвечающего второму этапу метаморфизма, происходило при $T = 640\text{--}650^\circ\text{C}$ и $P = 6.7\text{--}7.3$ кбар (рис. 8в). Общий P – T тренд метаморфизма для пород о-ва Озерчанка (рис. 8а) хорошо согласуется с полученными ранее P – T оценками для пород Порьегубского меланжа, Умбинского и Колвицкого блоков (Азимов, Бушмин, 2009; Глебовицкий и др., 1997, 2009).

Для о-ва Паленый по результатам работ (Лебедева и др., 2012; Лебедева, 2015) намечается более сложный P – T тренд метаморфических преобразований (рис. 8а). Проградный метаморфизм для парагнейсов Умбинского блока, габбро-анортозитов Колвицкого блока и двупироксеновых кристаллосланцев Порьегубского покрова (Глебовицкий и др., 2009; Лебедева и др., 2012) имеет близкие параметры и пиковые значения гранулитового метаморфизма $T = 800\text{--}900^\circ\text{C}$ и $P = 8.6\text{--}11$ кбар.

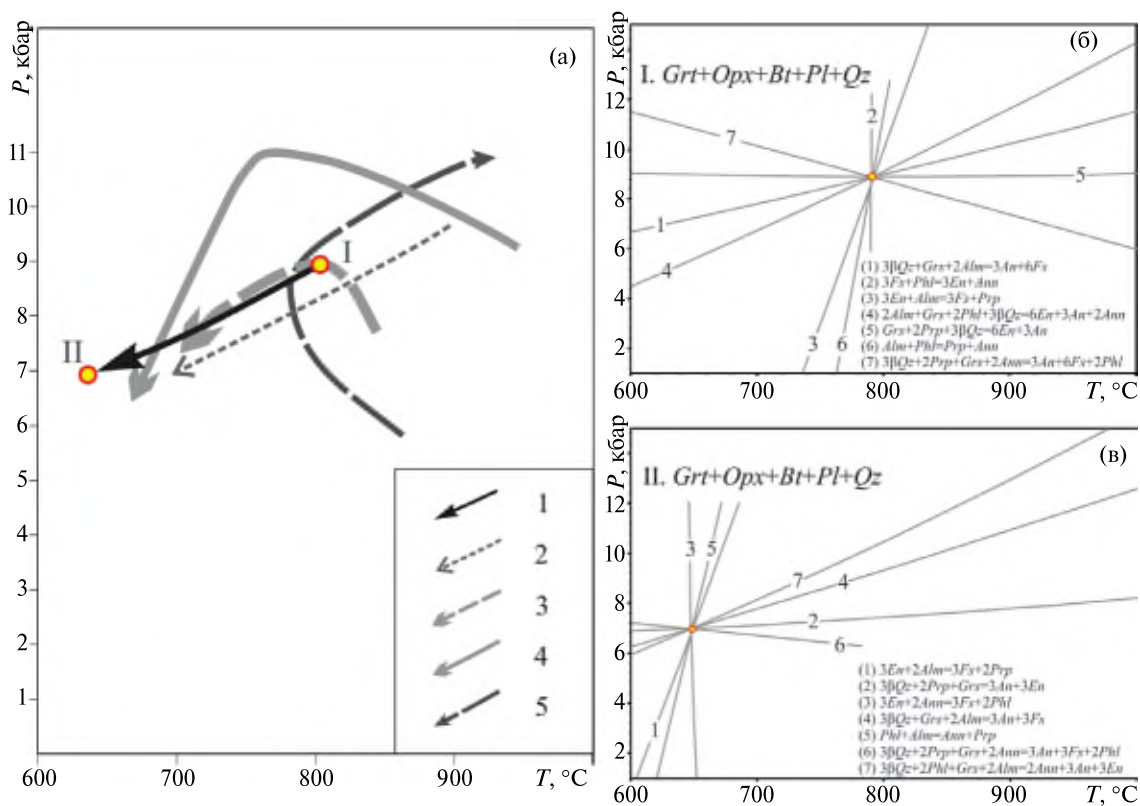


Рис. 8. Сопоставление параметров метаморфизма и P – T трендов для гнейсов, о. Озерчанка с литературными данными для Лапландско-Кольского орогена.

(а) P – T тренды метаморфизма: 1 – для *Grt*–*Cpx*–*Opx* гнейсов, о. Озерчанка, где I – пик гранулитового метаморфизма (см. рис. 8б), II – ретроградная стадия (см. рис. 8в); 2 – *Grt*–*Opx* гнейсов, мыс Шомбач (Азимов, Бушмин, 2009); 3 – парагнейсы, Умбинский блок (Глебовицкий и др., 2009); 4 – габбро-анортозиты, Колвицкий блок (Глебовицкий и др., 2009); 5 – P – T тренд метаморфических и метасоматических преобразований двупироксеновых кристаллосланцев о. Паленый, Порьегубский покров (Лебедева и др., 2012). (б, в) – диаграммы TWQ (*Grt* + *Opx* + *Bt* + *Pl* + *Qz*) для пика гранулитового метаморфизма (I) и ретроградной стадии (II) гнейсов о. Озерчанка.

Постпиковые изменения пород фиксируются по ретроградным реакционным каймам и вторичному амфиболу. Их образование происходило при снижении температуры и давления до условий амфиболитовой фации.

Бликие P – T пути метаморфических преобразований широкого набора пород Порьегубского тектонического меланжа, Умбинского и Колвицкого блоков могут свидетельствовать об их общей истории метаморфических преобразований во время лапландско-кольского орогенеза.

Полученные данные по породным комплексам двух пространственно сближенных островов Паленый и Озерчанка в составе тектонического меланжа демонстрируют контрастные различия их состава и возраста, хотя распознаваемая история их структурно-метаморфической переработки близка. Вместе с тектонической пластиной архейских гранитогнейсов в центральной части Порьей губы (рис. 1в; Балаганский, Глебовицкий, 2005) присутствие архейского блока о-ва Озерчанка среди ювенильных островодужных палеопротерозойских комплексов в ядре ЛКО может быть объяснено в рамках двух тектонических моделей. Во-первых, этот архейский блок может представлять край архейского континента, вскрытый в эрозионном окне палеопротерозойского тектонического покрова. Такие модели обсуждаются для многих фанерозойских и докембрийских орогенов, и, в частности, для палеопротерозойского Свекофеннского орогена в Раахе-Ладожской зоне (Kopelko et al., 2005). Во-вторых, архейский блок о-ва Озерчанка может представлять реликт самостоятельного фрагмента архейской литосферы, который был обособлен при расколе и открытии Лапландско-Кольского океана, а впоследствии совмещен с субдукционными палеопротерозойскими комплексами в ходе коллизионной орогении. Можно предполагать, что этот блок изначально был более крупным, но уменьшился под влиянием субдукционной эрозии на его восточном фланге в окрестностях мыса Шомбач (рис. 1в), где Sm-Nd изотопно-геохимические данные фиксируют повышенный вклад архейского материала в палеопротерозойские метаграуваки Умбинского блока (Балаганский и др., 1998). Либо разрушение архейского блока о-ва Озерчанка могло происходить уже на коллизионной стадии за счет тектонического сжатия, а также захоронения под палеопротерозойскими комплексами. Вне зависимости от первоначальных размеров, Озерчанский архейский блок вместе с тектонической пластиной архейских гранитогнейсов в центральной части Порьей губы с относительно более мощной и холодной литосферой мог оказывать серьезное влияние на субдукционные и аккреционные процессы внутри Лапландско-Кольского океана, которое необходимо учитывать при будущих палеотектонических реконструкциях.

ВЫВОДЫ

1. В составе палеопротерозойского Порьегубского тектонического меланжа среди ювенильных палеопротерозойских комплексов на о-ве Озерчанка обнаружен блок архейской коры. Этот блок состоит из ТТГ-гнейсов с возрастом протолитов более 2.6 млрд лет и многочисленных тел мафических гранулитов, которые имеют широкие вариации составов и, вероятно, представляют фрагменты различных палеопротерозойских мафических интрузивов и даек. По строению, составу и возрасту блок о-ва Озерчанка близок с архейским Колвицким блоком и Беломорской провинцией в целом (Богданова и др., 1996; Bogdanova, Yefimov, 1993; Stepanova et al., 2022).

2. Палеопротерозойские вулканогенные комплексы Порьегубского тектонического меланжа, окружающие архейский блок и изученные на о-ве Паленый, были сформированы 1.96 млрд лет назад, имеют ювенильные Sr-Nd изотопные и островодужные геохимические характеристики и, вероятно, образовались в обстановке океанической островной дуги.

3. Пиковый ($T = 780$ – 820°C и $P = 8.6$ – 9.4 кбар) и ретроградный ($T = 640$ – 650°C и $P = 6.7$ – 7.3 кбар) метаморфизм пород архейского блока о-ва Озерчанка — около 1.9 млрд лет, по условиям и возрасту сопоставим с метаморфическими преобразованиями пород Колвицкого и Умбинского блоков и Порьегубского тектонического меланжа.

4. Присутствие архейского блока о-ва Озерчанка среди ювенильных островодужных палеопротерозойских комплексов в ядре ЛКО может быть объяснено в рамках двух тектонических моделей. Во-первых, этот архейский блок может представлять край архейского континента, вскрытый в эрозионном окне палеопротерозойского тектонического покрова. Во-вторых, архейский блок о-ва Озерчанка может представлять реликт самостоятельного фрагмента архейской литосферы, который был обособлен при расколе и открытии Лапландско-Кольского океана, а впоследствии совмещен с субдукционными палеопротерозойскими комплексами в ходе коллизионной орогении. Выбор между этими моделями требует дополнительных исследований.

Благодарности. Геологический материал собран на территории Кандалакшского государственного природного заповедника при поддержке и помощи его руководства и сотрудников. Авторы благодарны рецензентам статьи, Донской Т.В. и Балаганскому В.В., за внимательное прочтение рукописи, редакционные замечания и конструктивную критику, что значительно улучшило текст.

Финансирование. Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ 23-17-00260.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азимов П.Я., Бушмин С.А. Р–Т история высоко-температурного/высокобарного (НТ/НР) гранулитового метаморфизма, сопряженного с надвигообразованием в зоне сочленения Порьегубского и Умбинского блоков Лапландского гранулитового пояса (северо-восток Балтийского щита) // Докл. АН. 2009. Т. 425. № 3. С. 367–371.
- Балаганский В.В. Главные этапы тектонического развития северо-востока Балтийского щита в палеопротерозое. Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. СПб.: ИГГД РАН, 2002. 32 с.
- Балаганский В.В., Глебовицкий В.А. Лапландский гранулитовый пояс и комплементарные структуры / Ранний докембрий Балтийского щита. Л.: Наука, 2005. С. 124–175.
- Балаганский В.В., Тиммерман М.Я., Кислицын Р.В. и др. Изотопный возраст пород Колвицкого пояса и Умбинского блока (юго-восточная ветвь Лапландского гранулитового пояса), Кольский полуостров // Вестник МГТУ. 1998. Т. 1. № 3. С. 19–32.
- Богданова М.Н., Ефимов М.М., Каулина Т.В. Геохронология заключительных этапов раннепротерозойского магматизма в коллизионном шве Беломоро-Лапландского пояса Балтийского щита (Колвицкая зона) // Докл. АН. 1996. Т. 350. № 5. С. 665–668.
- Бушмин С.А., Доливо-Добровольский Д.В., Лебедева Ю.М. Инфильтрационный метасоматоз в условиях гранулитовой фации высоких давлений (на примере ортопироксен-силлиманитовых пород сдвиговых зон Лапландского гранулитового пояса) // Докл. АН. 2007. Т. 412. № 3. С. 383–387.
- Бушмин С.А., Глебовицкий В.А., Савва Е.В. и др. Возраст высокобарического метасоматоза в зонах сдвиговых деформаций при коллизионном метаморфизме в Лапландском гранулитовом поясе: U-Pb-SHRIMP-II-датирование цирконов из силлиманит-гиперстеновых пород Порьегубского покрова // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 6. С. 792–796.
- Бушмин С.А., Вапник Е.А., Иванов М.В. и др. Флюиды гранулитов высоких давлений // Петрология. 2020. Т. 28. № 1. С. 23–54. <https://doi.org/10.31857/S0869590320010021>
- Глебовицкий В.А., Алексеев Н.Л., Доливо-Добровольский Д.В. Реакционные структур и Р–Т режимы охлаждения глубинных образований Кандалакшско-Колвицкой структурно-формационной зоны, Кольский полуостров // Записки РМО. 1997. № 2. С. 1–22.
- Глебовицкий В.А., Дук В.Л., Шарков Е.В. Эндогенные процессы / Земная кора восточной части Балтийского щита. Л.: Наука, 1978. С. 112–171.
- Глебовицкий В.В., Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Кузьмина Е.В. РТ-t режим метаморфизма пород из верхней и нижней частей Умбинского покрова (Балтийский щит) // Докл. АН. 2006. Т. 409. № 1. С. 100–103.
- Глебовицкий В.А., Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Кузьмина Е.В. Термодинамический режим Свекофеннского (1.9 млрд лет) метаморфизма умбинского покрова Лапландского коллизионного орогена // Петрология. 2009. Т. 17. № 4. С. 355–377.
- Доливо-Добровольский Д.В. Компьютерная программа TWQ_Comb. Версия 1.2.0.4. 2006а. URL: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqcomb>
- Доливо-Добровольский Д.В. Компьютерная программа TWQ_View. Версия 1.2.0.22. 2006б. URL: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqview>
- Каулина Т.В. Заключительные стадии метаморфической эволюции Колвицкого пояса и Умбинского блока (юго-восточная ветвь Лапландского гранулитового пояса): U-Pb датирование циркона, титанита, рутила // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12. № 3. С. 386–393.
- Каулина Т.В., Богданова М.Н. Основные этапы развития северо-западного Беломорья (по U-Pb изотопным данным) // Литосфера. 2000. № 12. С. 85–97.
- Кислицын Р.В. Возраст и кинематика тектонических движений в ядре раннепротерозойского Лапландско-Кольского орогена: Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Апатиты: ИГ КНЦ РАН, 2001. 22 с.
- Кориковский С.П., Котов А.Б., Сальникова Е.Б. и др. Возраст протолита метаморфических пород юго-восточной части Лапландского гранулитового пояса (юг Кольского полуострова): корреляции с Беломорским подвижным поясом в связи с проблемой архейских эклогитов // Петрология. 2014. Т. 22. № 2. С. 107–125. <https://doi.org/10.7868/s0869590314020046>
- Ларионова Ю.О., Самсонов А.В., Шатагин К.Н. Источники архейских санукитоидов Карельского кратона: Nd и Sr изотопно-геохимические данные // Петрология. 2007. Т. 15. № 6. С. 590–612.
- Лебедева Ю.М. Метасоматические процессы при высоких температурах и давлениях в Лапландском гранулитовом поясе (на примере Порьегубского покрова): Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: ИГГД РАН, 2015. 19 с.
- Лебедева Ю.М., Глебовицкий В.А., Бушмин С.А. и др. Возраст высокобарического метасоматоза в зонах сдвиговых деформаций при коллизионном метаморфизме в Лапландском гранулитовом поясе: Sm-Nd метод датирования парагенезисов из силлиманит-ортопироксеновых пород Порьегубского покрова // Докл. АН. 2010. Т. 432. № 1. С. 99–102.
- Лебедева Ю.М., Бушмин С.А., Глебовицкий В.А. Термодинамические условия метасоматоза в

высокотемпературных и высокобарических зонах сдвиговых деформаций (Кандалакшско-Умбинская зона, Кольский полуостров) // Докл. АН. 2012. Т. 445. № 2. С. 191–195.

Митрофанов Ф.П., Балаганский В.В., Балашов Ю.А. и др. U-Pb возраст габбро-анортозитов Кольского полуострова // Докл. АН. 1993. Т. 331. № 1. С. 95–98.

Светов С.А., Степанова А.В., Бурдюх С.В. и др. Прецизионный ICP-MS анализ докембрийских горных пород: методика и оценка точности результатов // Труды КарНЦ РАН. 2023. № 2. С. 73–86. <https://doi.org/10.17076/geol1755>

Скублов С.Г., Балашов Ю.А., Марин Ю.Б. и др. U-Pb-возраст и геохимия цирконов из салминских эклогитов (месторождение Куру-Ваара, Беломорский пояс) // Докл. АН. 2010. Т. 432. № 5. С. 668–675.

Степанов В.С. Основной магматизм докембрия Западного Беломорья. Л.: Наука, 1981. 216 с.

Тугаринов А.И., Бибикова Е.В. Геохронология Балтийского щита по данным цирконометрии. М.: Наука, 1980. 132 с.

Ashwal L.D., Tucker R.D., Zinner E.K. Slow cooling of deep crustal granulites and the Pb-loss in zircon // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 2839–2851.

Balagansky V., Shchipansky A., Slabunov A. et al. Archean Kuru-Vaara eclogites in the northern Belomorian Province, Fennoscandian Shield: Crustal architecture, timing and tectonic implications // *Int. Geol. Rev.* 2015. V. 57. P. 1543–1565.

Balagansky V.V., Maksimov O.A., Gorbunov I.A. et al. Early Precambrian eclogites in the Belomorian Province, eastern Fennoscandian Shield // *Precam. Res.* 2024. V. 413. 107579. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2024.107579>

Berman R.G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // *J. Petrol.* 1988. V. 29. P. 445–522.

Berman R.G. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: A new technique, with petrological applications // *Canad. Mineral.* 1991. V. 29. № 4. P. 833–855.

Bogdanova M.N., Yefimov M.M. Origin of parental anorthosite magmas: Tectonic and metamorphic processes in the evolution of anorthosites (Kolovitsa anorthosite association). Apatity: KSC RAS, 1993. 62 p.

Bogdanova S.V., Gorbatshev R., Garetsky R.G. EUROPE | East European Craton. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier. 2016.

Bridgwater D., Scott D.J., Balagansky V.V. et al. Age and provenance of Early Precambrian metasedimentary rocks in the Lapland-Kola Belt,

Russia: Evidence from Pb and Nd isotopic data // *Terra Nova*. 2001. V. 13. P. 32–37. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2001.00307.x>

Bridgwater D., Marker M., Mengel F. The eastern extension of the Early Proterozoic Torngat orogenic zone across the Atlantic // Eds. R.J. Wardle, J. Hall. *Lithoprobe, Eastern Canadian Shield Onshore-Offshore Transect (ECSOOT)*, Memorial University of Newfoundland, 1992. № 27. P. 76–91.

Cawood P.A., Kröner A., Collins W.J. et al. Accretionary orogens through Earth history // *Geol. Soc. Spec. Publ.* 2009. V. 318. P. 11–36. <https://doi.org/10.1144/SP318>.

Cawood P.A., Hawkesworth C.J., Pisarevsky S.A. et al. Geological archive of the onset of plate tectonics // *Phil. Trans. R. Soc.* 2018. A 376: 20170405. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2017.0405>

Daly J.S., Balagansky V.V., Timmerman M.J. et al. The Lapland-Kola orogen: Palaeoproterozoic collision and accretion of the northern Fennoscandian lithosphere // Eds. D.C. Gee, R.A. Stephenson. *European Lithosphere Dynamics*. Geol. Soc. London. Memoirs. 2006. V. 32. P. 579–598.

Erofeeva K.G., Samsonov A.V., Larionov A.N. et al. Buried Paleoproterozoic orogen of the East European Craton: Age and origin of the Vyatka terrane // *Gondw. Res.* 2024. V. 129. P. 53–74. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2023.12.009>

Fonarev V.I., Konilov A.N. Pulsating evolution of metamorphism in granulite terrains: Kolovitsa meta-anorthosite massif, Kolovitsa Belt, Northeast Baltic Shield // *Inter. Geol. Rev.* 2005. V. 47. P. 815–850. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.47.8.815>

François C., Pubellier M., Robert C. et al. Temporal and spatial evolution of orogens: A guide for geological mapping // *Episodes*. 2022. V. 45. № 3. P. 265–283. <https://doi.org/10.18814/epiugs/2021/021025>

Frisch T., Jackson G.D., Glebovitsky V.A. et al. U-Pb ages of zircon from the Kolovitsa gabbro-anorthosite complex, southern Kola peninsula, Russia // *Petrology*. 1995. V. 3. P. 219–225.

Glebovitsky V., Marker M., Alexeev N. et al. Age, evolution and regional setting of the Palaeoproterozoic Umba igneous suite in the Kolovitsa-Umba zone, Kola Peninsula: Constraints from new geological, geochemical and U-Pb zircon data // *Precam. Res.* 2001. V. 105. P. 247–267. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(00\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(00)00114-5)

Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 87. P. 249–265.

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 67. № 2. P. 137–150.

- Jensen L.S.* A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks. Ontario Department of Mines, Miscellaneous Paper. 1976. V. 66. 22 p.
- Konopelko D., Savatkov V., Glebovitsky V. et al.* Nd isotope variation across the Archaean–Proterozoic boundary in the North Ladoga Area, Russian Karelia // *GFF*. 2005. V. 127. № 2. P. 115–122.
<https://doi.org/10.1080/11035890501272115>
- Kusky T., Windley B., Safonova I. et al.* Recognition of Ocean Plate Stratigraphy in accretionary orogens through Earth history: A record of 3.8 billion years of sea floor spreading, subduction, and accretion // *Gondw. Res.* 2013. V. 24. P. 501–547.
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.01.004>
- Lahtinen R., Huhma H.* A revised geodynamic model for the Lapland-Kola Orogen // *Precam. Res.* 2019. V. 330. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.04.022>
- 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. № 3. P. 745–750.
- Murphy J.B.* Arc magmatism II: Geochemical and isotopic characteristics // *J. Geol. Assoc. Can.* 2007. V. 34. P. 7–35.
- Pearce J.A., Ernst R.E., Peate D.W., Rogers C.* LIP printing: Use of immobile element proxies to characterize Large Igneous Provinces in the geologic record // *Lithos.* 2021. V. 392–393. P. 106068
- Safonova I., Santosh M.* Accretionary complexes in the Asia-Pacific region: Tracing archives of ocean plate stratigraphy and tracking mantle plumes // *Gondw. Res.* 2014. V. 25. P. 126–158.
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.10.008>
- Stepanova A., Stepanov V., Larionov A. et al.* Relics of Palaeoproterozoic LIPs in the Belomorian Province, Eastern Fennoscandian Shield: Barcode reconstruction for a deeply eroded collisional orogeny // Eds. R.K. Srivastava, R.E. Ernst, K.L. Buchan, and M. De Kock. Large Igneous Provinces and their Plumbing Systems. Geol. Soc. London, Spec. Publ. 2022. V. 518.
<https://doi.org/10.1144/SP518-2021-30>
- Thirlwall M.F.* Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis // *Chem. Geol.* 1991. V. 94. № 2. P. 85–104.
[https://doi.org/10.1016/0168-9622\(91\)90002-E](https://doi.org/10.1016/0168-9622(91)90002-E)
- Vermeesch P.* IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology // *Geosci. Front.* 2018. V. 9. P. 1479–1493.
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.04.001>
- Villa I.M., De Bièvre P., Holden N.E., Renne P.R.* IUPAC-IUGS recommendation on the half life of ^{87}Rb // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 164. P. 382–385.
- Warr L.N.* IMA-CNMNC approved mineral symbols // *Mineral. Mag.* 2021. V. 85. P. 291–320.
<https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Wedepohl K.H., Hartmann G.* The composition of the primitive upper Earth's mantle, kimberlites, related rocks and mantle xenoliths // Eds. H.O.A. Meyer, O.H. Leonardos. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 1994. V. 1. P. 486–495.
- Wilcox R.R.* Applying Contemporary Statistical Techniques / Rank-based and nonparametric methods San Diego; London; Burlington: Academic Press, 2003. P. 557–608.

Archean Block in the Core of the Paleoproterozoic Lapland-Kola Orogen: New Data on Composition and Age of Rocks from Poriya Guba Islands

A. V. Samsonov^{1, 2}, K. G. Erofeeva^{1, 2}, O. A. Maksimov², A. V. Stepanova², and Yu. O. Larionova^{1, 2}

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

²*Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia*

Petrological and geochronological (zircon, U-Th-Pb (LA-ICP-MS)) studies of rocks from the Poriya Guba tectonic mélange exposed on Ozerchanka and Paleniy islands were carried out to decipher composition and tectonic history of the Paleoproterozoic Lapland-Kola orogen (LKO). Tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG) (*Grt*)-*Cpx*-*Opx* gneisses dominate on the Ozerchanka island. They contain numerous bodies of mafic granulites and are intruded by syn- and post-tectonic granitoids. The TTG gneisses are Archean in age (>2.6 Ga, $T_{Nd}(DM) = 2.9-3.0$ Ga). These are strong depleted in heavy REEs, which indicates that their parental melts of their igneous protoliths were formed in equilibrium with a garnet-bearing restite. Mafic granulite bodies vary widely in geochemical characteristics and likely represent fragments of several Paleoproterozoic mafic intrusions and dikes. Mineral assemblages in the gneisses recorded early granulite-facies ($T = 780-820^{\circ}C$ and $P = 8.6-9.4$ kbar) and later amphibolite-facies ($T = 640-650^{\circ}C$ and $P = 6.7-7.3$ kbar) metamorphic events that occurred at 1.9 Ga according to zircon ages. On the Paleniy island, *Grt*-*Cpx*-*Opx* gneisses are predominant and vary in composition from andesibasalts to rhyolites. The volcanic protoliths of these rocks have island-arc geochemical signatures, a Paleoproterozoic age of 1958 ± 6 Ma, and juvenile origin ($\epsilon_{Nd}(1960) = +1.7 \div +3.1$; $T_{Nd}(DM) = 2.2-2.3$ Ga). These rocks were metamorphosed under granulite facies conditions at about 1.9 Ga. Two models can explain the presence of the Archean Ozerchanka block which occurs in the Poriya Guba tectonic mélange composed of the Paleoproterozoic juvenile island arc complexes in the core of the LKO. First, this Archean block could represent a single fragment of Archean lithosphere that was separated during Paleoproterozoic continental rifting and the opening of the Lapland-Kola ocean and subsequently was tectonically juxtaposed with Paleoproterozoic subduction complexes during the Lapland-Kola collisional orogeny. Second, the Archean Ozerchanka block may represent the edge of an adjacent Archean continent exposed in an erosional window within the Paleoproterozoic Poriya Guba tectonic mélange.

Keywords: Lapland-Kola orogen, tectonic mélange zone, Poriya Guba, granulites

УДК 552.13:552.16

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОД АРХЕЙСКОГО ГРАНУЛИТ-ЧАРНОКИТ-ЧАРНОЭНДЕРБИТОВОГО КОМПЛЕКСА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК, СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ¹

© 2025 г. В. М. Козловский^{1, 2, *}, Е. Б. Курдюков¹, М. В. Стрельников¹, В. В. Травин³,
Т. Ф. Зингер⁴, М. А. Голунова^{1, 5}, И. С. Волков¹, С. А. Ушакова⁵, В. И. Таскаев¹, А. И. Якушев¹

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

²Российский геологоразведочный университет, Москва, Россия

³Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия

⁴Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,

Московская обл., Черноголовка, Россия

*e-mail: bazily.koz@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2024 г.

После доработки 02.10.2024 г.

Принята к публикации 30.11.2024 г.

В Северной Карелии детально изучен архейский массив гранулитов и чарнокитоидов Поньгома-Наволоки: составлена геологическая карта массива и его метаморфического обрамления, охарактеризованы особенности петрографического состава магматических и метаморфических пород, определены P – T условия формирования главных разновидностей пород методом мультиминеральной термобарометрии и методом псевдосечений. Установлено, что массив Поньгома-Наволоки сформировался в две интрузивные фазы на разных глубинных уровнях коры. В первую интрузивную фазу сформировался массив двупироксеновых чарноэндербитов при 8–11.2 кбар и 925–970°C. Во вторую дайковую фазу сформировались дайки ортопироксен-биотитовых чарнокитов при 5.6–6.8 кбар и 830–850°C и биотитовых гранитов при 6.8–7.0 кбар и 730–740°C. Скорее всего, дайки относятся к разным фациям температуры и активности воды. Формирование чарнокитов и гранитов являлось следствием процессов чарнокитизации и гранитизации чарноэндербитов, проходивших под действием водно-солевых растворов. Гранулитовый метаморфизм в блоках metabазитов, заключенных в интрузии чарноэндербитов, имеет контактную природу. Он обусловлен тепловым воздействием чарноэндербитов на породы кровли и стенки магматической камеры. Высокие температуры метаморфизма metabазитов (более 900°C) и отсутствие ореолов мигматизации обусловлены малым содержанием воды в эндербитах.

Ключевые слова: гранулитовый метаморфизм, эндербиты, чарнокиты, амфиболиты, физико-химическое моделирование, минералогическая термобарометрия, Беломорский подвижный пояс

DOI: 10.31857/S0869590325030026 **EDN:** TTPNUT

ВВЕДЕНИЕ

Архейские гранулит-чарнокит-эндербитовые комплексы являются характерными ассоциациями докембрийских кратонов. Они известны практически для всех древних кристаллических щитов и выступов фундамента платформ: в Беломорско-Лапландском подвижном поясе

Фенноскандинавского щита (Король, 2005, 2011, 2018), в поясе Лимпопо, расположенном между кратонами Каапваль и Зимбабве (Smit et al., 2011; Перчук, 2006), в Шарыжалгайском выступе Сибирской платформы (Петрова, Левицкий, 1984) и др. Формирование этих комплексов связано с началом масштабной эпохи гранитообразования на рубеже архея–протерозоя, характеризующейся возрастанием роли калиевых гранитов и чарнокитов. При этом в большинстве комплексов отмечается широкое развитие ретроградных метаморфических

¹Дополнительные материалы размещены в электронном виде по doi статьи.

минеральных ассоциаций, сформировавшихся на стадии остывания этих комплексов, а проградные ассоциации и ассоциации пика метаморфизма обычно оказываются редуцированными. Кроме того, более поздние палеопротерозойские метаморфические события также приводят к тому, что архейские минеральные ассоциации оказываются безвозвратно утраченными для наблюдения. Поэтому архейские комплексы с хорошей сохранностью проградных метаморфических ассоциаций и ассоциаций пика метаморфизма, несущие информацию о глубине и условиях генерации магматических расплавов, сформировавших древнюю континентальную кору, представляют несомненный интерес.

Из анализа литературных источников и наших наблюдений следует, что в архейских проявлениях гранулитов и чарнокитоидов Карелии наилучшая сохранность проградных и высокотемпературных минеральных ассоциаций отмечается в массиве Поньгома-Наволока в центральной части Беломорского подвижного пояса (далее БПП), а также в Карецком массиве Южного Беломорья. Наиболее обнаженный и поэтому детально изученный массив Поньгома-Наволока расположен на беломорском побережье в ≈ 6 км к юго-востоку от устья р. Поньгома и в ≈ 45 км к северу от г. Кемь (рис. 1а).

Массив эндробитов на о-ве Поньгома-Наволока был открыт Л.А. Косым, К.М. Кошицем и Н.Г. Судовиковым при геологической съемке в 1935 г. (Косой, 1936). Впоследствии изучение геологического строения массива и петрографические исследования слагающих его пород проводились Н.Г. Судовиковым (1937, 1939), К.А. Шуркиным (Магматические ..., 1980), Т.Ф. Зингер (Зингер, 1994; Глебовицкий, Зингер, 2000; Zinger et al., 1996, 1999), В.С. Байковой и др. (2001, 2005), Г.М. Друговой и др. (1977, 1996), М.М. Стенарем и О.И. Володичевым (1970), В.С. Степановым и А.И. Слабуновым (1994), Н.Е. Король (2011, 2018). Морфология цирконов из пород массива изучалась Т.Ф. Зингер с соавторами (Zinger et al., 1996, 1999; Зингер, 1993), которые показали, что строение и морфология цирконов из пород массива Поньгома-Наволока достаточно полно отражают петрогенетические процессы, протекавшие в породах массива и в его ближайшем окружении. Геохронологическое изучение цирконов из эндробитов массива Поньгома-Наволока и контактирующего с ним массива метадiorитов было проведено О.А. Левченковым и др. (1996). Изотопно-геохимическое изучение пород массива выполнено Л.К. Левским и др. (2009). Геологические карты массива Поньгома-Наволока были составлены в разное время Л.А. Косым (Судовиков, 1937), К.А. Шуркиным (Магматические ..., 1980), Т.Ф. Зингер (Zinger et al., 1996), В.С. Степановым и А.И. Слабуновым (1994). Геологическая карта, включающая массив гранулитов и чарнокитоидов

Поньгома-Наволока и его ближайшее метаморфическое обрамление, была составлена авторами статьи на основе полевых работ 2017–2022 гг. (рис. 1). В ходе этих работ было установлено, что в породах, слагающих массив Поньгома-Наволока, можно выделить не менее двух интрузивных фаз и двух температурных фаций. Последующее изучение геохимических особенностей пород массива показало, что выплавление чарноэндробитов, слагающих главную интрузивную фазу, проходило на глубине около 45 км ($P = 14.8$ кбар, $T = 1030\text{--}1080^\circ\text{C}$) в результате воздействия на амфиболиты концентрированных Na-K-SiO₂ метаморфических флюидов (Козловский и др., 2022, 2023). Анализ корреляционных соотношений петрогенных и редких элементов показал, что чарнокиты второй дайковой фазы становления массива были сформированы в результате неизохимических процессов чарнокитизации, проходившей под воздействием K-SiO₂ метаморфических флюидов на чарноэндробиты. Однако петрографические особенности новых, выявленных при съемке горных пород (чарнокиты, граниты), характер взаимоотношений между ними и условия их формирования охарактеризованы только в самых общих чертах. В первоочередную задачу исследований, представленных в настоящей статье, входило петрографическое изучение наиболее представительных разновидностей магматических и метаморфических пород массива Поньгома-Наволоки и определение условий их формирования.

Дополнительный интерес к породам массива Поньгома-Наволока подкрепляется тем, что по предварительным оценкам температура формирования основных гранулитов, находящихся внутри массива чарноэндробитов в виде блоков, превышает 900°C (Король, 2018; Козловский и др., 2022), т.е. температура является весьма высокой даже для пород гранулитовых комплексов. При этом в породах обрамления и в блоках основных гранулитов не наблюдается никаких признаков мигматизации или частичного плавления, а в основных гранулитах отчетливо сохраняется проградный тренд метаморфических преобразований. Эти наблюдения позволяют предположить, что формирование ортопироксенсодержащих пород массива проходило при участии флюидов с низкой активностью воды, обусловивших начало плавления при более высокой температуре (Newton et al., 1998). Многие исследователи других гранулитовых комплексов мира (Индии, Шри-Ланки, Канады, Новой Зеландии) приводят аргументы, где перенос элементов осуществлялся при активной роли флюидов и метасоматоз происходил до или во время анатексиса (Stähle et al., 1987; Pattison, 1991; Hansen, Stuk, 1993; Perchuk et al., 2000; Blattner, 2005; Hansen, Harlov, 2009). В последние годы большое внимание исследователи обращают на участие водно-хлоридного

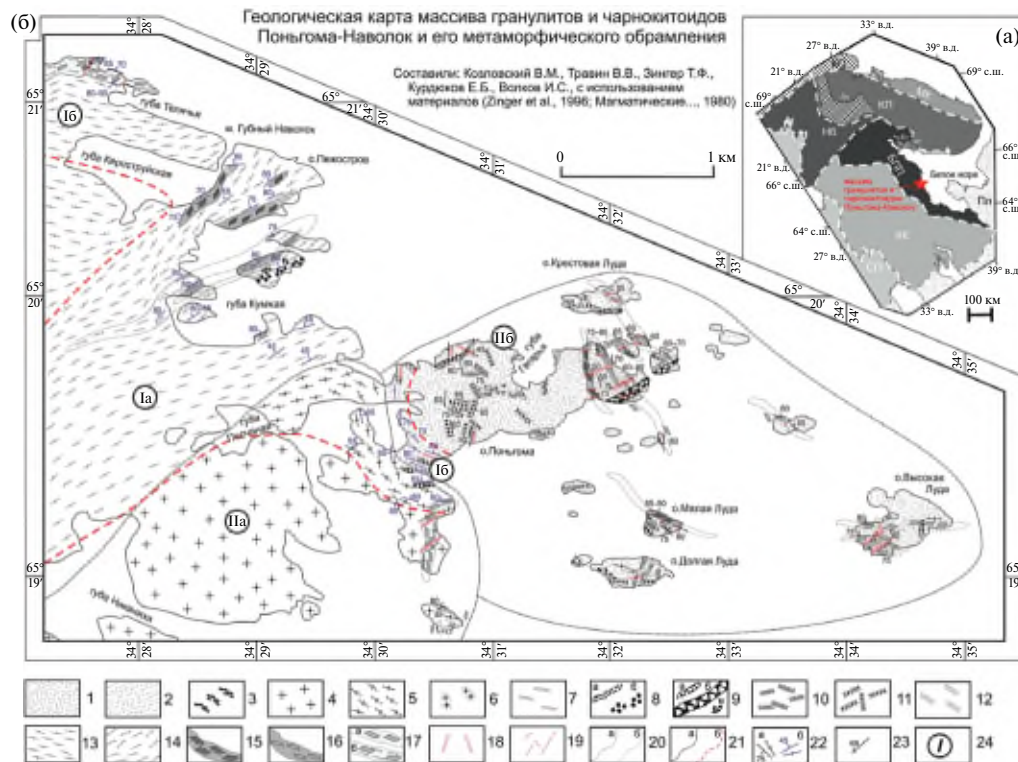


Рис. 1. (а) Схема тектонического районирования Фенноскандинавского щита (Слабунов, 2008) с указанием положения массива Поньгома-Наволока. (б) Геологическая карта массива гранулитов и чарнокитоидов Поньгома-Наволока и его метаморфического обрамления (по данным авторов 2017–2020 гг. и уточненная в 2022 г.).

1–3 – чарноэндрбиты: 1 – однородные, преимущественно массивные, мезократовые; 2 – мезократовые и лейкократовые разгнейсованные; 3 – линзы меланократовых чарноэндрбитов в мезократовых разгнейсованных чарноэндрбитах; 4, 5 – метадiorиты: 4 – массивные однородные, 5 – разгнейсованные; 6 – зоны гранитизации и плагиомикроклиновые граниты однородные крупнозернистые; 7 – пегматиты плагиомикроклиновые керамические, предположительно палеопротерозойского возраста; 8 – метаморфизованные дайки комплекса лерцолитов-габброноритов: а – мелкие дайки вне масштаба, б – будинированные фрагменты даек в крутопадающих зонах пластического течения; 9 – метаморфизованные дайки железистых толеитов: а – мелкие дайки вне масштаба, б – крупные дайки в масштабе карты, в – будинированные фрагменты даек в крутопадающих зонах пластического течения; 10 – дайки пегматоидных чарнокитов (вне масштаба); 11 – дайки мелко-среднезернистых чарнокитов (вне масштаба); 12 – дайки лейкократовых аплитовидных плагиогранитов (вне масштаба); 13 – *Grt-Bt-Amph* и *Ep-Bt-Amph* плагиомигматизированные ортогнейсы; 14 – *Grt-Bt* и *Ky-Grt-Bt* глиноземистые парагнейсы; 15–17 – метабазиты разного петрографического состава (амфиболиты полосчатые, апоамфиболитовые *Cpx-(Opx)-Pl*-гранулиты, апоамфиболитовые *Grt-Cpx-Pl* эклогитоподобные породы): 15 – нефрагментированные тела пластинообразной формы с характерной метаморфической полосчатостью, 16 – субсолосные линзы в парагнейсах, однородные с линейной текстурой, 17 – зоны развития фрагментированных тел метабазитов разного состава и текстуры (а – залегающих в виде линз в ортогнейсах, а также в виде останцов и мелких ксенолитов в чарноэндрбитах и метадiorитах, б – залегающих в виде линз в парагнейсах); 18 – мелкие зоны разгнейсования и бластомилонитизации (вне масштаба); 19 – метаморфические прожилки эклогитоподобных пород *Grt-Cpx-Pl* состава в метабазитах (вне масштаба); 20 – геологические границы: а – прослеженные в обнажениях, б – предполагаемые; 21 – предполагаемые границы: а – интрузии чарноэндрбитов первой фазы формирования массива Поньгома-Наволока и интрузии метадiorитов, б – разгнейсованных пород в крутопадающих зонах пластических деформаций; 22 – ориентировка плоскостных текстур: а – гнейсовидность и полосчатость пород вне зон пластического течения (наклонная и вертикальная), б – гнейсовидность и сланцеватость пород в зонах крутопадающего пластического течения (наклонная и вертикальная); 23 – ориентировка агрегатной линейности в однородных чарноэндрбитах; 24 – геологические домены с разной структурно-метаморфической историей: I – зоны пластического течения и интенсивного высокобарного метаморфизма (Ia – северо-восточного простираения, Ib – субширотного простираения), II – жесткие блоки слабо деформированных пород с ограниченным проявлением высокобарного метаморфизма (IIa – массив палеопротерозойских метадiorитов (2.415 млрд лет), IIб – массив чарноэндрбитов, чарнокитов, гранитов и основных гранулитов Поньгома-Наволока (2.728 млрд лет) по (Левченко и др., 1996).

На врезке (а): БПП – Беломорский подвижный пояс, КК – Карельский кратон, МК – Мурманский кратон, КП – Кольская провинция, НБ – провинция Норрботтен, СП – Свекофеннская провинция, КО – области Каледонского орогенеза, Пл – платформенный чехол, Ко – Колвицкая зона меланжа, Уп – Умбинская зона гранулитов, Лп – Лапландский гранулитовый пояс.

флюида в образовании гранулитовых комплексов, который приводит к дегидратации пород и формированию ортопироксеновых минеральных ассоциаций (Newton et al., 1998, 2019; Harlov, 2012; Safonov et al., 2012; Aranovich, 2017). Также нами оценено влияние водно-хлоридных флюидов в процессе формирования массива Поньгома-Наволока.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

В прибалтийской части БПП широко проявлены разноориентированные палеопротерозойские зоны пластического течения (“ductile shear zone”; Ramsay, Huber, 1987), характеризующиеся разгнейсованием и расланцеванием пород в условиях высокобарного метаморфизма. Ранние зоны пластического течения обычно простираются в северо-восточном или субмеридиональном направлении и имеют крутое падение (50° – 90°). Более молодые зоны пластического течения имеют субширотное или северо-западное простирание и пологое падение (5° – 50°) к северу или северо-востоку (Козловский и др., 2020). В этих зонах палеопротерозойские метаморфические процессы проявились наиболее интенсивно, вследствие чего архейские минеральные ассоциации и структуры протолита практически всегда замещены палеопротерозойскими. Однако между отдельными зонами пластического течения иногда сохраняются жесткие блоки относительно слабо деформированных пород. Послепротерозойский метаморфизм пород в таких блоках проходил в статическом режиме, интенсивность метаморфических преобразований пород была минимальна, состав и структура дометаморфического протолита сохранились существенно лучше, чем в окружающих расланцеванных и разгнейсованных породах (Козловский и др., 2021). Поэтому подобные блоки статического метаморфизма можно рассматривать как “окна в дометаморфическое прошлое”, изучение которых помогает понять особенности протекания более ранних геологических процессов.

Одним из таких редких для БПП участков распространения статических блоков, окруженных зонами пластического течения и интенсивного метаморфизма, является район южной части губы Поньгома в Энгозерском сегменте БПП. В этом районе не выявлены пологие зоны пластического течения, сопровождавшиеся высокотемпературным метаморфизмом амфиболитовой фации. Крутопадающие зоны расланцевания и высокобарного метаморфизма формируют две системы: северо-восточного простирания (домен Ia) и северо-западного (домены Ib) (рис. 1б). В строении зон расланцевания принимают участие различные архейские комплексы Беломорья: ортогнейсы ТТГ-комплекса, содержащие линзы амфиболитов

с метаморфической слоистостью, а также парagneйсы, содержащие дайки или силлы однородных ортоамфиболитов. Две системы зон расланцевания оконтуривают домены Па и Пб, представляющие собой блоки нерасланцеванных пород. Домен Па представляет собой Хедостровский массив метадiorитов. Домен Пб, занимающий большую часть о-ва Поньгома-Наволока и прилегающие мелкие острова, представляет собой одноименный массив гранулитов и чарнокитоидов размером примерно 2.5×3.5 км. В центральных частях этих блоков имеется редкая возможность наблюдать в хорошей сохранности архейские магматические и метаморфические породы с характерными для них структурами, а в их краевых частях — перестройку этих структур при метаморфизме, сопровождавшем становление крутопадающих зон пластического течения.

Граница между метадiorитами Хедостровского массива и чарноэнтербитами главной интрузивной фазы массива Поньгома-Наволока на большей части переработана палеопротерозойскими зонами пластического течения, но в единичных выходах можно наблюдать отчетливые интрузивные контакты этих гранитоидов. В зоне контакта отмечены апофизы метадiorитов в чарноэнтербитах и ксенолиты чарноэнтербитов в метадiorитах (рис. 2а, 2б).

В глубине массива диоритов ксенолиты чарноэнтербитов не встречаются. Эти взаимоотношения указывают на более молодой возраст метадiorитов по отношению к чарноэнтербитам. По данным О.А. Левченкова (1996), возраст метадiorитов, определенный по цирконам, составляет 2415 ± 2.5 млн лет и отвечает палеопротерозою. Возраст внедрения чарноэнтербитов, составляющих первую и главную интрузивную фазу массива Поньгома-Наволока, определенный по длиннопризматической популяции цирконов-I с осцилляторной зональностью, составляет 2728 ± 21 млн лет (Левченков и др., 1996) и отвечает архею.

Внутри массивов метадiorитов и чарноэнтербитов расположены крупные блоки пластинчатой формы, сложенные метабазами — амфиболитами, апоамфиболитовыми двупироксен-плагиоклазовыми гранулитами основного состава, *Grt-Cpx-Pl* эклогитоподобными породами. Протяженность этих блоков достигает десятки и сотни метров (от 50 до 800 м), а мощность — 10–40 м. Блоки простираются в северо-западном направлении, субпараллельно генеральному простиранию архейских метаморфических комплексов БПП. В северо-восточной части о-ва Поньгома-Наволока и на прилегающих островах блоки метабазитов формируют три прерывистые фрагментированные полосы, пространство между которыми выполнено в различной степени разгнейсованными чарноэнтербитами (рис. 1). Метабазиты, слагающие эти блоки,

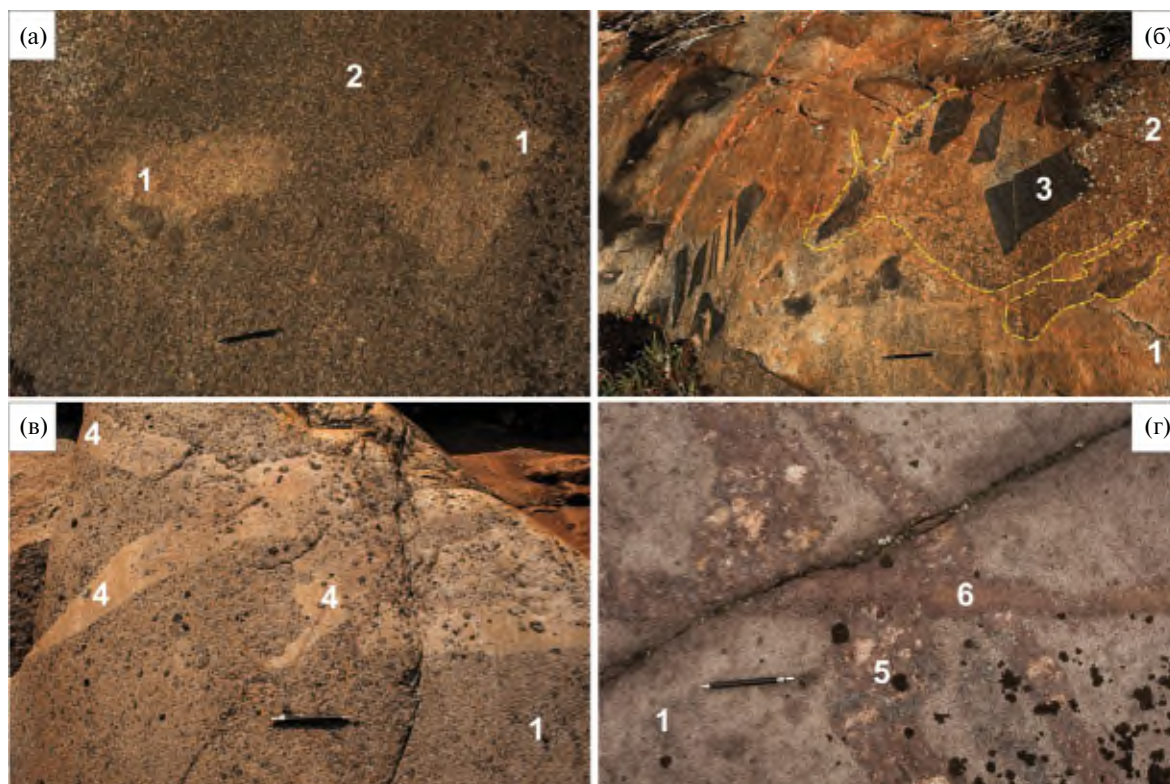


Рис. 2. Геологические взаимоотношения разновозрастных интрузивных пород, слагающих массив Поньгома-Наволоков и его обрамление.

(а) — ксенолиты чарноэндербитов (1) в метадiorитах (2). (б) — апофиз метадiorитов (2) в чарноэндербитах (1). И метадiorиты, и чарноэндербиты содержат ксенолиты амфиболитов (3), однако удлинение ксенолитов и плоскостные текстуры в них ориентированы вдоль разных направлений, что указывает на различное направление течения материала. (в) — прожилки лейкократовых чарноэндербитов (4) формируют разветвленную сеть и локализуются вдоль трещин в мезократовых чарноэндербитах главной интрузивной фазы (1). (г) — дайки пегматоидных чарнокитов (5) секут массив чарноэндербитов (1); дайки мелко-среднезернистых чарнокитов (6) секут и массив чарноэндербитов (1) и дайки пегматоидных чарнокитов (5). При этом краевая часть дайки мелко-среднезернистых чарнокитов имеет пегматоидную структуру. (а, б, г) — горизонтальные обнажения, (в) — наклонное.

обладают ярко выраженной метаморфической полосчатостью, характерной для амфиболитов архейских зеленокаменных поясов Беломорья.

В чарноэндербитах, окружающих крупные блоки метабазитов, не отмечено никаких ротационных структур. В краевой части крупных блоков отмечается расщепление блоков метабазитов на протяженные послойные фрагменты, пространство между которыми выполнено жилами чарноэндербитов (рис. 3а, 3б). Ориентировка этих фрагментов также выдержана в северо-западном направлении. Только в местах перегиба крупных пластин метабазитов отмечается их фрагментация на изометричные угловатые обломки, сцементированные материалом чарноэндербитов и представляющие магматическую брекчию (рис. 3в).

В блоках метабазитов, где доминируют двупроксен-плаггиоклазовые гранулиты, отмечаются участки перекристаллизации жильной формы. Жилы ориентированы хаотично, но преобладают жилы, залегающие согласно со слоистостью

вмещающих гранулитов; мощность жил составляет 1–8 мм. Перекристаллизация гранулитов в этих жилах выражается в том, что породы приобретают гигантозернистую структуру (размер зерен минералов достигает 1–5 мм).

Массивы чарноэндербитов и метадiorитов разрезаются палеопротерозойскими дайками гранатовых метагabbро, по составу соответствующими широко распространенному в БПП дайковому комплексу железисто-титанистых гранатовых метагabbро (железистых толеитов) с возрастом 2114 ± 16 млн лет (Stepanova, Stepanov, 2010). Преимущественное простирание даек — субширотное и северо-восточное. Мощность даек обычно составляет 1–5 м, а протяженность по простиранию изменяется в пределах 15–100 м. Наиболее крупная дайка в восточной части массива имеет мощность 30–50 м и прослежена по простиранию более чем на 400 м (рис. 1). В дайках гранатовых метагabbро, расположенных внутри массива чарноэндербитов и поэтому слабо подверженных

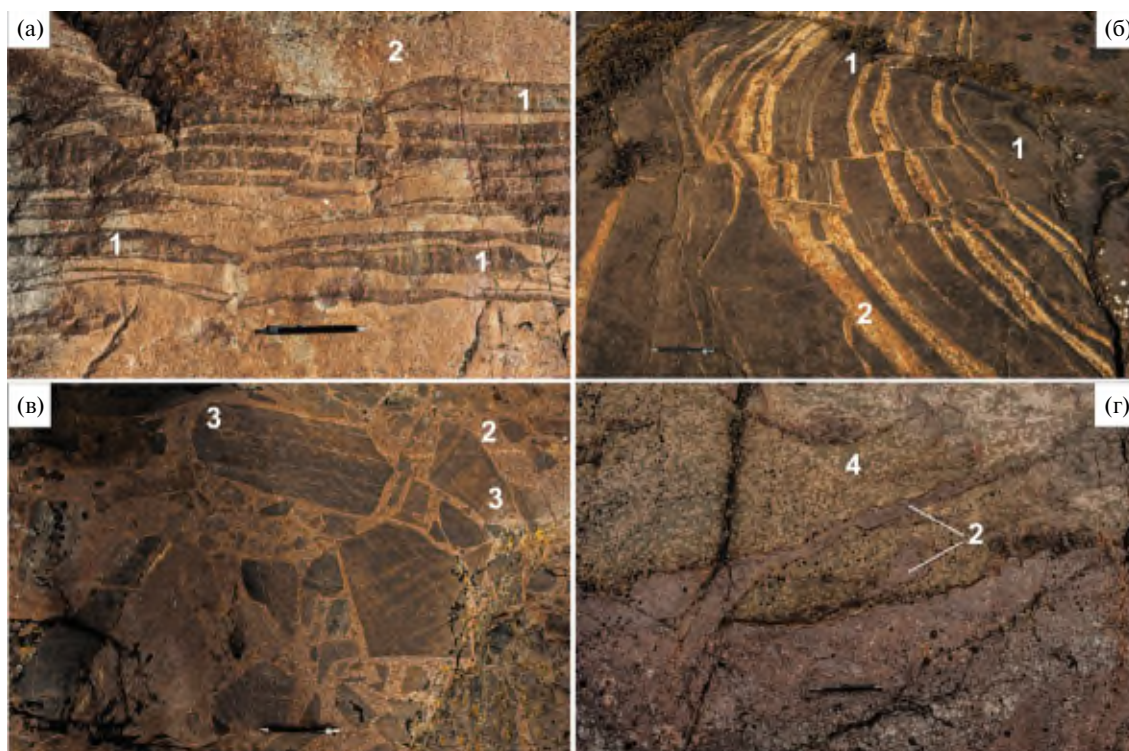


Рис. 3. Геологические взаимоотношения чарноэндербитов, метабазитов и гранатовых метагаббро. (а) — расщепленные фрагменты амфиболитов (1) в чарноэндербитах (2). (б) — жильные послойные инъекции чарноэндербитов (2) по трещинам в пластине амфиболитов (1). (в) — магматическая брекчия, сформированная в зоне изгиба крупной пластины метабазитов: дезориентированные обломки апоамфиболитовых гранулитов (3) цементируются чарноэндербитовым материалом (2). (г) — ремобилизованный жильный материал чарноэндербитов (2) выполняет трещины в контактовой зоне даек гранатовых метагаббро (4). (а–г) — горизонтальные обнажения.

палеопротерозойскому метаморфизму, хорошо сохранилась магматическая минеральная ассоциация ($Orx + Crx + Pl$). При этом дайки этого комплекса, попавшие в палеопротерозойские зоны пластических деформаций и метаморфизма (за пределами массива чарноэндербитов), обычно полностью эклогитизированы (Козловский и др., 2021). В узкой приконтактной зоне чарноэндербиты и гранатовые метагаббро иногда формируют “обратные” геологические соотношения: жилы чарноэндербитов заполняют трещины в гранатовых метагаббро (рис. 3г).

Магматические породы, слагающие массив Поньгома-Наволока, сформировались в две интрузивные фазы (Козловский и др., 2022, 2023). В первую фазу внедрения сформировался интрузивный массив, сложенный очень однородными двупироксеновыми чарноэндербитами (рис. 1). Большинство чарноэндербитов — мезократовые, но в краевой части массива на о-ве Долгая Луда и рядом отмечены краевые, более меланократовые фации чарноэндербитов, незначительно обогащенные цветными минералами и обедненные плагиоклазом. Меланократовые чарноэндербиты встречаются в виде единичных линз размером не более 0.2×1.5 м среди мезократовых чарноэндербитов.

Лейкократовые разновидности чарноэндербитов, обогащенные плагиоклазом, обычно формируют ветвящиеся жильные тела неупорядоченной ориентировки и невыдержанной мощности (от 1–2 см до 2–3 м), осложненные многочисленными апофизами, раздувами и пережимами; существенно реже — жилы простой клиновидной формы мощностью 10–50 см и протяженностью 3–4 м, секущие мезократовые чарноэндербиты (рис. 2в). Тела лейкократовых чарноэндербитов встречаются преимущественно в центральной части массива в районе губы Гагарья.

Вторая интрузивная фаза представляет собой дайки биотит-ортопироксеновых чарнокитов и биотитовых гранитов. Эти дайки расположены только внутри массива чарноэндербитов и не обнаружены за его пределами. Среди чарнокитов известны две структурные разновидности — пегматоидные (с размером зерен 20–40 мм) и мелко-среднезернистые. Наибольшее количество чарнокитовых тел отмечено в центральной части массива. Дайки обеих разновидностей чарнокитов секут массив чарноэндербитов; апофизы и раздувы не характерны. По простиранию дайки чарнокитов обычно группируются в две системы. Доминируют дайки северо-западного простирания, реже

встречаются дайки северо-восточного простирания (рис. 1). Мощность даек пегматоидных чарнокитов обычно невелика и составляет 10–40 см при протяженности 3–5 м. Мелко-среднезернистые чарнокиты могут формировать как сопоставимые по мощности и протяженности дайки, так и дайки большей мощности — до 2–3 м и протяженностью 10–50 м. Обычно мелко-среднезернистые чарнокиты секут тела пегматоидных чарнокитов (рис. 2г). Иногда между этими породами наблюдаются более сложные взаимоотношения: краевые зоны даек представлены пегматоидными чарнокитами, центральные — среднезернистыми (рис. 2г). В участках кучного распространения чарнокитовых тел чарноэндрбиты чарнокитизированы (Козловский и др., 2023). Макроскопически это иногда проявляется в том, что в чарноэндрбитах начинают формироваться порфиробласты кремового микроклина. С процессом чарнокитизации связано формирование в чарноэндрбитах популяции округлых цирконов-II с редуцированной осцилляторной зональностью, возраст которых составляет 2718 млн лет (Левченков и др., 1996).

Биотитовые граниты — самая малоизученная разновидность интрузивных пород массива. Макроскопически они очень похожи на чарнокиты, но отчетливо отличаются от них более светлой окраской микроклина. Обычно биотитовые граниты формируют изометричные или слабо вытянутые жильные тела размером 3–10 м среди чарноэндрбитов главной фазы, реже — дайки с субпараллельными контактами, секущие чарноэндрбиты. Как и в чарнокитах, в биотитовых гранитах отмечаются пегматоидные и мелко-среднезернистые разновидности. Практически всегда эти разновидности присутствуют в одном жильном теле. Вокруг тел биотитовых гранитов чарноэндрбиты микроклинизированы, причем ореолы экзоконтактовой микроклинизации существенно превышают размеры самих гранитовых тел, достигая нескольких десятков метров (рис. 4).

Важно отметить, что биотитовые граниты, в отличие от чарнокитов, распространены преимущественно в северо-восточной краевой части массива и не встречены в центральной. Иначе говоря, внутри массива граниты и чарнокиты разобщены и совместных секущих контактов не формируют.

Несмотря на хорошую сохранность магматических и метаморфических пород и геологических взаимоотношений между ними, породы южных доменов IIa и IIб, сложенных метадiorитами, гранулитами и чарнокитоидами и дайками гранатовых метагаббро, несут локальные следы метаморфических преобразований, вызванные формированием палеопротерозойских зон пластического течения в доменах Ia и Ib. В результате этих преобразований в гранитоидах формируются отдельные не протяженные и маломощные (обычно мощностью

0.1–1.0 м) зоны разгнейсования и бластомилонитизации, внутри которых породы приобретают текстуру “прямого гнейса” (рис. 5а, 5б). В таких участках разгнейсования по чарноэндрбитам развивается гранат-биотитовая ассоциация. При этом сами породы становятся неотличимыми от гнейсов ТТГ-комплекса в обрамлении массива ни по текстуре, ни по минеральному составу.

В более компетентных породах — амфиболитах и апоамфиболитовых гранулитах и в дайках гранатовых метагаббро формируется серия субпараллельных разрывных нарушений сбросо-сдвиговой природы небольшой протяженности (50–100 см). Кроме того, в породах базитового состава регулярно развивается новообразованный метаморфический парагенезис — $Grt + Cpx + Pl$, аналогичный апобазитовым эклогитоподобным породам в крутопадающих зонах пластического течения (Козловский и др., 2020). В центральных частях тел амфиболитов и даек базитов эта минеральная ассоциация развивается в виде изометричных пятен размером 1–3 см; при этом породы приобретают характерную пятнистую текстуру (рис. 3г и рис. 5в). Эти пятна часто группируются вдоль отдельных направлений, определяемых положением сколовых трещин (рис. 5в). В краевых частях компетентных тел метабазитов метаморфическая ассоциация эклогитоподобных пород обычно формирует густую сеть тонких субпараллельных линзовидных микропрожилков “просечек” (мощностью 1–2 см и протяженностью 5–15 см). “Просечки” гранат-клинопироксеновых эклогитоподобных пород имеют отчетливое секущее положение по отношению к полосчатости метабазитов (рис. 5г). В участках наиболее интенсивного метаморфического преобразования $Grt-Cpx-Pl$ прожилки срастаются между собой, а метабазиты остаются только в реликтах. Простирание таких “micro shear-zones” северо-восточное, субпараллельное генеральному простиранию зоны пластического течения в домене Ia.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКИ ОЦЕНОК УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОД

Все аналитические работы проводились в ЦКП “ИГЕМ-Аналитика” (ИГЕМ РАН, Москва). Содержания пороодообразующих и малых элементов в породах определялись методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном спектрометре последовательного действия, модель Axios производства компании PANalytical (Нидерланды). Анализ выполнен по методике 439-РС НСАМ ВИМС 2010. Подготовка препаратов для анализа выполнена по технологии обратного плавления. Содержание железа вне зависимости от действительного валентного состояния

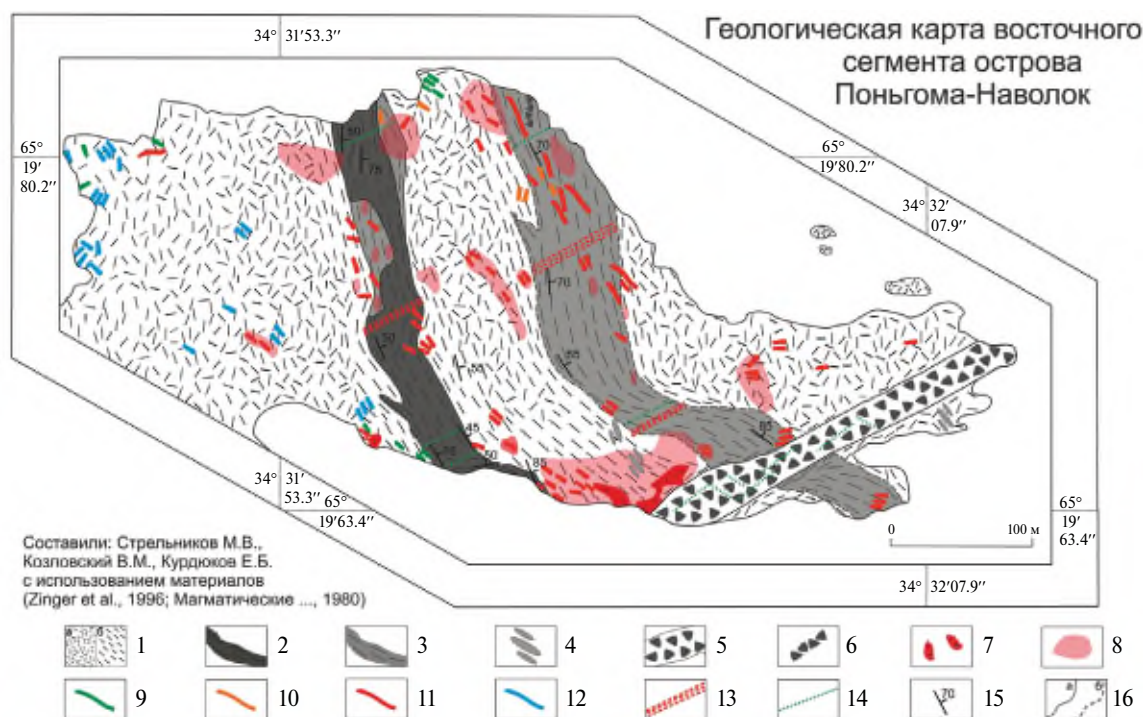


Рис. 4. Геологическая карта восточного сегмента о-ва Поньгома-Наволока.

1 – *Cpx-Orx*-чарноэнтербиты однородные мезократовые: а – массивные, б – разнгейсованные. 2 – останцы метабазитов, сложенные амфиболитами, *Cpx-Orx-Pl* апоамфиболитовыми гранулитам и *Grt-Cpx-Pl* эклогитоподобными породами. 3 – зоны разлинзованных и будинированных останцов метабазитов среди чарноэнтербитов. 4 – отдельные линзы и будины метабазитов. 5 – крупные дайки гранатовых метагabbро (железистых толеитов) (в масштабе карты). 6 – мелкие дайки гранатовых метагabbро (железистых толеитов) (вне масштаба). 7 – некрупные тела однородных крупнозернистых *Vt*-гранитов. 8 – зоны гранитизации (калишпатизации) в чарноэнтербитах. 9 – жилы лейкократовых пегматоидных и крупнозернистых *Cpx-Orx* чарноэнтербитов (вне масштаба). 10 – жилы и дайки пегматоидных, крупно-, средне- и мелкозернистых однородных гранитоидов неопределенного состава (вне масштаба). 11 – жилы и дайки пегматоидных, крупно-, средне- и мелкозернистых однородных *Vt*-гранитов (вне масштаба). 12 – жилы и дайки пегматоидных и мелкокристаллических *Vt-Orx*-чарнокитов (вне масштаба). 13 – мелкие зоны пластического течения (вне масштаба). 14 – метаморфические прожилки *Grt-Cpx-Pl* состава в амфиболитах (вне масштаба). 15 – элементы залегания метаморфической слоистости в метабазитах или гнейсовидности в разнгейсованных чарноэнтербитах. 16 – геологические границы: а – достоверные, б – предполагаемые.

представлено в суммарной форме оксида $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$. Пересчет валового химического состава пород на модалный состав проводился с помощью программы MC14 (Чудненко и др., 2014). Химические анализы пород и их пересчет на модалный состав приведен в Supplementary² 1.

²Дополнительные материалы к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены в: Supplementary 1, ESM_1 – Химический и модалный состав гранитоидов гранулит-чарнокитоидного массива Поньгома-Наволока; Supplementary 2 – Результаты микрозондовых определений составов породообразующих минералов (мас. %) из пород гранулит-чарнокитоидного массива Поньгома-Наволока и их пересчет на кристаллохимические формулы: ESM_1 – ортопироксенов, ESM_2 – клинопироксенов, ESM_3 – биотитов, ESM_4 – амфиболов, ESM_5 – гранатов, ESM_6 – плагиоклазов и Na-K-полевых шпатом.

Анализы составов минералов проводились на микроанализаторе JXA-8200 при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 20 нА. Время накопления импульсов – 10 с на каждый элемент. Кристаллохимические формулы минералов и вычисление соотношений минералов рассчитывались с использованием программ Make_mineral (С.С. Абрамов, ИГЕМ РАН, устное сообщение); формулы амфиболов рассчитывались по (Schumacher, 1997), пироксенов – по (Cawthorn, Collerson, 1974), формулы плагиоклазов – на 8O^{2-} , биотитов – на 11O^{2-} . Наименование амфиболов определялось по классификации (Leake et al., 1997); для наименования пироксенов использовалась классификация по (Morimoto et al., 1988). Химические анализы минералов и их пересчет на кристаллохимические формулы приведены в Supplementary 2.

Построение мультиминеральных моновариантных равновесий для оценки *P–T* параметров метаморфизма проводилось методом TWEQU

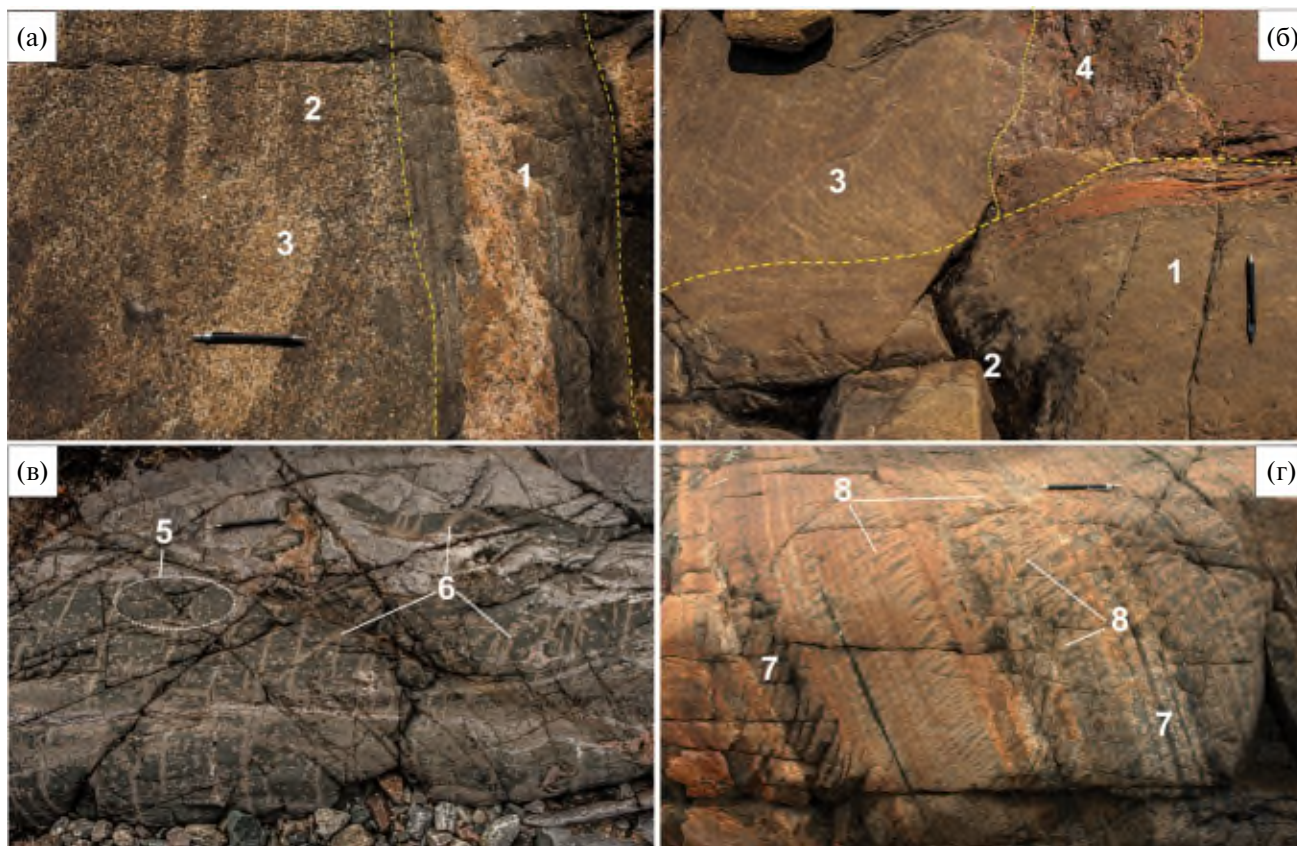


Рис. 5. Геологическое проявление палеопротерозойского метаморфизма в породах массива Поньгома-Наволока и породах обрамления.

(а) – зона рассланцевания и калишпатизации (1) в метадiorитах (2) и ксенолит чарноэндербитов в метадiorитах (3). (б) – зона рассланцевания и калишпатизации (1) сечет массив чарноэндербитов (3) и жилы пегматоидных чарнокитов (4). (в) – участки пятнистой текстуры в дайке гранатового метагabbро, обусловленные гломеропорфировыми агрегатами граната (5); (6) – концентрация выделений граната вдоль трещин скола. (г) – амфиболиты с первичной метаморфической полосчатостью (7) секутся серией тонких субпараллельных прожилков *Grt-Cpx-Pl* эцлогитоподобных пород (8), ориентированных согласно северо-восточному простиранию мощной зоны пластического течения в домене Ia в обрамлении массива.

(Berman, 1991) с использованием баз взаимосогласованных термодинамических данных (электронная база данных DEC06), учитывающих свойства многокомпонентных твердых растворов (Berman, Aranovich, 1996; Aranovich, Berman, 1996; Berman et al., 1995; Mader, Berman, 1992; Перчук, Аранович, 1991). Расчеты и построение линий моновариантных равновесий проводились с использованием программ winTWEQU_v234, автор Р. Берман, и приложений к TWEQU_view TWEQU_comb, автор Д.В. Доливо-Добровольский.

Исследования флюидных включений выполнялись в ИЭМ РАН на термостойке “Linkam” с рабочим температурным интервалом от -196°C до 600°C (THMSG 600) и автоматическим режимом нагревания и охлаждения образца со скоростью от 0.1 до $90^{\circ}/\text{мин}$. Приблизная точность измерений соответствовала $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Систематическая калибровка установки производилась по природным (CO_2 , Camperio, Alps) и синтетическим (H_2O)

включениям в кварце. Визуализация измерений осуществлялась с помощью оптического микроскопа и ЭВМ. Для расчета плотности и мольных объемов и флюидных включений использовалась программа FLUIDS (Bekker, 2003). Построение изохор проводилось по (Duan et al., 1992, 1996).

Моделирование условий формирования чарноэндербитов, чарнокитов и гранитов проводилось методом минимизации энергии Гиббса (методом псевдосечений) с использованием программного комплекса PERPLE_X 6.8.7. (Connolly, 2005) в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-O}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$. В качестве модельного были выбраны реальные составы наиболее однородных и малоизмененных пород: чарноэндербита (обр. ПНГ-58), чарнокита (обр. ПНГ-113), гранита (обр. ПНГ-281). Использовались следующие модели минералов–твердых растворов: feldspar (Fuhrman, Lindsley, 1988), Opx(W), Gt(W), Bi(W) (White et al., 2014), Cpx(HP) (Holland, Powell, 1996), Amph(DHP)

(Dale et al., 2000). В расчетах использовалась модель тоналитового расплава melt(G) (Green et al., 2016)³. В качестве компонентов флюида были выбраны H_2O , CO_2 и $NaCl$, свойства смешения которых рассчитывались по модели Л.Я. Арановича и др. (2010). CO_2 и $NaCl$ взяты только как компоненты, регулирующие активность H_2O во флюиде. Моделирование условий выплавления чарноэндрбитов из амфиболитов, проведенное нами ранее, показало, что этот процесс проходил под действием флюидов с низкой активностью H_2O ; содержание воды в магматических расплавах составляло не более 4–5 мас. % (Козловский и др., 2023). При этом в чарноэндрбитах весьма ограничено распространены водные минералы и не встречены карбонаты, поэтому моделирование условий формирования чарноэндрбитов проводилось в системе недосыщенной водой и при отсутствии CO_2 . Количество H_2O было взято равным 1.1 мас. %, что соответствует результатам измерения потерь при прокаливании. Формирование чарнокитов и гранитов сопровождалось существенными метасоматическими изменениями во вмещающих породах, в кварце которых были обнаружены как водно-солевые, так и углекислотные включения. Соответственно, формирование чарнокитов и гранитов моделировалось в условиях насыщенности системы H_2O - CO_2 - $NaCl$ флюидом.

Содержание $NaCl$ во флюиде задавалось дискретно: 7, 15, 20, 30, 40 мол. %. Для каждого уровня концентрации $NaCl$ в чарнокитах и гранитах подбирались доля CO_2 , чтобы на псевдосечении P – T добиться максимально кучного схождения (суперпозиции) изолиний молекулярных отношений в минералах или содержания какого-либо минерала (изоплет). Содержание свободного O_2 как параметра, отражающего содержание Fe_2O_3 в системе, корректировалось на заключительном этапе дискретно – 0.08, 0.12, 0.18, 0.20 мас. % также по принципу максимальной суперпозиции изоплет. Однако на расположение полей минеральных ассоциаций доля O_2 существенного влияния не оказывала. В качестве молекулярных отношений для построения изоплет, отражающих состав пироксена и биотита, были выбраны: $f^4 = FeO/(FeO + MgO)$ и $al = Al_2O_3/(Al_2O_3 + FeO + MgO)$, а также содержание An минерала в плагиоклазе.

³Здесь и ниже на рис. 15, 16, 17, 18 символы термодинамических моделей минералов и твердых растворов приведены по базам данных hp11ver.dat и solution_model(687), используемым в PERPLE_X 6.8.7.

⁴Железистость $f = FeO/(FeO + MgO)$, мол.; глиноземистость $al = Al_2O_3/(Al_2O_3 + FeO + MgO)$, мол.

ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

На TAS диаграмме, рекомендованной ВСЕГЕИ (Шарапенюк и др., 2013), чарноэндрбиты главной фазы внедрения массива Поньгома-Наволока расположены в поле группы пород нормальной щелочности (рис. 6).

Наиболее распространенная их разновидность – мезократовые чарноэндрбиты компактно расположились в поле гранодиоритов. Меланократовые чарноэндрбиты, обнаруженные в линзах в контактовой зоне массива – относительно низкокремнеземистые и расположены в поле кварцевых диоритов и диоритов. Лейкократовые чарноэндрбиты, формирующие ветвистые прожилки среди мезократовых чарноэндрбитов в центральной части интрузии, частично смещены в поле более кремнеземистых и более щелочных пород и находятся на границе полей гранитов и умеренно-щелочных гранитов.

В отличие от чарноэндрбитов, чарнокиты и граниты образуют широкое размытое поле преимущественно в области умеренно-щелочных гранитов и умеренно-щелочных лейкогранитов. Чарнокиты и граниты неразличимы по соотношению SiO_2 –($Na_2O + K_2O$). На диаграмме модального состава пород, предложенной В.М. Шемякиным (1976)⁵, см. рис. 7 для чарнокитоидов, мы наблюдаем совершенно разную картину расположения точек составов пород чарноэндрбитов, чарнокитов и гранитов.

Анализ чарноэндрбитов (мезо-, лейко- и меланократовых) формируют кучное скопление, преимущественно в поле чарноэндрбитов, незначительно заходя в приграничные части полей монцэндрбитов и мангероэндрбитов. Такое кучное расположение точек составов можно интерпретировать как совокупность анализов магматических пород, практически не подверженных наложенным метасоматическим изменениям и гранитизации. Чарнокиты, в отличие от чарноэндрбитов, формируют отчетливый тренд от чарноэндрбитов до щелочно-полевошпатовых чарнокитов. Этот тренд иллюстрирует постепенное обогащение чарнокитов K и Si . Такая же закономерность характерна и для гранитов. Кроме того, на этот тренд попадают и некоторые разновидности чарноэндрбитов, подверженные чарнокитизации и гранитизации вблизи контактовых зон с дайками чарнокитов и гранитов.

⁵В области составов пород массива Поньгома-Наволока различные классификации ортопироксеновых гранитов идентичны (Шемякин, 1976; Frost et al., 2008; Rajesh et al., 2012 и др.).

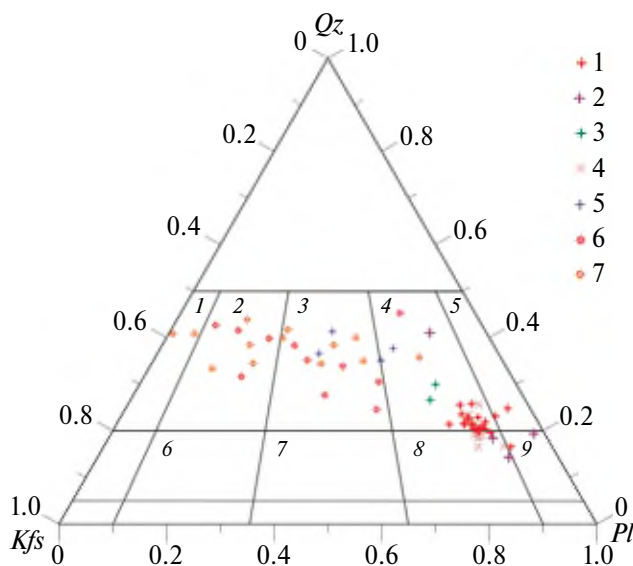


Рис. 7. Модальный состав чарноэндрбитов, чарнокитов и гранитов массива Поньгома-Наволока на диаграмме В.М. Шемякина (1976).

Поля на диаграмме: 1 — биркремиты; 2 — щелочно-полевошпатовые чарнокиты; 3 — чарнокиты; 4 — чарноэндрбиты; 5 — эндрбиты; 6 — сиено-чарнокиты; 7 — монцочарнокиты; 8 — монцоэндрбиты; 9 — мангероэндрбиты. Точки составов пород: 1–5 — чарноэндрбиты: 1 — мезократовые, 2 — меланократовые, 3 — лейкокатовые, 4 — разгнейсованные, 5 — чарнокитизированные; 6 — чарнокиты мелко-среднезернистые и пегматоидные; 7 — граниты.

напоминающая габбровую, т.е. никакой из главных породообразующих минералов не обладает существенным идиоморфизмом. Na-K-Ca-полевой шпат наиболее часто формирует изометричные зерна, реже — короткие, плохо выраженные таблитчатые кристаллы. Клино- и ортопироксены обычно встречаются в виде зерен призматического облика с рваными неровными границами (рис. 8а). Подобный характер взаимоотношений пироксенов и Na-K-Ca-полевого шпата указывает на близкое к одновременному выделению из расплава полевого шпата и пироксенов вблизи солидуса.

Размер зерен минералов чарноэндрбитов обычно составляет 0.2–1.8 мм, однако в породе встречаются редкие крупные таблитчатые выделения Na-K-Ca-полевого шпата, достигающие 3–4 мм. Модальный минеральный состав чарноэндрбитов (см. Supplementary 1) не отличается разнообразием (мас. %): Na-K-Ca-полевой шпат (Na-K-Ca-Fsp) 55–65, щелочной полевой шпат (Kfs) 4–14, кварц (Qz) 14–23, ортопироксен (Opx) 3–11, клинопироксен (Cpx) 2–5, гранат (Grt) 0–3, амфибол (Amph) 0–8, биотит (Bt) 0–4, ильменит (Ilm) 0.8–1.2, магнетит (Mag) 0.6–1.5.

В чарноэндрбитах можно выделить пять минеральных ассоциаций, последовательно сменяющих

одна другую и отвечающих пяти процессам, сформировавшим современный петрографический облик этих пород. Однако однородность химического и модального состава (рис. 6 и 7) и петрографические наблюдения говорят о том, что в строении чарноэндрбитов, вероятно, доминирует только одна из этих ассоциаций. Эта главная минеральная ассоциация отвечает процессу кристаллизации чарноэндрбитов из магматического расплава. Она сложена Na-K-Ca-полевым шпатом-I (с антипертитовой структурой), ортопироксеном, клинопироксеном-I и кварцем. Среди рудных минералов доминируют ильменит и магнетит, реже встречается пирит.

Na-K-Ca-полевой шпат-I чарноэндрбитов обычно практически незональный; его состав отвечает олигоклаз-андезину (An_{26-30}) при невысокой доле Kfs = 0.02–0.04 мол. % (см. Supplementary 2, ESM_6). Однако анализы этого полевого шпата в наиболее однородных участках структур распада, выполненные широким зондом, позволяют оценить долю Kfs в первичном нераспавшемся полевым шпате, которая предположительно составляла 0.18–0.29 мол. %.

Ортопироксен чарноэндрбитов весьма однороден по строению и составу. Ортопироксен не зонален и практически не содержит включений рудных минералов. Железистость ортопироксена составляет 0.41–0.43 (рис. 9), а содержание Al_2O_3 относительно невысокое (1.32–1.93 мас. %) (см. Supplementary 2, ESM_1); единичные анализы показывают незначительное снижение содержания Al_2O_3 в краевой части ортопироксена на контакте с клинопироксеном до 1.12–1.13 мас. %.

Клинопироксен-I, относящийся к магматической ассоциации, обычно менее идиоморфен, чем ортопироксен; известны случаи обрастания ортопироксена клинопироксеном-I и изометричные включения ортопироксена в клинопироксене-I (рис. 8б). Характер сростаний пироксенов указывает на более позднее формирование клинопироксена-I по отношению к ортопироксену на стадии кристаллизации породы. Призматические зерна клинопироксена содержат тонкие субпараллельные ламеллы ортопироксена толщиной 1.5–2 мкм (рис. 10а). Кроме того, клинопироксен-I магматической ассоциации содержит обильные ориентированные микровключения рудного минерала, по-видимому титаномagnetита или ильменита, размером менее 1 мкм (рис. 8в), сформировавшиеся, возможно, в результате распада первичного, более железистого и титанистого клинопироксена. Анализы химического состава клинопироксена-I располагаются на границе полей авгита и диопсида с железистостью, равной 0.28–0.33 (рис. 9); содержание TiO_2 составляет 0.06–0.17 мас. %. Анализы широким зондом (диаметром 20 мкм) позволили частично интегрировать включения рудного

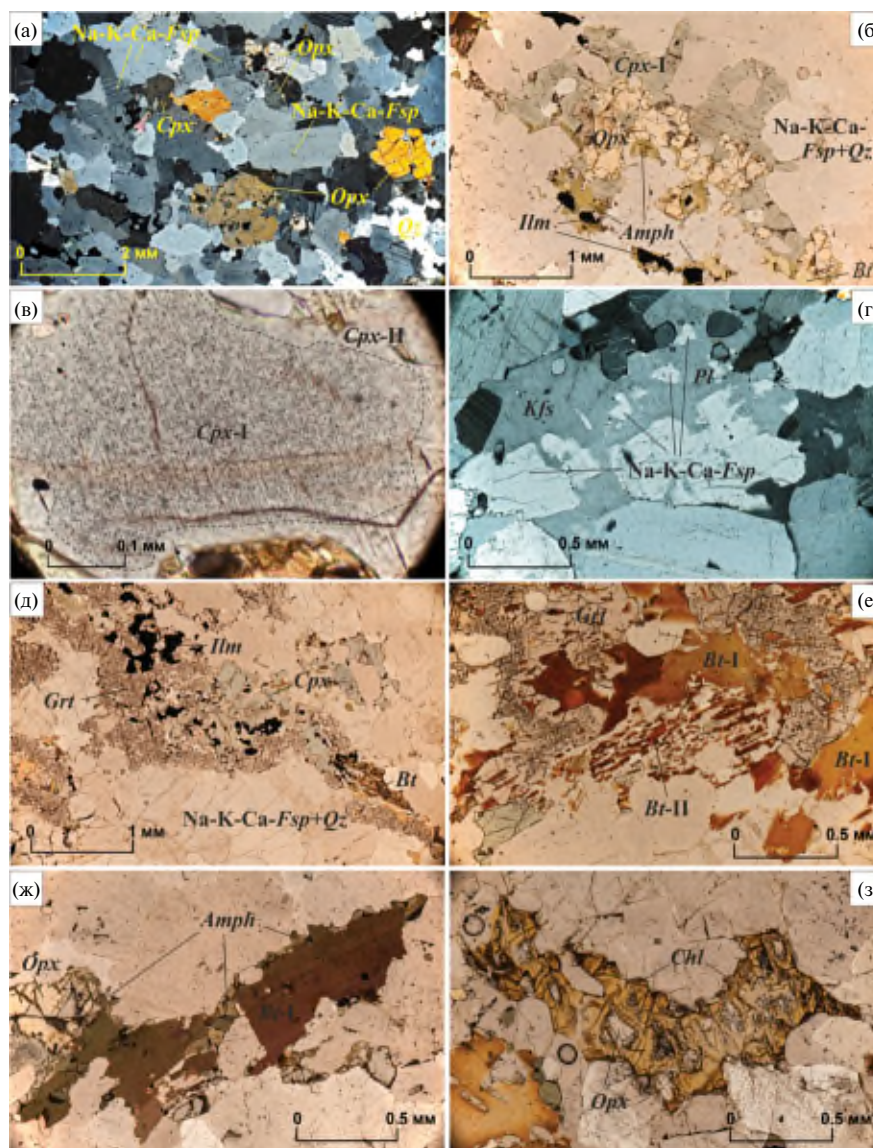


Рис. 8. Структурные и микроструктурные особенности чарноэндрбитов массива Поньгома-Наволока.

(а) — однородная гипидиомифнозернистая структура чарноэндрбитов. *Cpx* и *Opx* образуют короткопризматические зерна с рваными неровными границами, а *Na-K-Ca-Fsp* — плохо оформленные таблитчатые кристаллы. Пироксены содержат включения полевого шпата и заполняют интерстиции между его кристаллами. (б) — взаимоотношения *Opx* и *Cpx-I* в чарноэндрбитах. *Cpx-I* магматической ассоциации обычно менее идиоморфен, чем *Opx*, и иногда обрастает его. *Opx* иногда встречается в виде изометричных включений в *Cpx-I*. Взаимоотношения минералов говорят о том, что *Cpx-I* кристаллизовался после *Opx*. (в) — зональное зерно клинопироксена. Центр зерна *Cpx-I* относится к магматической ассоциации и содержит обильные включения рудного минерала размером менее 1 мкм (вероятно, титаномагнетита или ильменита). Включения, по-видимому, сформировались в результате распада первичного более железистого и титанистого клинопироксена при его остывании. Краевая часть *Cpx-II* включений не содержит; ее формирование связано с процессом чарнокитизации чарноэндрбитов. (г) — замещение *Na-K-Ca*-полевого шпата щелочным полевым шпатом при чарнокитизации чарноэндрбитов. Реликт *Na-K-Ca*-полевого шпата сохранился в ядре зерна щелочного полевого шпата в виде корродированного фрагмента неправильной формы. (д) — развитие короны *Grt* между *Na-K-Ca-Fsp* и *Fe-Mg* минералами (*Cpx*, *Opx*, *Ilm*, *Bt-I*) в чарноэндрбите из краевой части массива, вблизи зон расслаивания и разгнейсования. (е) — развитие метаморфической ассоциации *Grt* + *Bt-II* + *Pl-II* по периферии выделений *Bt-I*. *Bt-II* формирует симплектитовые сростки с *Pl-II* и кварцем. Пластинчатые кристаллы *Bt-I* (сформировавшиеся в более раннем процессе чарнокитизации) остаются в реликтах. (ж) — ретроградная амфиболоизация, затронувшая *Fe-Mg* минералы чарноэндрбитов. Новообразованный *Amph* развивается в виде агрегата изометричных зерен вокруг минералов магматической стадии и стадии чарнокитизации — *Bt-I*, *Ilm*, *Opx*. Фото при одном николе. (з) — замещение ортопироксена хлоритом при низкотемпературных эпигенетических изменениях минералов чарноэндрбитов, чарнокитов и гранулитов. Фото (а, г) — при двух николях, (б, в, д, е, ж, з) — при одном николе.



Рис. 9. Составы клино- и ортопироксенов из чарноэндрбитов, чарнокитов и основных гранулитов массива Поньгома-Наволока на диаграмме *En-Fs-Wo* (Morimoto et al., 1988).

минерала в состав клинопироксена. Они показали, что первичный клинопироксен мог иметь более высокую железистость, составляющую не менее 0.32–0.36, и более высокое содержание TiO_2 , достигавшее не менее 0.24–0.46 мас. % (см. Supplementary 2, ESM_2). Содержание Al_2O_3 в клинопироксене-I обычно невелико и составляет 1.14–1.68 мас. %, что соответствует доле жадеитового минала $Jd_{4.9-5.8}$. Акмитовый минал для клинопироксена-I не характерен, а его содержание переменчиво; в подавляющем большинстве анализов $Ac_{0-0.6}$, поднимаясь в единичных анализах до $Ac_{1.1-3.9}$.

Рудные минералы — магнетит и ильменит образуют изометричные зерна между выделениями полевого шпата и пироксенов. Зерна рудных минералов представляют собой сростки ламелей,

характерные для структур распада твердого раствора. Самостоятельных выделений магнетита и ильменита в чарноэндрбитах не отмечено. Содержание TiO_2 в магнетите из крупных ламелей в структурах распада составляет 12.7–14.1 мас. %.

Вторая по распространенности минеральная ассоциация чарноэндрбитов наиболее хорошо проявлена в областях, где последние прорываются дайками чарнокитов и гранитов. Эта ассоциация, вероятно, отвечает процессам чарнокитизации или гранитизации чарноэндрбитов. Наиболее характерным проявлением этих процессов является замещение Na-K-Ca-полевого шпата-I щелочным полевым шпатом. Последний регулярно формирует межзерновые каймы на контакте зерен Na-K-Ca-полевого шпата. Эти каймы обладают невыдержанной мощностью 5–30 мкм и извилистыми зазубренными границами, корродирующими первичный полевой шпат. Кроме того, щелочной полевой шпат формирует в Na-K-Ca-полевым шпате серию ветвящихся, незакономерно ориентированных антипертитов замещения. Часто щелочной полевой шпат формирует полные псевдоморфозы по Na-K-Ca-полевоому шпату, при этом последний сохраняется в центре зерен щелочного полевого шпата в виде корродированных реликтов неправильной формы (рис. 8г). Аналогичные наблюдения над взаимоотношениями полевых шпатов в гранулитах Лимпопо, Шри-Ланки, Южной Индии и Италии (Safonov et al., 2012; Newton et al., 1998, 2019; Harlov et al., 2012) позволили авторам сделать вывод о причастности KCl-содержащих флюидов к формированию подобных пород. Щелочной полевой шпат обладает муаровым угасанием и плохо выраженным микроклиновым двойникованием; в составе щелочного полевого шпата доля

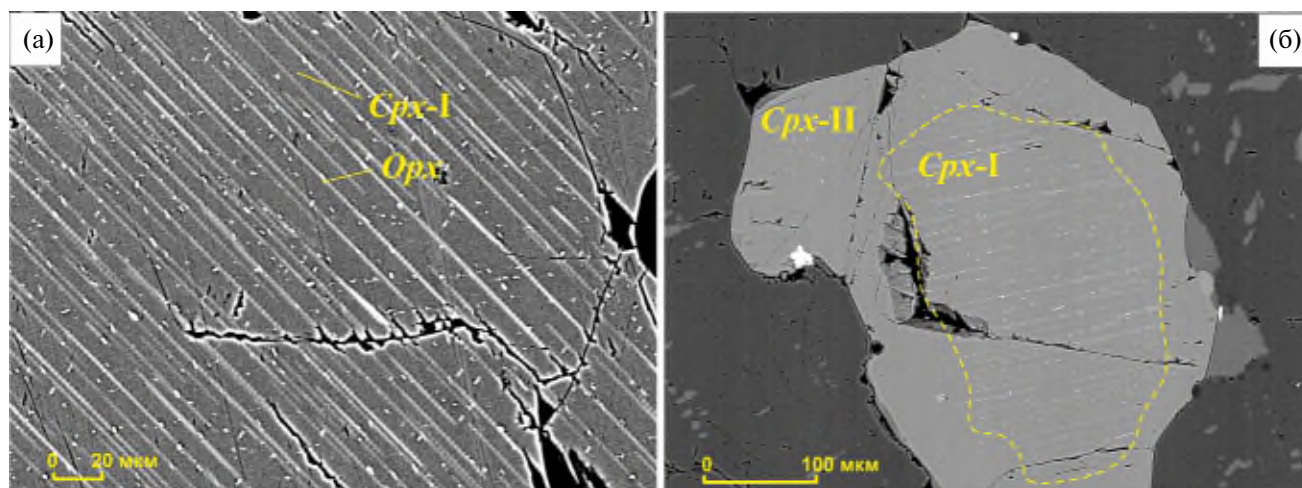


Рис. 10. Неоднородное строение зерен *Srx* из чарноэндрбитов массива Поньгома-Наволока по данным BSE. (а) — тонкие параллельные ламели *Orx* и точечные включения рудного минерала (*Ti-Mag* или *Ilm*) в магматическом *Srx*-I. (б) — зональное строение зерен *Srx*. Магматический *Srx*-I, содержащий ламели *Orx* и включения рудного минерала, обрастает по краям каймой *Srx*-II, сформировавшейся в процессе чарнокитизации чарноэндрбитов. Толщина каймы 10–15 мкм.

альбита невысока — Ab_{3-9} , а пертитовые вроски не характерны.

Характерным проявлением чарнокитизации в чарноэндрбитах является развитие кайм клинопироксена-II по клинопироксену-I и ортопироксену (рис. 10б). Каймы клинопироксена-II имеют невыдержанную мощность 10–50 мкм. Морфологически они хорошо отличимы от клинопироксена-I тем, что не содержат ламелей ортопироксена и включений рудного минерала. По железистости клинопироксен-II близок к клинопироксену-I, но при этом клинопироксен-II заметно обогащен Al_2O_3 (1.94–3.10 мас. %), что выражается в увеличении доли жадеитового минала до $Jd_{5.2-8.9}$.

Типоморфным минералом ассоциации чарнокитизации и гранитизации является биотит-I. Он образует пластинчатые кристаллы с неровными или ступенчатыми краями; размер кристаллов обычно составляет около 0.6–0.8 мм. Биотит оконтуривает выделения пироксенов, которые иногда сохраняются внутри биотита в виде реликтов. Железистость и глиноземистость биотита-I невелики — 0.30–0.34 и 0.19–0.20 соответственно. Однако состав биотита-I часто бывает изменен в результате перекристаллизации и формирования по биотиту-I псевдоморфоз более позднего биотита-II. В связи с этим оценить состав биотита-I можно только по нескольким анализам, сохранившимся в центральных частях его кристаллов. Обращает на себя внимание высокое содержание фтора в биотите, достигающее 0.87–2.21 мас. % (см. Supplementary 2, ESM_3).

Третья минеральная ассоциация в чарноэндрбитах проявлена в краевых частях массива, примыкающих к оконтуривающим его крупным палеопротерозойским зонам рассланцевания и разгнейсования, а также распространена внутри массива в мелких зонах разгнейсования. В чарноэндрбитах, подверженных разгнейсованию, формируется характерная ассоциация — гранат, биотит-II, плагиоклаз-II и кварц. Вне зон пластических деформаций эта ассоциация практически не встречается. Характерным минералом этой ассоциации является гранат, который формирует коронарные структуры вокруг всех ранее образованных железомagneзических минералов (клино- и ортопироксенов, ильменита, биотита-I) в тех местах, где они контактируют с Na-K-Ca-полевым шпатом (рис. 8д). Гранат обычно выделяется в виде изометричных зерен или образует сростки таких зерен. В центральной части граната отмечаются обильные включения кварца, а на периферии зерен количество включений минимально. На контакте с Na-K-Ca-полевым шпатом гранат обычно формирует хорошо выраженные грани и ребра. Однако граница граната, обращенная к Fe-Mg минералам, обычно имеет неровные заливообразные очертания. Состав граната обычно однороден внутри каждого данного коронарного

сростка; но между разными сростками граната в одной породе могут быть заметные различия. Эта особенность говорит о том, что рост граната проходил локально и унаследовал первичные неоднородности химического состава чарноэндрбитов. Вариации состава наиболее типичных гранатов лежат в следующих пределах $Alm = 54–59$ мол. %, $Prp = 19–23$ мол. %, $Grs = 16–19$ мол. %; доля Sps обычно не более 2–5 мол. % (см. Supplementary 2, ESM_5).

Биотит-II, плагиоклаз-II и кварц обычно формируют симплектиты, расположенные по периферии зерен граната. Биотит-II образует, в отличие от биотита-I, мелкие чешуйчатые кристаллы, размером не более 0.1 мм; регулярно встречаются радиально лучистые срастания таких кристаллов (рис. 8е). Биотит-I часто замещается биотитом-II с сохранением первичной крупнопластинчатой морфологии. По составу биотит-II более железистый (0.37–0.39) и незначительно более глиноземистый, чем биотит-I (0.20–0.21) (см. Supplementary 2, ESM_3); содержание фтора в биотите-II составляет 0.83–1.10 мас. %, что заметно меньше, чем в биотите-I (см. Supplementary 2, ESM_3).

Плагиоклаз-II, входящий в биотит-гранатовую ассоциацию разгнейсованных чарноэндрбитов, образует не крупные (0.1–0.15 мм) изометричные или слабо вытянутые незональные зерна, находящиеся в тесном срастании с мелкочешуйчатым биотитом-II (рис. 8е). Состав плагиоклаза-II лишь незначительно более кислый, чем состав первично магматического Na-K-Ca-полевого шпата-I и отвечает олигоклазу An_{23-27} (см. Supplementary 2, ESM_6).

Четвертый процесс, наложенный на чарноэндрбиты и отразившийся в их минеральном составе, — это амфиболизация. Вероятно, она отвечает ретроградным изменениям, проявленным после пика метаморфизма в крутопадающих зонах пластического течения, оконтуривающих массив Поньгома-Наволока. Чарноэндрбиты, на которые наложился палеопротерозойские зоны рассланцевания и разгнейсования (особенно в юго-западной части массива в зоне контакта с массивом метадiorитов), полностью амфиболизированы и превращены в амфибол-плагиоклазовые гнейсовидные породы. На удалении от зон рассланцевания и разгнейсования амфиболизация чарноэндрбитов выразилась фрагментарно. Амфибол образует редкие агрегаты изометричных зерен, расположенные на внешней границе пироксенов, биотита и ильменита; иногда амфибол полностью оконтуривает эти минералы (рис. 8ж). По составу амфибол отвечает паргаситу (Leake et al., 1997) (см. Supplementary 2, ESM_4).

Заключительная пятая минеральная ассоциация чарноэндрбитов — эта ассоциация поздних

эпигенетических низкотемпературных минералов, замещающих все ранее образованные минералы. Наименее устойчив к низкотемпературным изменениям ортопироксен, который замещается по трещинам и границам зерен агрегатом характерного желтого чешуйчатого хлорита (рис. 8з). Хлорит, развивающийся по амфиболу и биотиту, окрашен преимущественно в зеленые тона. По полевым шпатам обычно развивается мелкочешуйчатый слюистый агрегат серицита.

Чарнокиты слагают вторую, дайковую интрузивную фазу массива Поньгома-Наволока. Чарнокиты представлены двумя структурными разновидностями — пегматоидными и мелко-среднезернистыми, основное отличие между которыми заключается в размере выделений минералов. Пегматоидные чарнокиты макроскопически представляют собой равномернозернистые породы, сложенные блоками темно-кремового микроклина и плагиоклаза размером 30–50 мм, которые слагают около 80% породы. Промежутки между блоками выполнены средне- и крупнозернистым агрегатом кварца, плагиоклаза, микроклина и кварц-плагиоклазового симплектита. Среди цветных минералов доминирует биотит и магнетит и ортопироксен, количество которых составляет не более 3–5%. Блоки полевых шпатов обычно имеют изометричную форму, но редко встречаются субидiomорфные блоки с таблитчатыми очертаниями.

Мелко- и среднезернистые чарнокиты макроскопически очень однородные породы. Однако модальный состав мелко- и среднезернистых чарнокитов существенно неоднороден по количеству слагающих их минералов (мас. %): плагиоклаз (*Pl*) 7–67, щелочной полевой шпат (*Kfs*) 12–49, кварц (*Qz*) 19–46, ортопироксен (*Opx*) 0–2.2⁶, биотит (*Bt*) 0–3.3, ильменит (*Ilm*) 0–0.6, магнетит (*Mag*) 0.4–4.4, в некоторых образцах отмечается гранат. В отличие от чарноэнтербитов, неоднородность чарнокитов по химическому и модальному составу (рис. 6 и 7) может говорить о том, что в чарнокитах, вероятно, мы наблюдаем сочетание в разных соотношениях результатов нескольких геологических процессов; ни одна из минеральных ассоциаций количественно не доминирует.

При микроскопическом изучении в мелко-среднезернистых чарнокитах отчетливо проявляется структурная неоднородность, выражающаяся в том, что в породе можно выделить несколько

относительно обособленных последовательно сформировавшихся минеральных агрегатов. Количественное соотношение этих агрегатов в разных образцах может существенно изменяться.

Наиболее ранними минеральными образованиями чарнокитов являются неясно выраженные таблитчатые или изометричные выделения плагиоклаза. Размер его выделений обычно составляет 1–3 мм, что в целом немного больше, чем размер окружающих его минералов. Эти выделения плагиоклаза создают в чарнокитах участки с бластопорфировидной структурой (рис. 11а). По составу этот плагиоклаз незональный и отвечает олигоклазу An_{25-30} (см. Supplementary 2, ESM_6), т.е. практически аналогичен Na-K-Ca-полевому шпату-I из магматической ассоциации чарноэнтербитов. Единственное отличие состоит в том, что в чарнокитах плагиоклаз не содержит антипертитовых вростков щелочного полевого шпата; доля калишпатового минала в этом плагиоклазе также невелика (0.01–0.04 мол. %). Наиболее вероятно, что этот плагиоклаз можно считать реликтовым, унаследованным от чарноэнтербитов.

Вторым элементом структурной неоднородности чарнокитов является наличие метакристаллов щелочного полевого шпата. Размер таких метакристаллов так же, как и реликтов плагиоклаза, составляет около 1–3 мм. В центре метакристаллов сохраняются реликтовые участки, сложенные плагиоклазом, причем ориентировка двойниковых швов и угасание в разных реликтовых фрагментах одинаковая (рис. 11б). Наиболее вероятно, что метакристаллы щелочного полевого шпата являются псевдоморфозами по Na-K-Ca-полевому шпату-I чарноэнтербитов. Начало процесса микроклинизации Na-K-Ca-полевого шпата по трещинам и границам зерен отчетливо наблюдается при чарнокитизации чарноэнтербитов (рис. 8г); собственно, в чарнокитах мы наблюдаем завершение этого процесса в виде полных псевдоморфоз щелочного полевого шпата по Na-K-Ca-полевому шпату чарноэнтербитов. Щелочной полевой шпат в метакристаллах обладает отчетливой микроклиновой решеткой и обилием тонких пертитовых вростков. В центральной части метакристаллов пертиты обычно протяженные, в краевой части — прерывистые (рис. 11в). Анализ широким зондом (20 мкм) показал значительную долю альбитового компонента, присутствовавшую в первичном нераспавшемся калиевом полевоом шпате ($Ab_{0.12-0.18}$); в краевой части зерен отмечаются единичные участки, обогащенные пертитами, в которых доля $Ab_{0.26-0.31}$.

Собственно, чарнокитовая минеральная ассоциация слагает однородный агрегат, состоящий из плагиоклаза, щелочного полевого шпата, кварца, биотита, ортопироксена и рудных минералов — магнетита и ильменита. Этот агрегат оконтуривает выделения реликтового Na-K-Ca-полевого шпата и

⁶В приведенных подсчетах содержание ортопироксена и биотита в чарнокитах, вероятно, существенно занижено, так как в подавляющем большинстве пород эти минералы, в особенности ортопироксен, замещены вторичным минеральным агрегатом, где доминирует хлорит, аналогично ортопироксену в чарноэнтербитах (рис. 8з). С учетом апопироксенового хлорита количество ортопироксена в неизмененных чарнокитах обычно составляет 2–3 об. %.

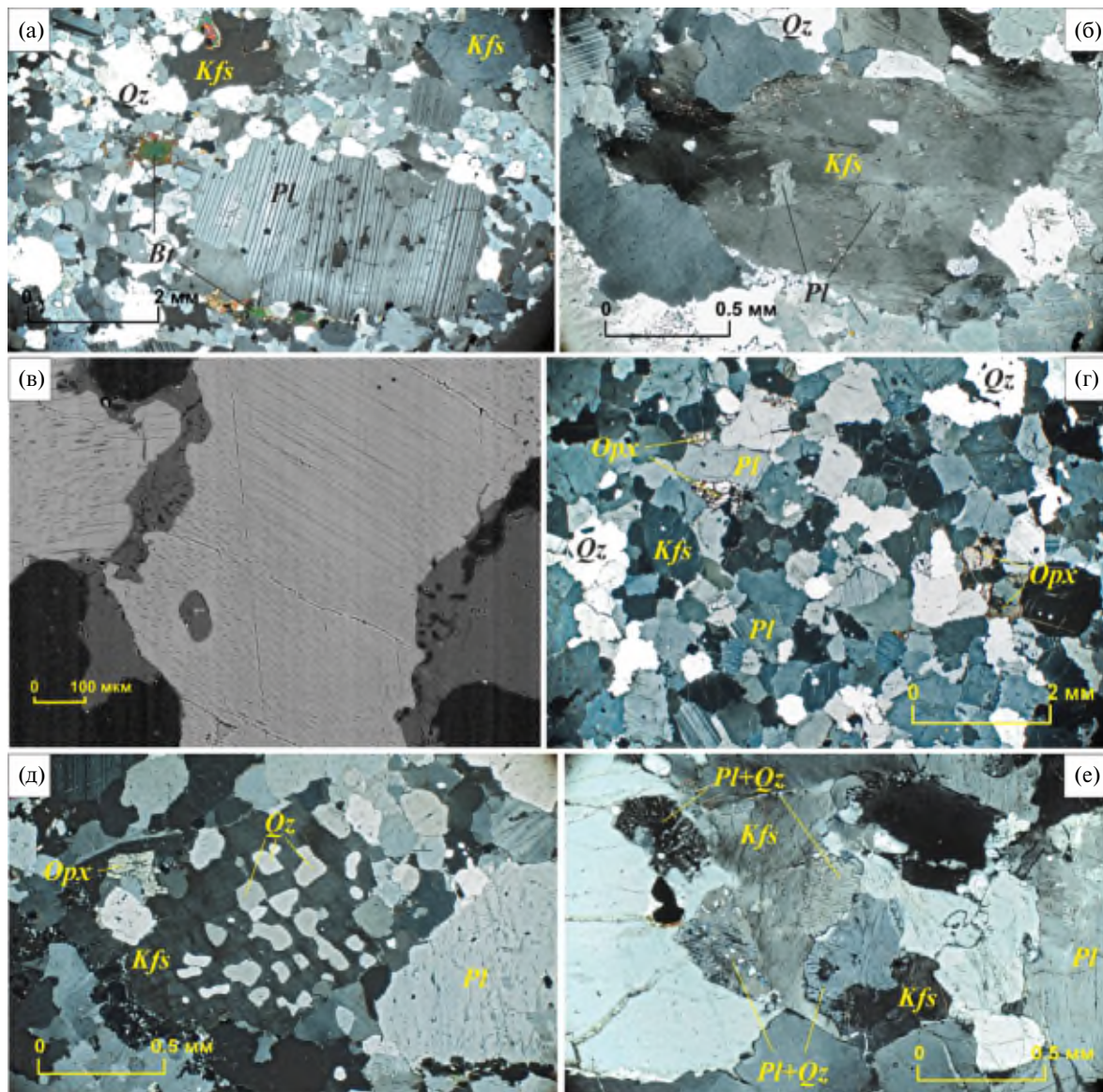


Рис. 11. Структурные и микроструктурные особенности чарнокитов массива Поньгома-Наволоч.

(а) — неоднородное строение чарнокитов. Неравномернозернистая структура сформирована крупными кристаллами плагиоклаза (вероятно, реликтовыми, сохранившимися от чарноэндербитов протолита) и метакристаллами К-Na-полевого шпата, окруженными равномернозернистым аллотриаморфнозернистым *Pl-Kfs-Qtz* агрегатом. (б) — метакристалл щелочного полевого шпата, заместившего плагиоклаз в чарноките. В центральной части видны сохранившиеся реликты плагиоклаза. (в) — неоднородность пертитового строения метакристалла щелочного полевого шпата из чарнокита. Ядро метакристалла содержит длинные пертитовые вроски, а пертиты в периферической части прерывистые и волнистые. (г) — равномернозернистая аллотриаморфнозернистая структура чарнокитового минерального агрегата. (д) — графические сростания кварца и щелочного полевого шпата в чарноките, указывающие на совместную кристаллизацию этих минералов. (е) — кварц-плагиоклазовые межзерновые симплектиты, прилегающие к зерну щелочного полевого шпата в чарноките. Наличие сростаний, отображенных на рис. (д) и (е), говорит о том, что чарнокит, вероятно, кристаллизовался из расплава в области, близкой к эвтектическому температурному минимуму. Фото (а, б, г, д, е) — при двух николях, (в) — BSE-изображение.

метакристаллы щелочного полевого шпата. Обычно минералы в чарнокитовой ассоциации не обладают идиоморфизмом. И плагиоклаз, и щелочной полевой шпат образуют зерна изометричной или короткотаблитчатой формы с неровными границами. Щелочной полевой шпат в этом агрегате

обычно преобладает над плагиоклазом. Размер зерен минералов может быть переменчив и составляет от 0.2 до 1.2 мм. Кварц в этом агрегате также формирует изометричные зерна, но иногда может образовывать округлые сростки зерен размером около 3–4 мм. Для ортопироксена характерны

изометричные или слабо вытянутые зерна с закругленными границами. По морфологии выделений минералов можно охарактеризовать структуру чарнокитового агрегата как равномернoзернистую аллотриаморфнозернистую (рис. 11г).

В отдельных участках чарнокитового агрегата можно обнаружить, что кварц образует закономерные графические срastания со щелочным полевым шпатом и плагиоклазом. В щелочном полево́м шпате включения кварца часто занимают всю площадь зерна, а в плагиоклазе эти срastания распространены преимущественно в краевой зоне (рис. 11д). Наличие в чарнокитовом агрегате кварц-полевошпатовых графических срastаний указывает на то, что чарнокитовая ассоциация, вероятно, сформировалась в результате кристаллизации магматического расплава, по составу близкого к эвтектическому.

Составы минералов чарнокитовой ассоциации не отличаются разнообразием. Плагиоклаз незональный; по составу он соответствует олигоклазу (An_{24-29}) при доле Kfs не более 0.02 мол. %. Щелочной полево́й шпат (микроклин) имеет тонкие пертитовые вросстки альбита, поэтому анализировался широким зондом. Доля альбита в составе щелочного полево́го шпата $Ab_{0.13-0.19}$ (см. Supplementary 2, ESM_6), что примерно соответствует крупным выделениям реликтового микроклина.

Поскольку чарнокиты существенно более лейкохроматические породы, чем чарноэнтербиты, цветные и рудные минералы в них представлены единичными зернами, размером не более 0.4 мм. Ортопироксен чарнокитов незональный и однородный по составу; он отчетливо менее железистый (0.35–0.40), чем ортопироксен чарноэнтербитов (рис. 9). По содержанию Al_2O_3 (1.03–1.86 мас. %) чарнокитовый ортопироксен сопоставим с ортопироксеном из чарноэнтербитов (см. Supplementary 2, ESM_1). Биотит чарнокитов сопоставим по составу с биотитом-I из чарнокитизированных чарноэнтербитов. Его железистость невысока (0.26–0.29), а глиноземистость остается на уровне (0.18–0.20) (см. Supplementary 2, ESM_3). Обращает на себя внимание высокое содержание в биотите $TiO_2 = 4.06-5.78$ и $F = 1.51-1.66$ мас. % (см. Supplementary 2, ESM_3), сопоставимое с содержанием фтора в биотите-I чарноэнтербитов. Среди рудных минералов в чарнокитах доминирует магнетит с высоким содержанием $TiO_2 = 8.9-9.6$ мас. %. Он встречается в виде мономинеральных выделений, расположенных, как правило, между зернами полевых шпатов. Реже встречается ильменит, который образует с магнетитом срastания в виде ламелей распада твердого раствора.

И в пегматоидных, и в мелко-среднезернистых чарнокитах присутствует очень характерный минеральный агрегат, представляющий симплектитовые

срastания кварца и плагиоклаза, напоминающие мирмекиты. Этот агрегат развивается исключительно вдоль межзерновых трещин в чарнокитах и обязательно примыкает к границе зерен и блоков щелочного полево́го шпата. В тех срastаниях, где щелочной полево́й шпат отсутствует (например, на границе кварца и плагиоклаза), симплектитовый агрегат не встречается. Мощность прожилков симплектитов составляет от 10 до 150 мкм (рис. 11е). Этот симплектитовый агрегат проявляет коррозионную активность по отношению к окружающим его полевым шпатам, при этом часто замещая собой периферию зерен и плагиоклаза, и щелочного полево́го шпата. Состав плагиоклаза в симплектитовом агрегате соответствует олигоклазу (An_{24-29} , $Kfs_{0-0.01}$) и не отличается от состава плагиоклаза в зернах. Весьма похожие закономерные кварц-плагиоклазовые срastания являются характерными структурными элементами чарнокитоидов комплекса Каббалдурга, Шри-Ланка (Newton et al., 2019).

Кроме того, в чарнокитах встречаются единичные находки зерен граната и амфибола. Подобно чарноэнтербитам, происхождение этих зерен можно связать с наложенными палеопротерозойскими метаморфическими событиями.

Структурную неоднородность чарнокитов, а также непостоянство химического и модального состава, сочетающиеся с типичными магматическими графическими структурами, мы связываем с различной степенью сегрегации магматического расплава, сформировавшегося при воздействии $K-SiO_2$ флюидов на чарноэнтербиты (Козловский и др., 2023).

Граниты — наименее изученная и наименее распространенная разновидность пород массива Поньгома-Наволо́к. Как и чарнокиты, они составляют вторую, дайковую интрузивную фазу. Граниты обладают теми же структурно-петрографическими особенностями, что и чарнокиты и отличаются от последних тем, что не содержат ортопироксен. Модальный состав гранитов весьма неоднороден (мас. %): плагиоклаз (Pl) 6–47, щелочной полево́й шпат (Kfs) 15–54, кварц (Qz) 33–44, биотит (Bt) 0–3.5, магнетит (Mag) 0.3–2.8, ильменит (Ilm) 0–0.2. Главным образом, неоднородность заключается в переменном соотношении полевых шпатов.

Как и в чарнокитах, в гранитах наблюдаются отдельные крупные реликтовые выделения плагиоклаза и новообразованные метакристаллы щелочного полево́го шпата, таблитчатой или изометричной формы, превосходящие по размеру выделения окружающих их минералов в однородном равномернoзернистом агрегате (рис. 12а). Размер этих крупных выделений составляет 5–9 мм. При этом в крупных выделениях щелочной полево́й шпат количественно резко доминирует над плагиоклазом.

Количество этих крупных зерен в породе может быть весьма переменчиво — от 0 до 40% по площади шлифа.

Равномернозернистый агрегат, окружающий бластопорфировые выделения плагиоклаза и метакристаллы щелочного полевого шпата, сложен преимущественно изометричными зернами и плохо выраженными таблитчатыми кристаллами этих минералов и выделениями кварца неправильной формы.

В этом агрегате зерна минералов имеют меньшие размеры. Наиболее часто встречается однородный агрегат с зернистостью 0.5–1 мм, реже — 0.1–0.2 мм. Однако среди гранитов редко встречаются однородные породы, где равномернозернистый полевошпат-кварцевый агрегат слагает весь объем породы. В таких породах можно отметить, что выделения плагиоклаза и щелочного полевого шпата обладают существенно меньшим идиоморфизмом, по сравнению с пластинчатыми выделениями биотита. Поэтому такую структуру пород можно

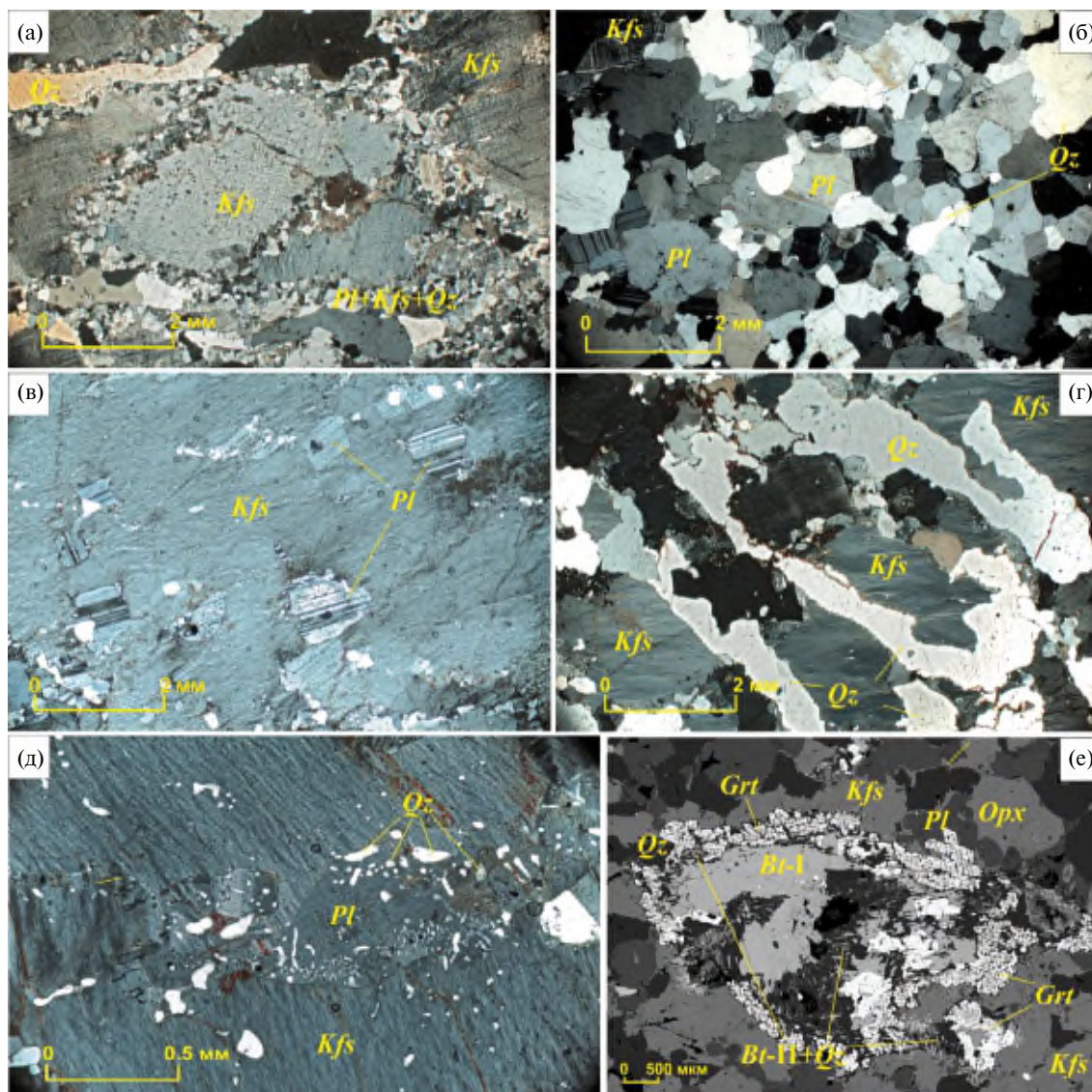


Рис. 12. Структурные и микроструктурные особенности биотитовых гранитов массива Поньгома-Наволоок. (а) — неравномернозернистая структура биотитового гранита из дайковой фазы массива Поньгома-Наволоок. (б) — равномернозернистая аллотриаморфнозернистая структура гомогенного биотитового гранита. (в) — крупный метакристалл щелочного полевого шпата с сохранившимися реликтами плагиоклаза в неравномернозернистой разновидности биотитового гранита. (г) — кварц-калишпатовые графические срастания в биотитовом граните. (д) — межзерновой кварц-плагиоклазовый симплектит, развивающийся вдоль границ зерен щелочного полевого шпата. (е) — короны граната вокруг биотита-I и симплектит плагиоклаза и мелкочешуйчатого биотита-II, сформировавшиеся при палеопротерозойской перекристаллизации гранатов в участках, приближенных к зонам пластических деформаций в северо-западном обрамлении массива. Фото (а, б, в, г, д) — при двух николях, (е) — BSE-изображение.

охарактеризовать как гипидиоморфнозернистую гранитовую (рис. 12б).

Основные микроструктурные особенности гранитов практически аналогичны таковым в чарнокитах: наличие реликтов плагиоклаза в центральной части крупных метакристаллов микроклина (рис. 12в), наличие кварц-микроклиновых и кварц-плагиоклазовых графических срастаний (рис. 12г). Кроме того, в гранитах так же, как и в чарнокитах, хорошо проявлен межзерновой плагиоклаз-кварцевый симплектитовый агрегат, примыкающий к границам зерен щелочного полевого шпата (рис. 12д).

Плагиоклаз в гранитах однороден и незонален. В крупных зернах, в равномернозернистом агрегате, в кварц-плагиоклазовых симплектиках плагиоклаз имеет практически одинаковый состав — олигоклаз (An_{23-26}), что не отличает его от плагиоклаза чарнокитов. Антипертитов распада не содержит, доля $Kfs = 0.01$ мол. % (см. Supplementary 2, ESM_6). Щелочной полевой шпат также однороден по строению и составу. Он обладает отчетливой микроклиновой решеткой и тонкими пертитами распада. Анализ в точке между ламелями плагиоклаза показал долю альбита $Ab_{0.07-0.11}$; анализ широким зондом (20 мкм) показал $Ab_{0.11-0.15}$, что также близко к щелочному полевоому шпату чарнокитов.

В гранитах, как и в чарноэнтербитах, можно выделить две морфологические разновидности биотита; обе разновидности хлоритизированы. Доминирует в гранитах крупночешуйчатый низкожелезистый биотит-I (0.24–0.34), близкий по составу к биотиту чарнокитов и чарнокитизированных чарноэнтербитов (см. Supplementary 2, ESM_3). В краевых частях массива, примыкающих к палеопротерозойским зонам пластического течения, граниты частично разгнейсованы и перекристаллизованы. В гранитах начинает формироваться новообразованная гранат-биотит-плагиоклазовая ассоциация с характерными коронами граната вокруг биотита-I и симплектиками плагиоклаза и мелкочешуйчатого биотита-II (рис. 12е). Структура минерального агрегата перекристаллизованных гранитов аналогична перекристаллизованным чарнокитизированным чарноэнтербитам (рис. 8е). Биотит-II гранитов, аналогично биотиту-II разгнейсованных и перекристаллизованных чарноэнтербитов, более железистый (0.39–0.42). По глиноземистости обе разновидности биотита-I и -II близки (0.20–0.23). Состав граната из перекристаллизованных гранитов близок к составу граната из перекристаллизованных чарноэнтербитов. Однако он незначительно отличается меньшей долейgrossуляра и большей пиропы (мол. %): $Alm = 57-59$, $Prp = 26-27$, $Grs = 11-13$, $Sps = 3$ (см. Supplementary 2, ESM_5), что объяснимо различием в валовом составе пород. Из этих наблюдений следует, что перекристаллизация пород массива в палеопротерозое произвела

одинаковую структурно-минералогическую перестройку как чарнокитизированных чарноэнтербитов, так и гранитов.

Основным рудным минералом гранитов, в отличие от чарнокитов и чарноэнтербитов, является магнетит, который практически чистый и содержит $TiO_2 = 0-0.11$ мас. %. В существенно меньшем количестве встречаются зерна ильменита, где магнетит с содержанием $TiO_2 = 10-11$ мас. % встречается в ламелях в структурах распада.

Хорошее сходство гранитов и чарнокитов по характерным особенностям структуры, химическому и минеральному составу позволяет предполагать, что эти породы могли быть сформированы в ходе одного геологического процесса — гранитизации чарноэнтербитов, но при разных интенсивных параметрах.

Основные гранулиты (амфибол-плагиоклаз-двупироксеновые) слагают серии блоков пластинчатой формы в северо-восточной части массива Поньгома-Наволока (рис. 1). В этих породах отчетливо выделяются четыре минеральные ассоциации, последовательно наложенные одна на другую.

Наиболее ранняя ассоциация реликтовая. Она отвечает амфиболитам и является протолитом для всех последующих минеральных преобразований. В некоторых пластинчатых блоках эта минеральная ассоциация является доминирующей, поэтому такие породы можно называть амфиболитами. Макроскопически амфиболиты представляют собой однородные средне-крупнозернистые породы с отчетливой субпараллельной ориентировкой кристаллов амфибола; регулярно в амфиболитах отмечается метаморфическая слоистость. В состав амфиболитовой ассоциации входит амфибол-I и плагиоклаз-I. Амфибол-I образует призматические кристаллы, а плагиоклаз — короткие таблитчатые кристаллы и зерна изометричной угловатой формы. Структуру амфиболитов можно охарактеризовать как равномернозернистую grano-нематобластовую (рис. 13а). Размер зерен амфибола составляет от 0.5 до 2 мм, а плагиоклаза — от 0.3 до 1 мм. Плагиоклаз в этих породах зональный.

Амфиболитовой ассоциации соответствует плагиоклаз-I из центральных частей зерен, который по составу отвечает андезину-лабрактору (An_{45-51}). На периферии зерен плагиоклаз более кислый — андезин (An_{33-37}); этот состав отвечает более поздним минеральным ассоциациям (см. Supplementary 2, ESM_6). Амфибол в амфиболитовой ассоциации отвечает паргаситу с железистостью 0.34–0.43 (см. Supplementary 2, ESM_4). Обращает на себя внимание высокое содержание в амфиболе $K_2O = 0.81-1.63$ мас. % и $F = 0.35-0.91$ мас. %.

Вторая минеральная ассоциация — гранулитовая: ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз, титаномagnetит, рутил. Она развивается по

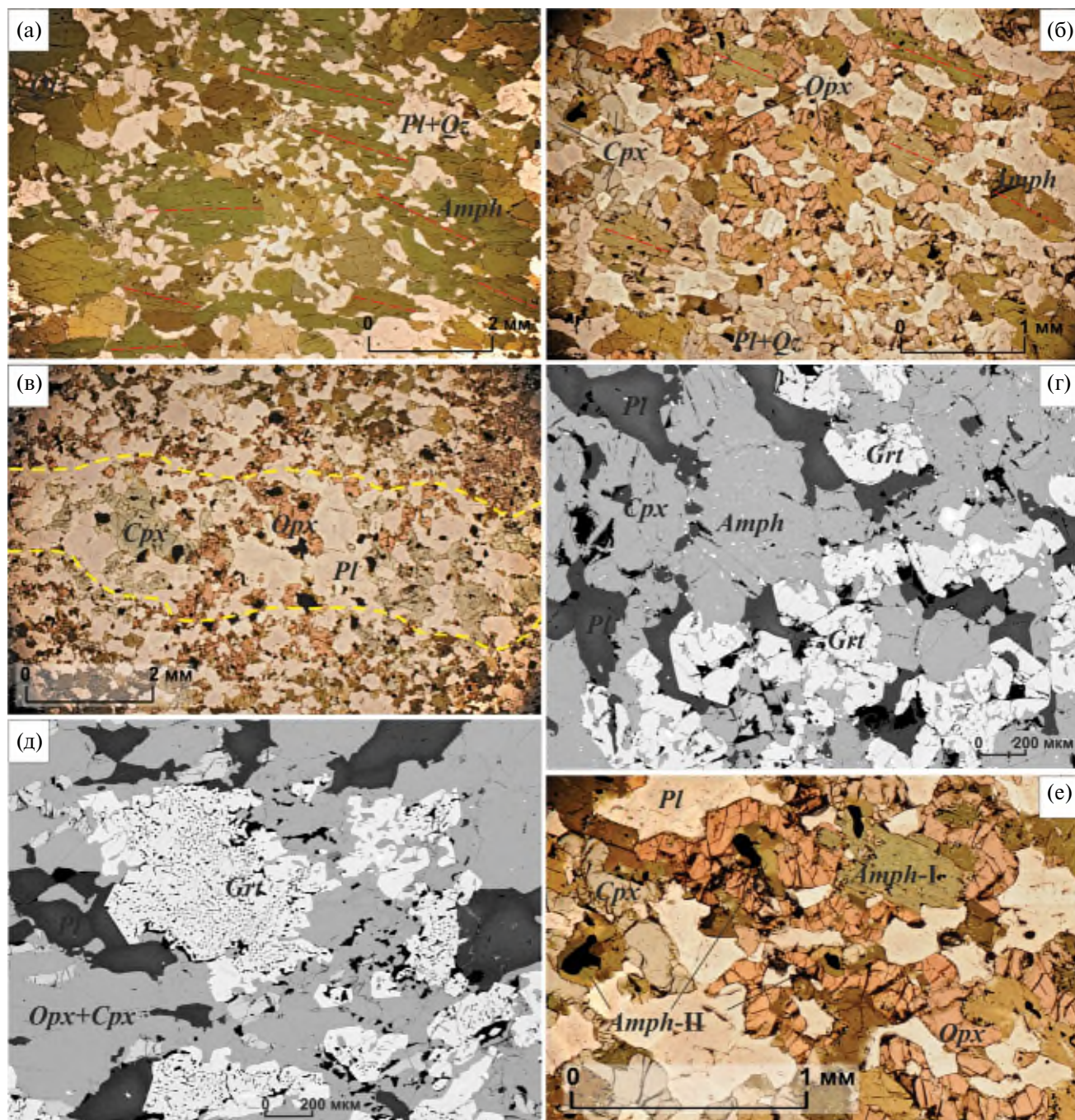


Рис. 13. Структурные и микроструктурные особенности метабазитов массива Поньгома-Наволоки:

(а) – равномернозернистая grano-нематобластовая структура амфиболитов, образованная удлиненными и ориентированными призматическими зернами амфибола-I и изометричными зернами плагиоклаза-I. (б) – двупироксен-плагиоклазовый гранулитовый агрегат с однородной равномернозернистой квазиизотропной (роговиковой) структурой. Ориентированные призматические кристаллы амфибола сохранились только в реликтах. (в) – фрагмент жилы перекристаллизованных двупироксен-плагиоклазовых гранулитов. Перекристаллизация сопровождается укрупнением зерен минералов, и зерна плагиоклаза при этом постепенно приобретают таблитчатый габитус. (г) – зарождение зерен граната на контакте клинопироксена и плагиоклаза. (д) – гломеропорфировый сросток зерен граната, окруженный клинопироксеном-II и плагиоклазом из участков изменения двупироксен-плагиоклазовых гранулитов. (е) – увеличенный фрагмент рис. (б). Две генерации амфибола в основных гранулитах. *Amph-I* – реликтовый, формирует ориентированные призматические зерна, *Amph-II* – поздний, формирующий изометричные зерна вокруг рудных минералов и Fe-Mg-силикатов на ретроградной стадии метаморфизма. Фото (а, б, в, е) – при одном никеле, (г, д) – BSE-изображение.

амфиболитовой и в некоторых разновидностях пород количественно доминирует над амфиболитовой (но амфибол никогда не исчезает полностью). В случае доминирования гранулитовой ассоциации, породы следует называть амфибол-плагноклаз-двупироксеновыми гранулитами. Макроскопически они ничем не отличимы от амфиболитов. Однако под микроскопом видно, что пироксены обладают существенно меньшим идиоморфизмом, чем амфибол; для них наиболее характерны изометричные или слабо вытянутые зерна с округлыми границами. Такую же округлую морфологию приобретает и плагноклаз. При этом в плагноклаз-двупироксеновом агрегате теряется линейная ориентировка цветных минералов, характерная для амфиболитов. В результате этого породы, в которых доминирует гранулитовая минеральная ассоциация, приобретают однородную равномернозернистую квазиизотропную (роговиковую) структуру (рис. 13б)⁷. Размер зерен плагноклаза и пироксена в гранулитовой ассоциации составляет 0.2–0.8 мм.

Плагноклаз в гранулитовой ассоциации, как и плагноклаз амфиболитовой ассоциации, зонален, но различие между центром и каймой меньше, чем в амфиболитовой ассоциации. Центры кристаллов аналогичны по составу плагноклазу-I из амфиболитов, который отвечает андезин-лабрадоору (An_{48-52}); края зерен плагноклаза более кислые (An_{44-49}) (см. Supplementary 2, ESM_6). Составы орто- и клинопироксенов гранулитовой ассоциации по железистости практически аналогичны таковым в чарноэнтербитах. Ортопироксен незональный и характеризуется умеренной железистостью 0.37–0.43 (рис. 9). Ортопироксен основных гранулитов и ортопироксен вмещающих их чарноэнтербитов по глиноземистости отличаются незначительно; содержание Al_2O_3 в ортопироксене из гранулитов составляет 1.30–3.53 мас. % (см. Supplementary 2, ESM_1). Клинопироксен гранулитовой ассоциации обладает железистостью 0.27–0.32 и сопоставим по этому параметру с клинопироксеном чарноэнтербитов. По железистости центры и края зерен клинопироксена практически не отличаются. Большинство анализов клинопироксенов отвечает диопсиду (рис. 9), меньшее количество – авгиту. Однако по содержанию Al_2O_3 в клинопироксене отмечается неоднородность. В большинстве образцов гранулитов доминируют зерна клинопироксена-I, в которых содержания $Al_2O_3 = 2.25–3.90$ мас. % и $Na_2O = 0.79–1.03$ мас. %, что соответствует доле жадеитового минала $Jd_{5.5-7.9}$. В краевой части некоторых зерен отмечается повышение содержаний Al_2O_3 до 3.90–4.37 мас. % и

Na_2O до 0.92–1.10 мас. %, что соответствует доле жадеитового минала $Jd_{6.9-10.3}$ (клинопироксен-II). Содержание TiO_2 в клинопироксенах варьирует в пределах 0.16–0.37 мас. %; акмитовый минал для клинопироксена гранулитовой ассоциации не характерен, а его содержание переменчиво – $Ac_{0-1.3}$ (см. Supplementary 2, ESM_2). Вероятно, что к гранулитовой ассоциации можно отнести только доминирующий в породах умеренно-глиноземистый клинопироксен-I, а редкие анализы из краевых частей зерен, обогащенные жадеитовым миналом (клинопироксен-II), отвечают более поздней, гранат-плагноклаз-клинопироксеновой ассоциации. Типоморфными рудными минералами гранулитовой ассоциации являются рутил и титаномагнетит с содержанием $TiO_2 = 11–12$ мас. %.

Перекристаллизация двупироксен-плагноклазовых гранулитов в прожилках сопровождается существенным укрупнением зерен минералов до 1.5–4 мм (рис. 13в). При этом морфология зерен пироксенов практически не меняется, а плагноклаз только начинает приобретать более характерные для него таблитчатые формы. Состав плагноклаза становится более кислым (An_{36-41}) (см. Supplementary 2, ESM_6). Составы клино- и ортопироксена в крупнозернистых жильных гранулитах слабо отличаются от составов этих минералов во вмещающих гранулитах. Клинопироксен по составу отвечает диопсиду и авгиту. Железистость его (0.28–0.33) практически одинакова с клинопироксеном из вмещающих не перекристаллизованных гранулитов. Однако содержание $Al_2O_3 = 1.56–2.12$ мас. % существенно меньше, что приводит к уменьшению доли жадеитового минала $Jd_{0.15-3.7}$. Железистость ортопироксена в перекристаллизованных гранулитах незначительно возрастает (0.40–0.45), а содержание Al_2O_3 снижается до 0.80–1.20 мас. % (см. Supplementary 2, ESM_1). Наибольшее изменение при перекристаллизации гранулитов прослеживаются в составе плагноклаза. В перекристаллизованных разновидностях плагноклаз становится значительно более кислым и соответствует андезину (An_{36-41}).

Третья, клинопироксен-плагноклаз-гранатовая ассоциация в основных гранулитах связана с перекристаллизацией пород под воздействием палеопротерозойского высокобарного метаморфизма в окружающих массив зонах пластических деформаций. Эта ассоциация структурно выражена очень хорошо, так как гранат формирует крупные порфиروбласты и гломеропорфировые сростки размером 1–3 см, в результате чего породы приобретают пятнистую текстуру (рис. 5б и 5г). Однако эта минеральная ассоциация никогда в породах не доминирует и всегда проявлена очень локально, только в участках повышенной рассланцованности. Как правило, гранат начинает расти на кон-

⁷Роговиковая структура архейских гранулитов впервые была отмечена Г.М. Друговой (1996) в основных гранулитах Тупой губы, также встреченных в виде останцов внутри массива чарнокитоидов.

также всех ранее образованных Fe-Mg минералов — амфибола, пироксенов и титаномagnetита — с плагиоклазом (рис. 13г), иногда формируя коронарные структуры, аналогичные гранату в палеопротерозойских эклогитоподобных породах БПП. Постепенно разрастаясь, гранат приобретает вид изометричных гломеропорфировых сростков (рис. 13д). Регулярно гранат содержит включения клинопироксена, амфибола и кварца. Ортопироксен в этой ассоциации не устойчив и первым замещается гранатом. Иногда внутри граната сохраняются его отдельные корродированные реликтовые фрагменты. Гранат в основных гранулитах практически такого же состава, как и в чарноэндревитах (мол. %): *Alm* 51–55, *Prp* 25–27, *Grs* 17–22; доля *Sps* обычно не более 1–2 (см. Supplementary 2, ESM_5). Непосредственно на контакте с гранатом находятся только внешние зоны зональных зерен плагиоклаза. Эти зоны сложены плагиоклазом-II, отвечающим по составу андезину (*An*_{44–49}), т.е. плагиоклаз-II, участвующий в сростаниях с гранатом и пироксеном, более кислый, чем плагиоклаз амфиболитовой и гранулитовой ассоциации. При этом в центральной части зерен зонального плагиоклаза отмечается реликтовый более основной плагиоклаз (*An*_{49–52}), вероятно, сохранившийся от гранулитовой или амфиболитовой ассоциаций. Вместе с гранатом и плагиоклазом в гломеропорфировых сростках участвует и клинопироксен. Однако непосредственно к гранату, как правило, примыкают только внешние зоны клинопироксена, некоторые из которых обогащены Al_2O_3 и жадитовым минералом (клинопироксен-II) или незональные изометричные зерна. Поэтому мы предполагаем, что именно этот клинопироксен-II может отвечать клинопироксен-плагиоклаз-гранатовой ассоциации.

К четвертой минеральной ассоциации основных гранулитов можно отнести амфибол-II, формирующий изометричные зерна или их сростки, расположенные по периферии зерен пироксенов, амфибола-I и титаномagnetита (рис. 13е). Несмотря на то, что амфибол-II отчетливо структурно отличается от амфибола-I, по химическому составу они практически идентичны. Амфибол-II также относится к паргаситу с железистостью 0.41–0.42 (см. Supplementary 2, ESM_4).

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ПОРОДАХ МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

Участие концентрированных водно-углекислотных и водно-солевых флюидов в петрогенезисе пород гранулитового массива Поньгома-Наволока подтверждается находками в них флюидных включений. В пегматоидных разновидностях чарнокитов и гранитов были обнаружены крупные зерна кварца, которые оказались пригодны для изучения

флюидных включений⁸. В кварце из пегматоидных чарнокитов (обр. ПНГ-56) содержатся углекислотные включения, которые гомогенизируются в жидкую фазу, с различными температурами гомогенизации. Реже присутствуют водно-солевые и в некоторых случаях водные включения.

1. *Углекислотные включения.* Их размер в среднем не превышает 5–25 мкм; встречаются и более мелкие включения, которые, однако, не пригодны для точных измерений. Во всех случаях включения маркируют залеченные трещины в пределах отдельных зерен (псевдотрихитные) (рис. 14а). По форме чаще всего в виде негативного кристалла, часто с выраженными гранями, округлые или удлиненные, иногда объемные в виде шестигранника. Температура гомогенизации и, соответственно, плотность углекислотных включений в исследованном образце варьируют от –33.7 до –27.2°C и от 1.091 до 1.074 г/см³. Эти вариации отражают как различные условия и хронологию захвата первичного флюида, так и его постзахватную трансформацию (чаще всего частичную потерю). Температура плавления включений изменяется от –56.7 до –57.4°C. Некоторое понижение температуры плавления включений, по сравнению с таковой чистой углекислоты (–56.6°C), объясняется обычно примесью дополнительных компонентов. Очень часто псевдотрихитные углекислотные включения ассоциируют с псевдотрихитными водно-солевыми включениями. Это свидетельствует о синхронности их образования.

2. *Водно-солевые включения.* Это обычно неправильной формы светлые включения размером от мелких (не более 5–10 мкм) до более крупных (порядка 25–30 мкм). Они относятся к псевдотрихитному типу и локализируются по залеченным трещинам в минералах. Включения данного типа характеризуются начальной температурой плавления водно-солевого раствора от –78 до –77°C, что указывает на присутствие в растворах соединений: $LiCl-MgCl_2-H_2O$, $LiCl-CaCl_2-H_2O$, $LiCl-KCl-H_2O$, $LiCl-NaCl-H_2O$. Конечная температура плавления варьирует от –18.6 до –12.3°C, что соответствует высоким концентрациям 21.65–16.34 мас. % NaCl экв.

Аналогичные водно-солевые включения были обнаружены в другом образце пегматоидного чарнокита (ПНГ-128) (рис. 14б).

3. *Водные включения.* Редкие включения, встречающиеся в некоторых случаях. Это относительно крупные (20–30 мкм) разности неправильной, часто “амебовидной” формы с температурой

⁸В чарноэндревитах аналогичные флюидные включения не пригодны для точных количественных измерений ввиду их весьма малого размера, менее 5 мкм.

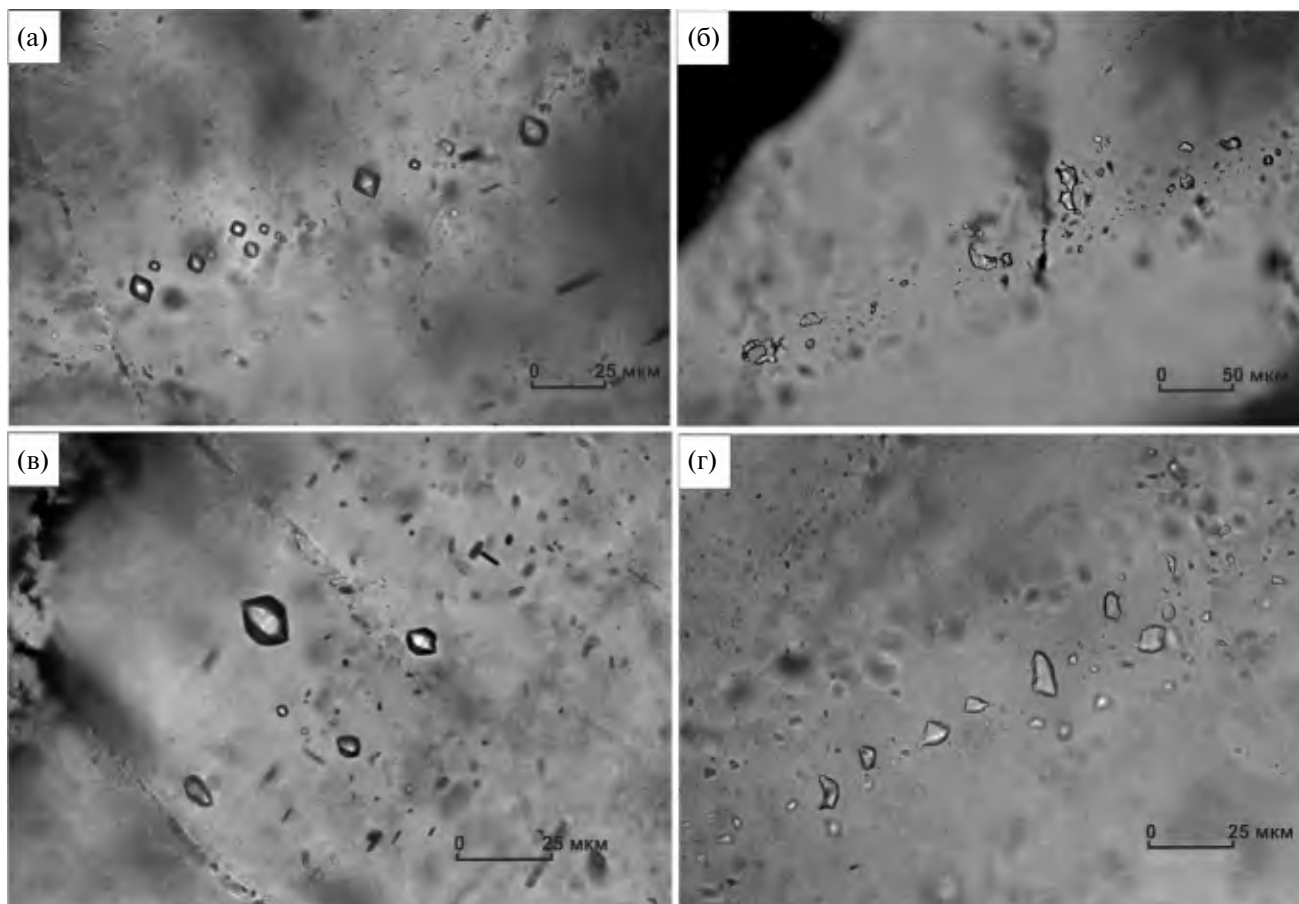


Рис. 14. Морфология флюидных включений в кварце из пегматоидных чарнокитов, обр. ПНГ-56, ПНГ-128 (а, б), и гранита, обр. ПНГ-95-1 (в, г).

(а) — псевдотеричные углекислотные включения, обр. ПНГ-56; (б) — псевдотеричные водно-солевые включения, обр. ПНГ-128; (в) — углекислотные первичные изолированные включения, обр. ПНГ-95-1; (г) — водно-солевые первично-вторичные включения, обр. ПНГ-95-1. Углекислотные включения (а) и (в) обычно имеют форму негативного кварца; водно-солевые включения (б) и (г) в основном локализованы вдоль закрытых трещин.

плавления льда от -0.2 до -0.3°C . Они маркируют залеченные трещины (псевдотеричные).

В кварце из пегматоидных гранитов (обр. ПНГ-95-1) были обнаружены в большом количестве водно-солевые включения, меньше углекислотные.

1. Углекислотные включения. В целом размер изученных включений в среднем 5–10, реже до 15–20 мкм. Углекислотные включения обычно имеют форму негативного кристалла с затемненными границами, реже изометричные, часто близкие к правильной форме, округло-овальные. По текстурным особенностям различаются первичные включения (единичные или изолированные группы, чаще всего в центральных частях зерен, но нередко и на их периферии) (рис. 14в) и псевдотеричные включения (маркируют залеченные трещины в пределах отдельных зерен). Температура гомогенизации (в жидкую фазу) первичных включений изменяется от -31.8 до -29.6°C (соответственно, плотность от 1.083

до 1.074 г/см^3). Температура плавления варьирует от -57.9 до -57.8°C . Температура гомогенизации (в жидкую фазу) псевдотеричных включений от -28.9 до -26.3°C (плотность, соответственно, от 1.071 до 1.06 г/см^3). Температура плавления от -57.8 до -57.5°C .

2. Водно-солевые включения. Включения данного типа неправильной формы, часто с изометричными или вытянутыми, светлыми разностями, плоские, размером 5–25 мкм. Локализуются вдоль залеченных трещин (псевдотеричные) (рис. 14г). В большинстве случаев псевдотеричные водно-солевые включения ассоциируют с псевдотеричными углекислотными включениями. Это свидетельствует об единстве их формирования. Начальная температура плавления водно-солевого раствора варьирует от -78 до -77°C , что указывает на присутствие в растворах соединений: $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiCl-KCl-H}_2\text{O}$, $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$. Конечная температура плавления от -14.1

до -12.1°C , что соответствует содержанию 18–16.14 мас. % NaCl экв.

Приведенные данные показывают, что флюидные включения в пегматоидных чарнокитах и гранитах однотипны по составу и морфологии.

ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРОД МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

Оценка P – T параметров формирования чарноэндрбитов, чарнокитов и гранитов проводилась методом построения псевдосечений в координатах P – T . Это оказалось возможным благодаря тому, что в массиве Поньгома-Наволоок регулярно встречаются весьма однородные породы, в которых главная магматическая минеральная ассоциация доминирует над реликтовыми и наложенными ассоциациями. Поэтому для построения псевдосечений оказалось возможным использовать валовые химические составы чарноэндрбитов (обр. ПНГ-58), мелко-среднезернистых чарнокитов (обр. ПНГ-113), биотитовых гранитов (обр. ПНГ-281) (табл. 1; см. Supplementary 1, ESM_1).

Псевдосечение в координатах P – T , иллюстрирующее положение вероятной области кристаллизации двупироксеновых чарноэндрбитов, представлено на рис. 15⁹. Оконтурирование этой области

проводилось по взаимному расположению изоплет железистости ортопироксена (0.41–0.43) и содержания анортитового минала в плагиоклазе An_{28-30} . Оконтуренная область лежит в поле устойчивости расплава с орто- и клинопироксеном, плагиоклазом, кварцем и ильменитом. Этот набор минералов отвечает минералам главной (магматической) ассоциации чарноэндрбитов. В высокобарической части область кристаллизации эндрбитов ограничивается линией устойчивости граната, так как гранат в магматической ассоциации чарноэндрбитов не встречен. Однако железистость клинопироксена, равновесного с расплавом и ортопироксеном (0.47–0.50) в области вероятной кристаллизации чарноэндрбитов, существенно выше, чем железистость клинопироксена-I, присутствующего в породе (0.28–0.33) (рис. 15).

Это несоответствие, вероятно, связано с тем, что первичный магматический высокожелезистый клинопироксен-I при остывании сформировал структуры распада в виде закономерно ориентированных включений титаномagnetита (рис. 8в), при этом состав клинопироксена стал более магнезиальным¹⁰.

Область кристаллизации чарноэндрбитов ограничена параметрами $T = 925\text{--}970^{\circ}\text{C}$ и $P = 8\text{--}11.2$ кбар, что отвечает условиям нижней коры. Изолинии количества расплава показывают, что в этой области закристаллизовалось более 70% минералов. Оставшийся расплав предположительно формировал жильные тела лейкократовых чарноэндрбитов. Изоплеты количества воды в остаточном чарноэндрбитовом расплаве показывают незначительную величину – 3.3–4.3 мас. %.

⁹Для иллюстрации области кристаллизации чарноэндрбитов было выбрано псевдосечение, рассчитанное для мольной доли NaCl во флюиде 0.15. Ранее, при моделировании выплавления чарноэндрбитового расплава из амфиболитов для этого уровня солёности было получено наиболее широкое (следовательно, и наиболее вероятное) P – T поле возможного формирования расплава (Козловский и др. 2023). Ввиду малого количества воды (1.1 мас. %) небольшие изменения солёности флюида не оказывали существенного влияния на положения области кристаллизации чарноэндрбитов в P – T поле.

¹⁰По этой же причине в большинстве образцов чарноэндрбитов при исследовании методом TWEEQU не обнаруживается удовлетворительного пересечения линий моновариантных равновесий.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) наиболее характерных основных разновидностей пород массива Поньгома-Наволоок, использованных для моделирования условий их формирования

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Сумма
Чарноэндрбит мезократовый, ПНГ-58	64.05	0.53	16.81	4.72	0.067	1.96	4.74	5.25	1.27	0.23	<0.02	99.63
Мелко-среднезернистый чарнокит, ПНГ-113	70.92	0.22	15.50	1.54	0.031	0.45	2.30	4.06	4.03	0.02	<0.02	99.11
Гранит, ПНГ-281	73.10	0.08	13.86	1.74	0.019	0.25	1.62	3.56	5.37	0.03	Не опр.	99.63

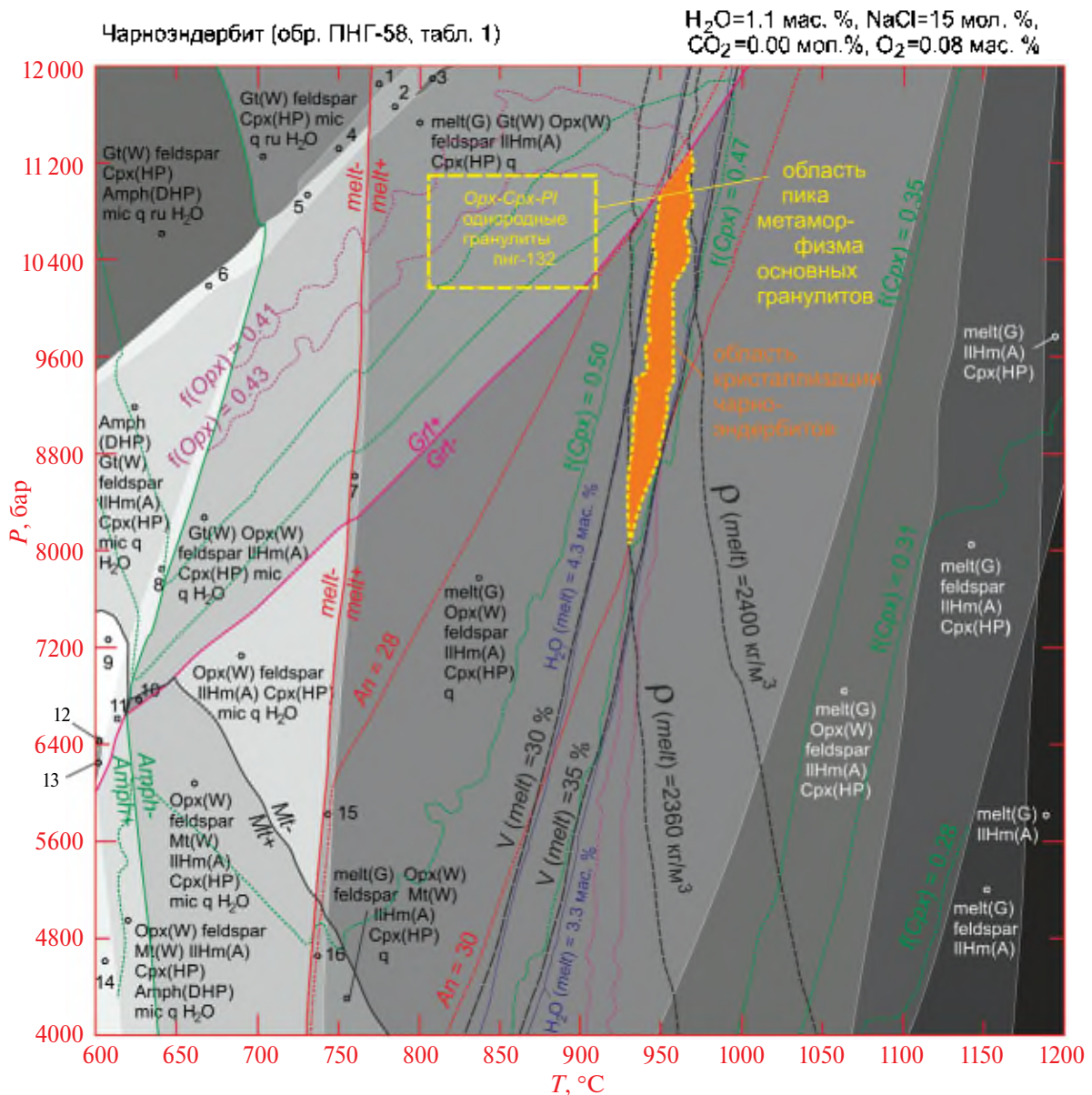


Рис. 15. P – T псевдосечение для двупироксенового чарноэндербита, обр. ПНГ-58.

Оранжевое поле – область вероятной кристаллизации чарноэндербитов. Поле околонуено на основе пересечения изоплет минералов (детали см. в тексте). Желтый пунктирный прямоугольный контур соответствует P – T параметрам пика метаморфизма основных двупироксеновых гранулитов в обр. ПНГ-132.

Цифрами обозначены поля устойчивости минеральных ассоциаций: 1 – melt(G) Gt(W) feldspar Cpx(HP) mic q ru H_2O ; 2 – melt(G) Gt(W) feldspar IIHm(A) Cpx(HP) q ru; 3 – melt(G) Gt(W) feldspar IIHm(A) Cpx(HP) q; 4 – Gt(W) feldspar IIHm(A) Cpx(HP) mic q ru H_2O ; 5 – Gt(W) Opx(W) feldspar IIHm(A) Cpx(HP) mic q ru H_2O ; 6 – Gt(W) feldspar IIHm(A) Cpx(HP) Amph(DHP) mic q ru H_2O ; 7 – melt(G) Gt(W) Opx(W) feldspar IIHm(A) Cpx(HP) mic q H_2O ; 8 – Gt(W) Opx(W) feldspar IIHm(A) Cpx(HP) Amph(DHP) mic q H_2O ; 9 – Gt(W) feldspar Mt(W) IIHm(A) Cpx(HP) Amph(DHP) mic q H_2O ; 10 – Gt(W) Opx(W) feldspar Mt(W) IIHm(A) Cpx(HP) mic q H_2O ; 11 – Gt(W) Opx(W) feldspar Mt(W) IIHm(A) Cpx(HP) Amph(DHP) mic q H_2O ; 12 – Gt(W) feldspar Mt(W) IIHm(A) Amph(DHP) mic q H_2O ; 13 – Gt(W) Opx(W) feldspar Mt(W) IIHm(A) Amph(DHP) mic q H_2O ; 14 – Opx(W) feldspar Mt(W) IIHm(A) Amph(DHP) mic q H_2O ; 15 – melt(G) Opx(W) feldspar IIHm(A) Cpx(HP) q H_2O ; 16 – melt(G) Opx(W) feldspar Mt(W) IIHm(A) Cpx(HP) q H_2O .

Изотопии: $f(Cpx)$ – железистость клинопироксена, $f(Opx)$ – железистость ортопироксена, An – доля анортита в плагиоклазе, $V(melt)$ – объем расплава, $\rho(melt)$ – плотность расплава, $H_2O(melt)$ – содержание воды в расплаве.

Псевдосечение, иллюстрирующее положение области наиболее вероятной кристаллизации ортопироксен-биотитовых чарнокитов, в координатах P – T представлено на рис. 16¹¹. Оконтурирование области существования расплава в равновесии с двумя полевыми шпатами, ортопироксеном, биотитом, магнетитом, ильменитом и кварцем проводилось по положению изоплет содержания анортитового минала в плагиоклазе An_{24-29} , железистости ортопироксена 0.35–0.40 и глиноземистости биотита 0.19–0.20. В оконтуренной области, удовлетворяющей совокупности этих условий, устойчив

биотит с незначительно более высокой железистостью 29–31, чем наблюдаемый нами в породах 26–29. Предположительно это может быть связано с тем, что в породах биотит мог быть частично хлоритизирован.

Оконтуренная изоплетами область вероятной кристаллизации чарнокитов лежит в узком P – T интервале: 830–850°C и 5.6–6.8 кбар. Иными словами, формирование чарнокитовых даек проходило на более высоких горизонтах коры, по сравнению с тем уровнем, на котором происходила кри-

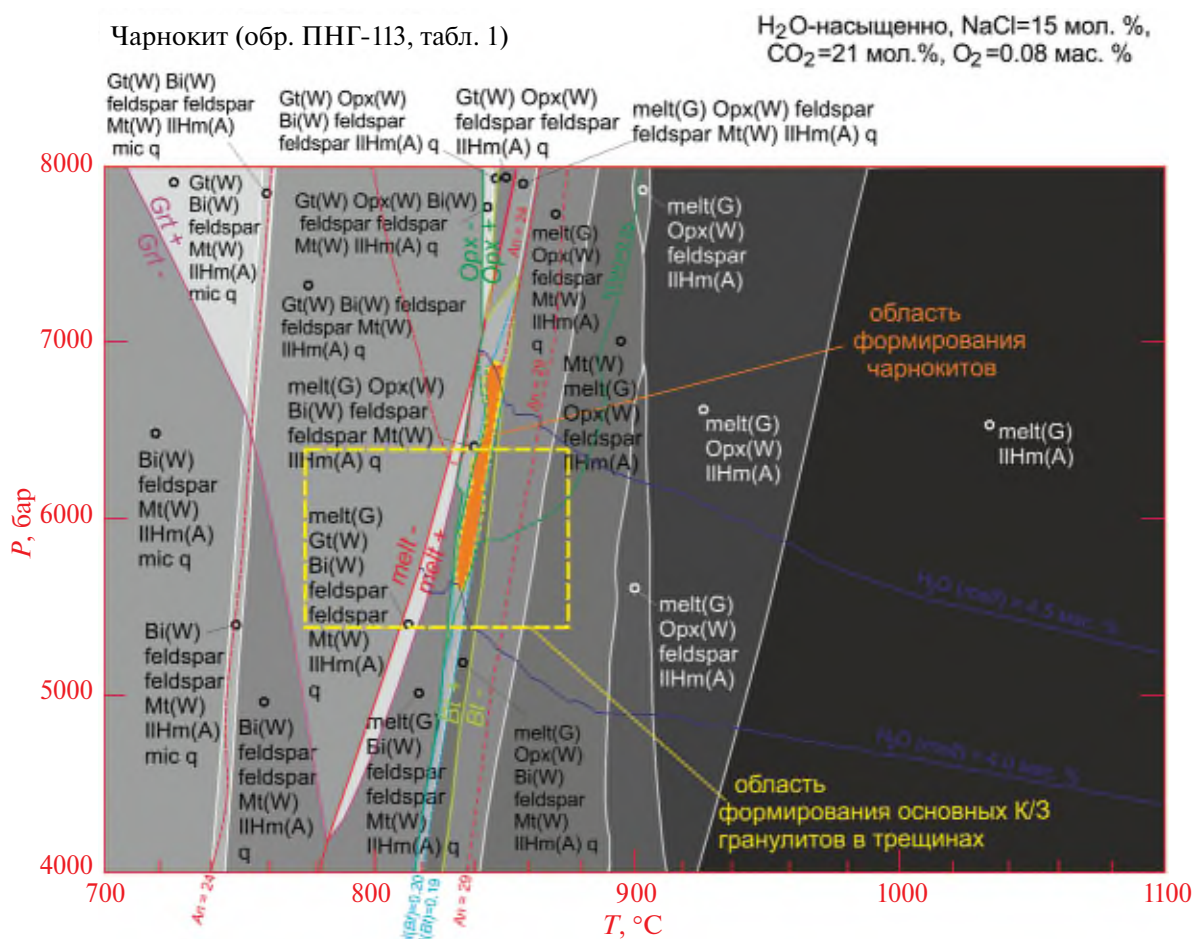


Рис. 16. P – T псевдосечение для чарнокита, обр. ПНГ-113.

Оранжевое поле — область вероятной кристаллизации чарнокитов. Поле оконтурено на основе пересечения изоплет минералов (детали см. в тексте). Желтый пунктирный прямоугольный контур соответствует P – T параметрам перекристаллизованных крупнозернистых основных гранулитов, сформированных в трещинах. Обозначения изоплетей см. на рис. 15.

¹¹Для иллюстрации области кристаллизации чарнокитов было выбрано псевдосечение, рассчитанное для мольной доли NaCl во флюиде 0.15 мол., аналогичной таковой в чарноэндревитовых и доли $CO_2/(CO_2 + H_2O) = 0.21$ мол. Небольшие вариации этих параметров существенно не сказываются на положении поля устойчивости чарнокитовой ассоциации в координатах P – T .

сталлизация чарноэндревитов. Содержание воды в чарнокитовом расплаве оказалось выше, чем в чарноэндревитовом и составило 4.0–4.4 мас. %. Результаты моделирования чарнокитовой системы в равновесии с водно-углекислотно-солевым флюидом показывают хорошее соответствие

Таблица 2. Модальный состав (мас. %) чарнокитовой системы, полученный при моделировании равновесия чарнокита (обр. ПНГ-113) с водно-углекислотно-солевым флюидом при 6.2 кбар и 840°C, в сравнении с реальным составом чарнокита и вариациями составов чарнокитов в массиве Поньгома-Наволоок

Минералы	Результат моделирования	Чарнокит, обр. ПНГ-113	Вариации по всей выборке чарнокитов
<i>Pl</i>	39.89	45.16	12–67
<i>Kfs</i>	22.37	27.74	12–49
<i>Qz</i>	23.12	23.75	19–46
<i>Orx</i>	1.30	2.15	0–2.2
<i>Bt</i>	0.72	0.10	0–3.3
<i>Mag</i>	0.38	0.81	0.4–4.4
<i>Ilm</i>	0.85	0.29	0–0.6
<i>melt</i>	11.36	—	—

модального состава модели и модального состава реальных чарнокитов (табл. 2). Количество расплава — 12.8 об. % (или 11.36 мас. %), полученного при моделировании, хорошо соответствует доли межзернового кварц-плагноклазового симплектитового агрегата, характерного для чарнокитов (рис. 11е).

Определение условий кристаллизации биотитовых гранитов осложнено тем, что биотит — один из главных минералов-сенсоров P – T условий, содержится в весьма незначительном количестве и хлоритизирован, поэтому его состав мы не использовали для построения изоплет. Псевдосечение, иллюстрирующее P – T область кристаллизации биотитовых гранитов, представлено на рис. 17¹². Поле взаимной устойчивости минералов гранитов — плагноклаза, микроклина, биотита, кварца, магнетита и ильменита с расплавом представляет собой узкую субвертикальную полосу, параллельную оси ординат. Иными словами, взаимная устойчивость этих минералов и расплава практически не зависит от давления. Изоплеты содержания анортитового минала в плагноклазе An_{23-26} лежат в пределах этого узкого поля (рис. 17). В подобной ситуации температуру формирования гранитов можно оценить весьма точно, но для оценки давления необходимо привлечение независимых данных. Этими данными могут служить изохоры, построенные по первичным и первично-вторичным включениям CO_2 в кварце из пегматоидной разновидности гранитов

(обр. ПНГ-95-1). Наложение изохор CO_2 на псевдосечение позволило ограничить область кристаллизации гранитов интервалом $P = 6.8$ – 7.0 кбар и $T = 730$ – $740^\circ C$. Изолинии количества воды в гранитовом расплаве показывают 7.9 мас. %, что существенно выше, чем в чарнокитовом.

Изолинии количества расплава показывают, что в гранитах в равновесии с вышеуказанным набором минералов количество расплава достигает 60–80 об. %. Это существенно больше, чем доля расплава, равновесного с минералами более высокотемпературных чарнокитов. Объяснить более высокую степень плавления гранитов можно тем, что гранитовый расплав содержит больше воды и находится в равновесии с менее соленым флюидом ($NaCl = 0.05$ мол.), чем чарнокитовый расплав, который равновесен с более концентрированным флюидом ($NaCl = 0.15$ мол.).

Оценка активности воды в чарноэнтербитах, чарнокитах и гранитах проводилась с помощью псевдосечений в координатах T – $\log a_{H_2O}$. Одно из них, характеризующее чарнокиты, приведено на (рис. 18); это псевдосечение отражает универсальные закономерности также и в гранитах, и в энтербитах¹³. Оценки активности воды показали, что чарноэнтербиты формировались в существенно более сухих условиях — $\log a_{H_2O} = -0.60$ – -0.50 , чем чарнокиты $\log a_{H_2O} = -0.34$ – -0.32 и граниты

¹²Для моделирования P – T области кристаллизации гранитов была выбрана доля $NaCl$ во флюиде 0.05 мол.; так как при большей доле $NaCl$ резко сужается по температуре поле взаимной устойчивости минералов гранитов — плагноклаза, микроклина, биотита, кварца, магнетита и ильменита. При меньшей доле $NaCl$ положение поля минералов гранитов изменяется незначительно. Содержание O_2 было выбрано, как и в чарнокитах 0.08 мас. %.

¹³Расчеты $\log a_{H_2O}$ для гранитов и чарноэнтербитов проведены для соответствующих этим породам параметров P – T и на соответствующих этим породам псевдосечениях. Однако на приведенном псевдосечении, построенном для чарнокитов, можно выделить поля, соответствующие минеральным ассоциациям не только чарнокитов, но и гранитов, и чарноэнтербитов. Эти поля, оговоренные красной пунктирной линией, расположены в соответствующих частях диаграммы и отвечают оценкам $\log a_{H_2O}$ для гранитов и чарноэнтербитов.

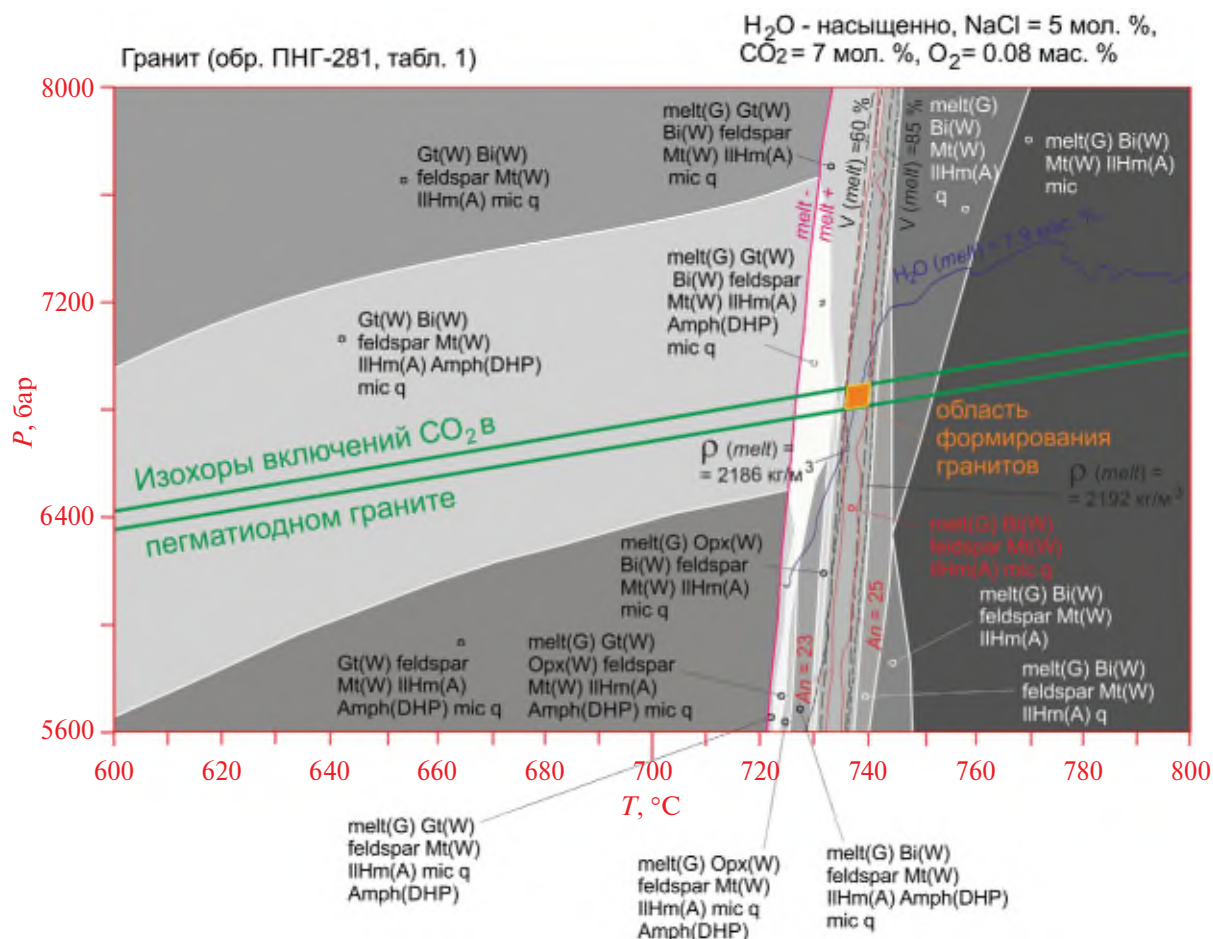


Рис. 17. P – T псевдосечение для гранитов, обр. ПНГ-281.

Оранжевое поле — область вероятной кристаллизации гранитов. Поле околонуено на основе пересечения изоплет An в плагиоклазе и изохор первичных и первично-вторичных включений CO_2 (детали см. в тексте). Обозначения изолиний см. на рис. 15.

$\log a_{H_2O} = -0.12 \div -0.11$. Низкая активность воды в чарноэндрбитах и невысокая в чарнокитах объясняет отсутствие ореолов мигматизации вокруг массива и в блоках амфиболитов. Кроме того, низкая активность воды могла обеспечить формирование в блоках амфиболитов безводной и высокотемпературной двупироксеновой гранулитовой минеральной ассоциации.

На рис. 18 видно, что узкое поле чарнокитов, в котором совместно устойчивы и ортопироксен и биотит, расположено в средней части диаграммы в области умеренной активности воды. В более высокотемпературных и менее водных условиях формируются безбиотитовые ортопироксеновые ассоциации, характерные для ненасыщенных водой магматических пород (чарноэндрбитов). В низкотемпературной области и при повышенной активности воды формируются водонасыщенные биотитовые граниты, не содержащие ортопироксен. При этом в области низкой и умеренной температуры и низкой активности воды формируются

гранатовые и биотит-гранатовые граниты, также известные в районе в среднем течении р. Малая Куземка, примерно в 50 км к северо-западу от массива Поньгома-Наволоок.

P – T параметры формирования основных гранулитов, встреченных в виде пластинчатых блоков в чарноэндрбитах, оценивались методом мультиминеральной термобарометрии (TWEEQU), так как построение псевдосечений для этих пород осложнено тем, что ассоциация пика гранулитового метаморфизма, как правило, слагает не более половины объема породы. Поэтому корректная оценка эффективного химического состава гранулитовой ассоциации, необходимого для построения псевдосечений, весьма затруднительна.

Наиболее однородная двупироксен-плагиоклазовая минеральная ассоциация, отвечающая пику метаморфизма (обр. ПНГ-132), была отобрана на о-ве Малая Луда, расположенном практически в центре предполагаемого поля, занятого интрузией чарноэндрбитов (рис. 19). Линии моновариантных

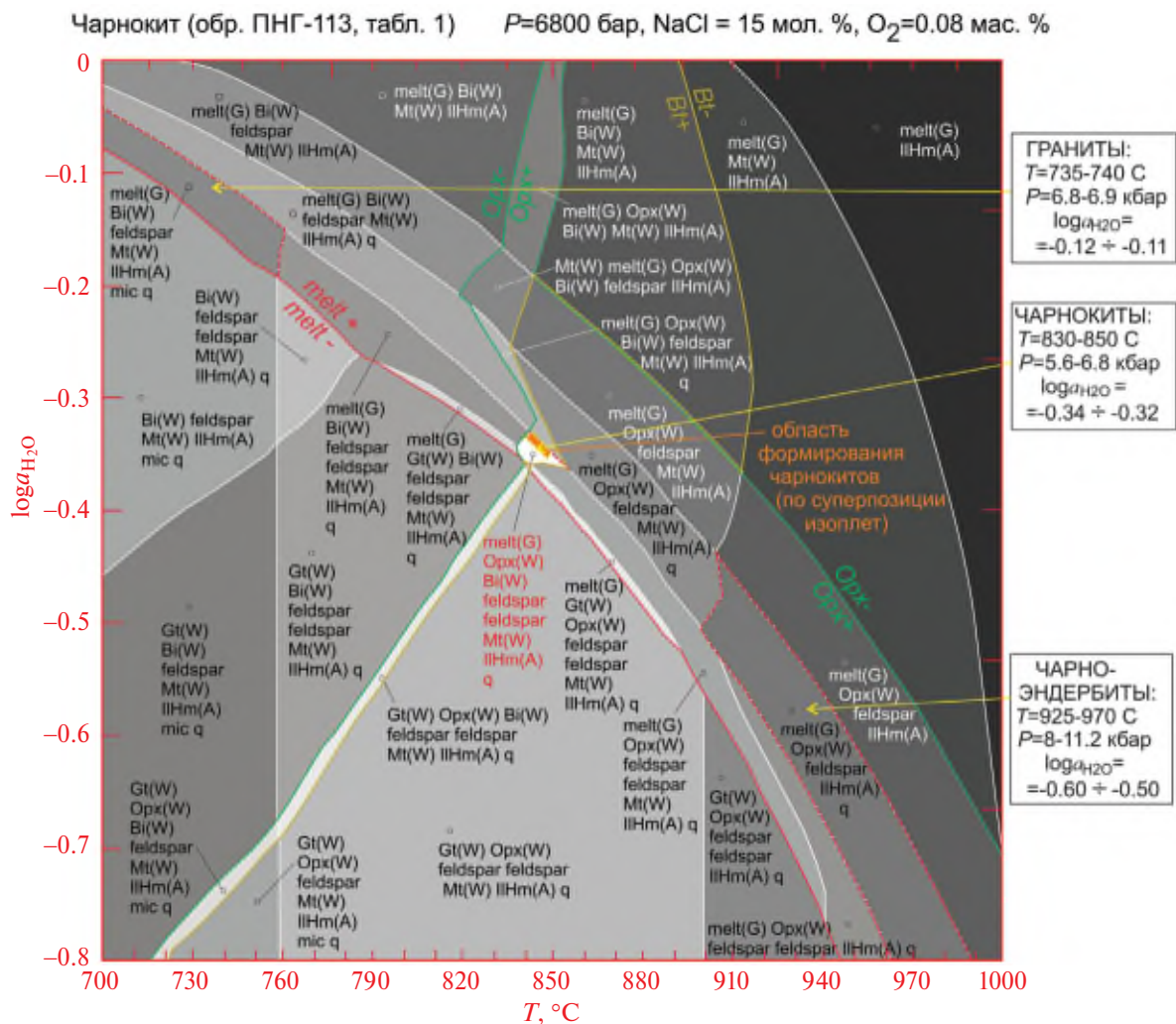


Рис. 18. Псевдосечение $T\text{--}\log a_{\text{H}_2\text{O}}$, построенное для чарнокитов (обр. ПНГ-113) и отражающее соотношение этих интенсивных параметров в ряду пород чарноэндербиты—чарнокиты—граниты (пояснение см. в тексте).

равновесий, построенные по всей совокупности анализов составов ортопироксена, клинопироксена-I и плагиоклаза из центральной части зерен показали хорошее схождение далеко не во всех комбинациях составов. Следовательно, условиям взаимного равновесия минералов отвечает не вся совокупность анализов. Это характерно для минеральных ассоциаций, находящихся в динамичном локальном равновесии, или для пород, где равновесие нарушено более поздними процессами, например наложенного (палеопротерозойского) метаморфизма.

По комбинациям составов, где суперпозиция линий моновариантных равновесий оказалась хорошей и удовлетворительной, получен интервал значений $T = 810\text{--}915^\circ\text{C}$ и $P = 10.2\text{--}11.1$ кбар (рис. 19, красные линии). Эти оценки отвечают пику метаморфизма основных пород в блоках внутри интрузии чарноэндербитов. Сравнивая их с параметрами кристаллизации чарноэндербитов:

$T = 925\text{--}970^\circ\text{C}$ и $P = 8\text{--}11.2$ кбар, полученными выше, можно сказать, что метаморфизм основных гранулитов и кристаллизация чарноэндербитов проходили при одинаковом давлении (рис. 15). Однако при этом температура кристаллизации чарноэндербитов значимо выше температуры метаморфизма гранулитов.

Жилы крупнозернистых перекристаллизованных основных гранулитов также сложены двупироксен-плагиоклазовой ассоциацией, аналогичной вмещающим их мелко-среднезернистым гранулитам. По этим жильным образованиям были получены существенно меньшие параметры метаморфизма, лежащие в интервалах $T = 775\text{--}875^\circ\text{C}$ и $P = 5.4\text{--}6.4$ кбар (рис. 19, синие линии). Однако эти параметры вполне сопоставимы с условиями кристаллизации даек чарнокитов $T = 830\text{--}850^\circ\text{C}$ и $P = 5.6\text{--}6.8$ кбар (рис. 16), что указывает на образование этих пород на одном этапе развития массива.

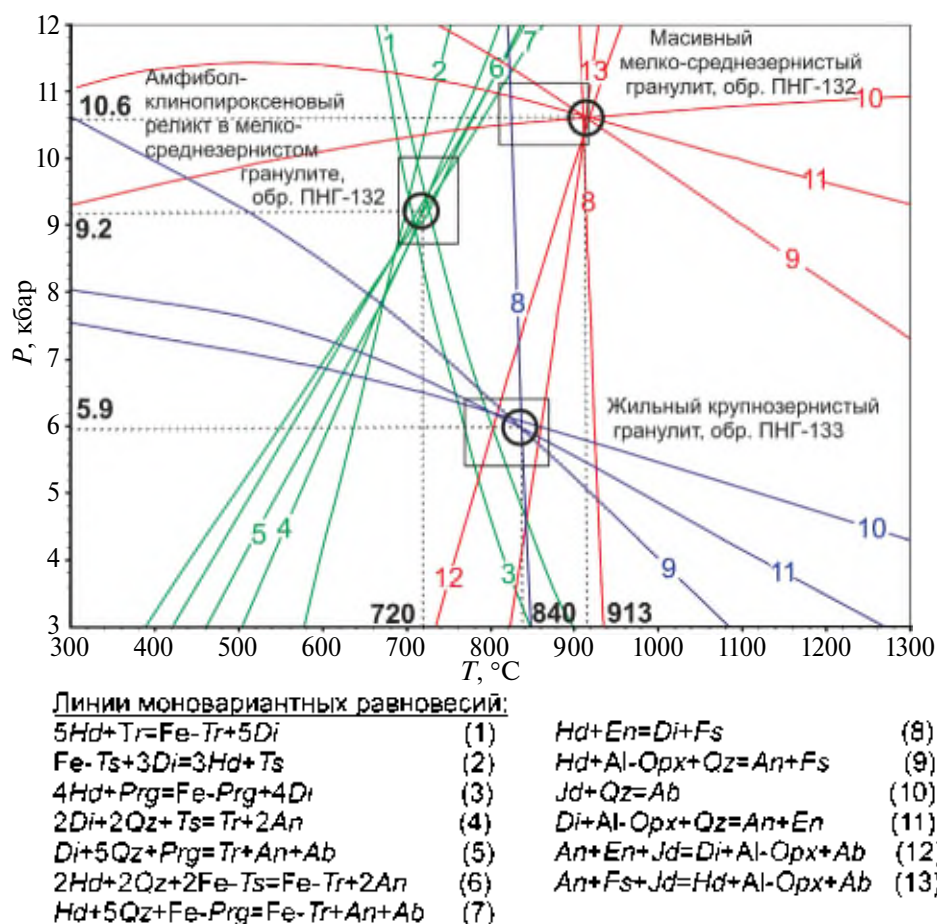


Рис. 19. Оценки P – T условий метаморфизма различных минеральных ассоциаций метабазитов массива Поньгома-Наволока методом TWEEQU (Berman, 1991).

Линии моновариантных равновесий построены на составах сосуществующих минералов из амфиболитового домена в гранулитах (обр. PNG-132, зеленые линии), из диопсид-плагиоклазовой ассоциации пика гранулитового метаморфизма (обр. PNG-132, красные линии), из крупнозернистых перекристаллизованных жил гранулитов (обр. PNG-133, синие линии). Прямоугольниками оговорены P – T интервалы, полученные по всей совокупности анализов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ: ИСТОРИЯ АРХЕЙСКИХ СОБЫТИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

Приведенные геологические и петрографические наблюдения, а также P – T оценки формирования пород позволили составить последовательность магматических и метаморфических событий в геологической истории массива Поньгома-Наволока. Собственно, петрогенетическими событиями, которые определили современное строение массива, являлись архейские события (I–III), протекавшие на трех уровнях глубинности (рис. 20).

I. Зарождение магматического расплава, близкого по составу к чарноэнтербитам, проходило в результате частичного плавления амфиболитов при воздействии на них высоко концентрированного углекислотно-водно-солевого флюида,

характеризующегося низкой активностью воды $a_{H_2O} = 0.34–0.48$. Плавление амфиболитов проходило на уровне нижней коры или на границе кора–мантия при $1030–1080^\circ\text{C}$ и $12.5–15.8$ кбар и сопровождалось привнесом в зону плавления Na_2O и SiO_2 метаморфическими флюидами. Низкая активность воды в расплаве может объяснить как минеральный состав чарноэнтербитов (отсутствие первично магматических амфиболов и слюд), так и полное отсутствие мигматитов в блоках амфиболитов и в породах метаморфического обрамления. Этот процесс был подробно рассмотрен в серии наших прошлых работ (Козловский и др., 2022, 2023).

II. Подъем расплава и кристаллизация чарноэнтербитов в магматической камере при $T = 925–970^\circ\text{C}$ и $P = 8–11.2$ кбар (рис. 15). Мы предполагаем, что одним из основных параметров, инициировавших снижение мобильности магматиче-

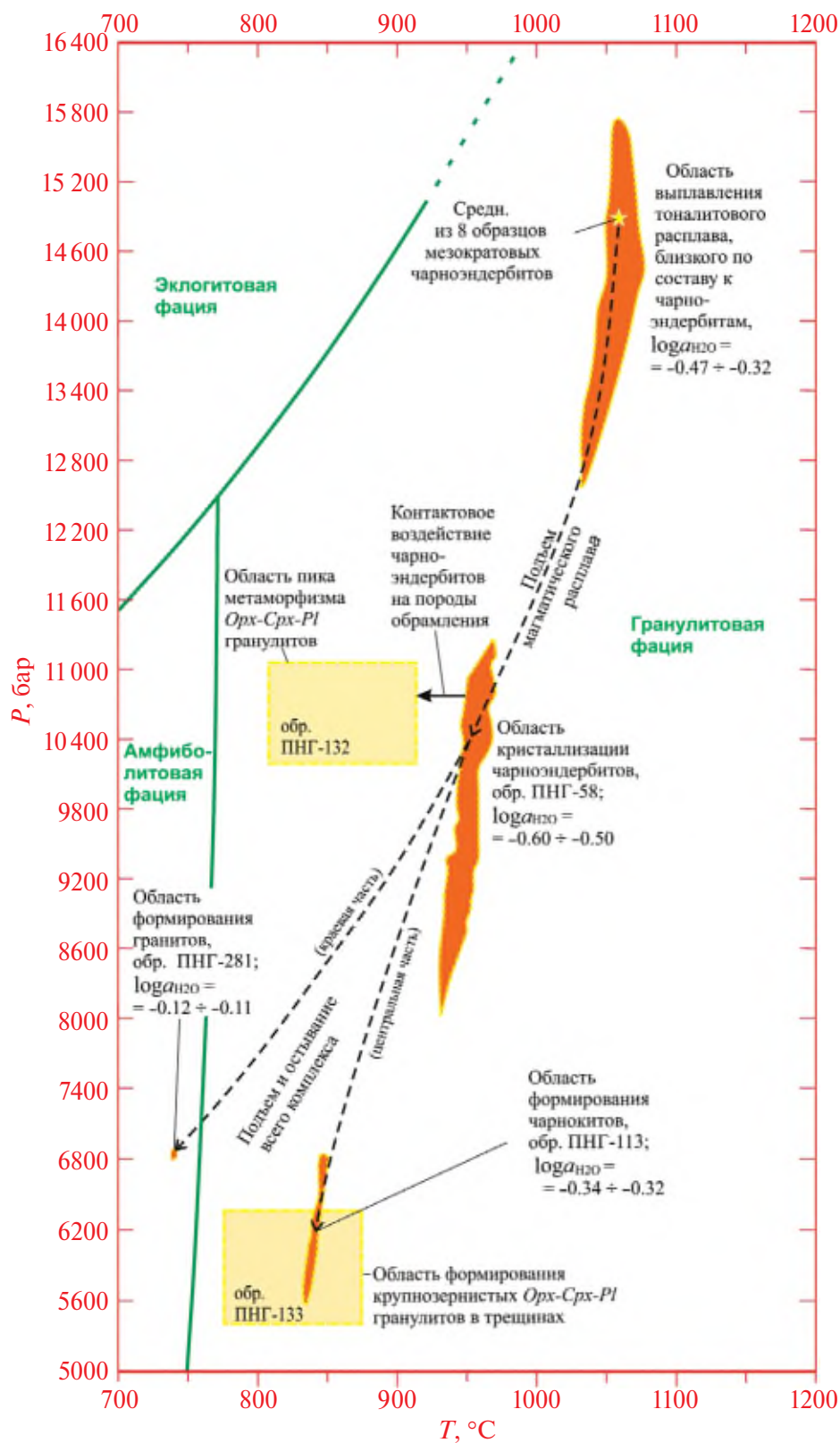


Рис. 20. Схема формирования массива Поньгома-Наволока на трех уровнях глубинности (пояснения см. в тексте). Р–Т оценки области генерации расплава взяты из (Козловский и др., 2023). Границы фаций метаморфизма проведены по (Бушмин, Глебовицкий, 2008).

ского расплава, на уровне, отвечающем давлению 8–11.2 кбар, могло служить повышение его вязкости в результате подъема и охлаждения. Другим важным фактором торможения расплава могло служить то, что расплав переместился в менее плотные горизонты коры, сложенные преимущественно гнейсами. При этом плотность расплава на уровне 9.8 кбар составила $\rho = 2355\text{--}2400 \text{ кг/м}^3$, что лишь немногим ниже плотности всей системы — $\rho = 2615\text{--}2645 \text{ кг/м}^3$, а также средней плотности ортогнейсов $\rho = 2600\text{--}2700 \text{ кг/м}^3$. Следовательно, механизм гравитационного “всплывания” расплава, который мы предполагали для отделения его от протолита в зоне генерации (Козловский и др., 2023), становится менее актуален, при условии продвижения расплава в более высоких горизонтах коры.

Геологическое наблюдение над блоками метабазитов, сохранившихся внутри интрузии чарноэндрбитов, указывает на относительно спокойный режим консолидации интрузии чарноэндрбитов. Пластинчатая форма, отсутствие ротационных структур и субпараллельная ориентировка крупных блоков и их фрагментов позволяют предполагать, что блоки метабазитов не испытывали существенного вращения, которое характерно для ксенолитов, поднимающихся вместе с расплавом по магматическому каналу. Поэтому наиболее вероятно, что блоки метабазитов представляли собой не ксенолиты, поднятые магмой с глубины ее зарождения, а останцы кровли или стенок магматической камеры, дезинтегрированные и погруженные в чарноэндрбитовую интрузию на глубине ее консолидации.

Относительно спокойное остывание достаточно крупного и горячего интрузивного тела чарноэндрбитов неизбежно инициировало контактовые преобразования ксенолитов, останцов и вмещающих пород. В этом случае наиболее интенсивные преобразования должны наблюдаться в непосредственной близости от контакта с интрузией и затухать при удалении от него. Это хорошо согласуется с географией находок проявлений гранулитового метаморфизма — высокотемпературная двупироксен-плагноклазовая гранулитовая ассоциация развивается по амфиболитам только внутри блоков метабазитов, заключенных в чарноэндрбитах (Козловский и др., 2022). За пределами массива и в его дальнем обрамлении никаких следов гранулитового метаморфизма не обнаружено. Кроме того, степень преобразования пород в пластинчатых блоках амфиболитов, заключенных в интрузии чарноэндрбитов, возрастает от центра блоков к их контактам с чарноэндрбитами. Эти факты напрямую указывают нам, что гранулитовый метаморфизм не связан с процессами регионального метаморфизма, а был инициирован тепловым воздействием интрузии чарноэндрбитов на останцы

кровли и стенок магматической камеры, т.е. имел контактовую природу.

Сравнивая оценки P – T параметров метаморфизма основных гранулитов и оценки P – T параметров кристаллизации чарноэндрбитов мы видим, что эти процессы проходили при практически одинаковом давлении, т.е. на одной глубине. Однако чарноэндрбиты кристаллизовались примерно на 100°C выше пика метаморфизма основных гранулитов. В условиях регионального метаморфизма и мигматизации такая ситуация маловероятна, потому что автохтонные выплавки формируются на пике температуры, что обычно не превышает температурного поля вмещающих пород. Однако при контактовом метаморфизме, где температура вмещающих пород обусловлена тепловым воздействием интрузий, эта ситуация типична. В связи с этим полученные температурные оценки еще раз подтверждают тезис о том, что архейский гранулитовый метаморфизм Карелии, распространенный исключительно вблизи массивов чарнокитоидов, вероятно, имел не региональную, а контактовую природу.

III. Подъем закристаллизованного массива (вероятно, совместно с вмещающими породами метаморфического обрамления) и формирование второй (дайковой) фазы на более высоком уровне коры. При этом в центральной части массива в результате поступления флюидов протекали процессы чарнокитизации, в результате которых формировались дайки чарнокитов при $830\text{--}850^\circ\text{C}$ и 5.6–6.8 кбар. А в краевой части массива в результате гранитизации формировались дайки более низкотемпературных гранитов при $730\text{--}740^\circ\text{C}$ и 6.8–7.0 кбар.

Полученные оценки давления, при котором были сформированы дайки чарнокитов и гранитов, существенно ниже, чем оценки давления при кристаллизации интрузии чарноэндрбитов (рис. 16). Это говорит о том, что чарнокиты и чарноэндрбиты, вероятно, не являлись продуктами дифференциации одного магматического расплава, а представляли собой две последовательные интрузивные фазы разной глубинности. Изолинии количества чарнокитового расплава в области вероятной их кристаллизации показывают весьма большой интервал — от 10 до 60 об. % (рис. 16). Это помогает объяснить широкие вариации химического и минерального состава чарнокитов (рис. 6 и 7). Как и предполагалось ранее (Козловский и др., 2023), это может быть связано с различной степенью плавления и/или сегрегации расплавов. При низкой степени плавления состав породы определяется преимущественно твердыми фазами, значительная доля которых могла иметь реститивую природу. При высокой степени плавления расплав имел возможность сегрегировать в трещины;

в этом случае состав породы определялся составом кристаллизовавшихся из него минералов.

На участие расплава в формировании даек чарнокитов и гранитов указывают характерные минеральные сростания в этих породах. Например, плагиоклаз-кварцевый межзерновой симплектитовый агрегат, примыкающий к щелочному полевоému шпату (рис. 11е, 12д). Подобный агрегат, вероятно, нельзя рассматривать как типичные мирмекиты, происхождение которых обычно сопровождается увеличением основности плагиоклаза. Природа этого симплектитового агрегата, на наш взгляд, связана с кристаллизацией остаточного межзернового расплава. При этом калиевый полевой шпат кристаллизуется на контактах крупных зерен, а плагиоклаз и кварц — в виде симплектита в прилегающих к этому зерну трещинах. Другой характерный пример — это графические сростания кварца со щелочным полевым шпатом (рис. 11д, 12г), встреченные как в чарнокитах, так и в гранитах.

Геологические и петрографические наблюдения показали, что внутри массива граниты и чарнокиты разобщены и совместных секущих контактов не образуют (рис. 4). При этом граниты и чарнокиты не только обладают петрографическим сходством и одинаковым типоморфизмом флюидных включений, но и сформировались при практически одинаковом давлении. Однако температура кристаллизации гранитов почти на 100°C ниже температуры кристаллизации чарнокитов. Такие наблюдения позволяют предполагать, что биотит-ортопироксеновые чарнокиты и биотитовые граниты могут относиться к одной дайковой фазе, но представлять разные ее фации. Чарнокиты могут быть примером пород более высокотемпературной фации, распространенных в центральной части массива, а граниты — примером пород более холодной фации, распространенных в краевой части массива Поньгома-Наволока.

Мы предполагаем, что формирование даек чарнокитов и гранитов по трещинам в массиве чарноэндербитов и перекристаллизация основных гранулитов вдоль трещин с укрупнением зернистости пород в блоках метабазитов, вероятно, связаны с тем, что массив Поньгома-Наволока был выведен на глубину, соответствующую хрупким деформациям. Формирование хрупких трещин могло обеспечивать фокусирование потоков метаморфических флюидов и, как следствие, жильную и дайковую морфологию локализации метаморфических парагенезисов и магматических выплавок. Вероятно, что подъем массива происходил достаточно быстро, так как возрасты двух генераций цирконов, предположительно отвечающих второму и третьему уровню его становления, по данным (Левченко и др., 1996), перекрываются: 2728 ± 21 млн лет и 2718 млн лет. При быстром подъеме могла сохраниться температурная

неоднородность чарноэндербитовой интрузии: краевые ее части остывали быстрее, чем центральные. Эта неоднородность температурного режима массива (разница температур примерно в 100°C) могла быть причиной фациальных различий даек чарнокитов и гранитов по температуре и активности воды: относительно низкотемпературные и более насыщенные водой граниты ($T = 730\text{--}740^\circ\text{C}$, $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -0.11\text{--}-0.12$) формировались в приконтактной более остывшей зоне в условиях амфиболитовой фации, а более высокотемпературные и маловодные чарнокиты ($T = 830\text{--}850^\circ\text{C}$; $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -0.32\text{--}-0.34$) — в центральной части в условиях гранулитовой фации (рис. 20).

Последующие палеопротерозойские метаморфические события затронули породы архейского гранулит-чарнокитоидного массива Поньгома-Наволока весьма локально. Они проявились в перекристаллизации пород, которая сопровождала формирование характерных геологических структур (главным образом, зон пластических деформаций, оконтуривающих массив) и магматических тел палеопротерозойского возраста. При удалении от источника возмущений интенсивность палеопротерозойских изменений в породах архейского массива резко падает. Именно локальность палеопротерозойского метаморфизма в массиве Поньгома-Наволока способствовала хорошей сохранности архейских минеральных ассоциаций.

ВЫВОДЫ

Архейский массив гранулитов и чарнокитоидов Поньгома-Наволока сформировался в две интрузивные фазы на разных горизонтах коры. В первую и главную интрузивную фазу сформировался массив двупироксеновых чарноэндербитов на глубине, отвечающей давлению 8—11.2 кбар. Во вторую, дайковую фазу сформировались дайки ортопироксен-биотитовых чарнокитов и биотитовых гранитов. Внедрение даек проходило по трещинам, рассекавшим уже закристаллизованные чарноэндербиты. Формирование трещин проходило выше границы хрупких и пластичных деформаций, что отвечает давлению 5.6—6.9 кбар.

Ортопироксен-биотитовые чарнокиты и биотитовые граниты сформировались в очень близком интервале давления, что говорит (в пределах ошибки оценок) об одинаковой глубине их формирования. Геологическое и петрографическое сходство этих пород указывает на то, что, вероятнее всего, дайки чарнокитов и гранитов являлись проявлениями разных фаций в рамках одной дайковой фазы становления массива. Основные фациальные отличия чарнокитов и гранитов заключались в температуре, солёности флюида и активности воды в нем.

Наличие в массиве Поньгома-Наволока серии метаморфических и магматических пород, связанных общей петрогенетической историей, двух интрузивных фаз и нескольких фациальных разновидностей пород, различающихся по температуре и активности воды, позволяет рассматривать массив Поньгома-Наволока как единый гранулит-чарнокитоидный метаморфогенно-магматический комплекс.

Формирование даек чарнокитов и гранитов являлось следствием процессов чарнокитизации и гранитизации чарноэнтербитов, проходивших под действием водно-солевых растворов. Разнообразие химического и количественного минерального состава чарнокитов и гранитов предположительно связано с различной степенью сегрегации зародившегося автохтонного магматического расплава.

Гранулитовый метаморфизм в блоках метабазитов, заключенных в интрузии чарноэнтербитов, имеет не региональную, а контактовую природу. Он обусловлен тепловым воздействием чарноэнтербитов на породы кровли и стенки магматической камеры и на блоки метабазитов, заключенные в чарноэнтербитах. Высокие температуры метаморфизма метабазитов (более 900°C) и отсутствие ореолов мигматизации обусловлены малым содержанием воды в чарноэнтербитах.

Палеопротерозойский метаморфизм широко проявлен в зонах расщеливания, разгнейсования и пластического течения, окружающих массив Поньгома-Наволока; собственно, в породах массива следы палеопротерозойского метаморфизма минимальны. Таким образом, в них сохранились информативные архейские минеральные ассоциации, позволяющие реконструировать его *P–T* историю.

Благодарности. Авторы благодарят коллег ЦКП “ИГЕМ-Аналитика” за XRF анализы горных пород и микронзондовые анализы порообразующих минералов.

Источники финансирования. Работа выполнена по государственному заданию ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аранович Л.Я., Закиров И.В., Сretenская Н.Г., Геря Т.В. Тройная система H_2O-CO_2-NaCl при высоких *T–P* параметрах: эмпирическая модель смешения // *Геохимия*. 2010. № 5. С. 475–484.
- Байкова В.С., Седова И.С., Шулешко И.К. Особенности состава минералов гранитоидов, претерпевших полиметаморфизм (Беломорско-Лапландский пояс, район Поньгома) // *Зап. РМО*. 2001. Т. 130. № 3. Р. 94–113.
- Байкова В.С., Богомолов Е.С., Зингер Т.Ф. Дайки базитов острова Поньгом-Наволока (Беломорско-Лапландский пояс) // *Зап. РМО*. 2005. Т. 134. № 4. С. 108–116.
- Бушмин С.А., Глебовицкий В.А. Схема минеральных фаций метаморфических пород // *Зап. РМО*. 2008. Ч. СXXXVII. № 2. С. 1–13.
- Глебовицкий В.А., Зингер Т.Ф. О возрасте гранулитов Западно-Беломорского пояса и покровообразования в нем // *Докл. АН*. 2000. Т. 371. № 1. С. 63–66.
- Другова Г.М. Особенности раннедокембрийского метаморфизма в Беломорском складчатом поясе (Балтийский щит) // *Зап. ВМО*. 1996. Т. 125. № 2. С. 24–37.
- Другова Г.М., Климов Л.В., Крылова М.Д. О ранних этапах гранулитового метаморфизма в беломорском комплексе // *Докл. АН СССР*. 1977. Т. 234. № 3. С. 665–668.
- Зингер Т.Ф. Морфологическая эволюция циркона в полиметаморфических породах // *Докл. АН*. 1993. Т. 331. № 4. С. 452–455.
- Зингер Т.Ф. Морфологическая эволюция циркона в раннедокембрийских гиперстеновых диоритах массива Поньгома-Наволока (Северная Карелия) // *Зап. РМО*. 1994. Т. 123. № 2. С. 65–73.
- Козловский В.М., Травин В.В., Саватенков В.М. и др. Термобарометрия палеопротерозойский метаморфических событий центральной части Беломорского подвижного пояса, Северная Карелия // *Петрология*. 2020. Т. 28. № 2. С. 184–209.
- Козловский В.М., Травин В.В., Зингер Т.Ф. и др. Статический и динамический метаморфизм базитов Беломорья (на примере массива Поньгома-Наволока и его метаморфического обрамления). // “Петрология и геодинамика геологических процессов”. Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). Иркутск. 6–12 сентября 2021 г. С. 28–31.
- Козловский В.М., Травин В.В., Зингер Т.Ф. и др. Архейские чарнокит-энтербитовые комплексы Беломорья. Происхождение и условия генерации расплавов // *Геология и полезные ископаемые Карелии*. Тр. КарНЦ РАН. 2022. № 5. С. 55–59.
- Козловский В.М., Курдюков Е.Б., Якушик М.А. и др. Источник и условия генерации гранитоидных расплавов в архейских чарнокит-энтербитовых комплексах Карелии (на примере массива Поньгома-Наволока) // *Геохимия*. 2023. № 11. С. 1113–1132.
- Король Н.Е. Основные гранулиты Карелии и Центральной Финляндии // *Геология и полезные ископаемые Карелии*. Тр. КарНЦ РАН. 2005. № 8. С. 18–39.
- Король Н.Е. Процессы поздней изофациальной перекристаллизации в гранулит-энтербит-чарнокитовых комплексах Карелии // *Геология и полезные ископаемые Карелии*. Тр. КарНЦ РАН. 2011. № 14. С. 8–32.

- Король Н.Е.* Метаморфическая эволюция Поньгомнаволоцкого гранулит-эндербит-чарнокитового комплекса Беломорского подвижного пояса // Геология и полезные ископаемые Карелии. Тр. КарНЦ РАН. 2018. № 11. С. 34–56.
- Косой Л.А.* Архейские известняки и генезис Беломорской толщи Карелии // Ученые записки ЛГУ. Сер. геолого-почвенно-географическая. 1936. Вып. 3. Земная кора. Т. 2. № 10. С. 53–79.
- Левский Л.К., Морозова И.М., Левченков О.А. и др.* Изотопно-геохронологические системы в метаморфических породах (о-в Поньгома, Беломорский подвижный пояс) // Геохимия. 2009. № 3. С. 227–244.
- Левченков О.А., Зингер Т.Ф., Дук В.Л. и др.* U-Pb-возраст цирконов гиперстеновых диоритов и гранодиоритов о. Поньгом-Наволоок (Балтийский щит, Беломорская тектоническая зона) // Докл. АН. 1996. Т. 349. № 1. С. 90–92.
- Магматические формации раннего докембрия территории СССР. Книга 1. Магматизм древнейшего докембрия / Под ред. К.А. Шуркина, Д.П. Виноградова, Ф.П. Митрофанова, В.М. Шемякина. М.: Недра, 1980. 285 с.
- Перчук Л.Л.* Локальные равновесия и эволюция глубинных метаморфических комплексов. М.: ИГЕМ РАН, 2006. 98 с.
- Перчук А.Л., Аранович Л.Я.* Термодинамика жадеит-диопсид-геденбергитового твердого раствора // Геохимия. 1991. № 4. С. 539–547.
- Петрова З.И., Левицкий В.И.* Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья. Новосибирск: Наука, 1984. 200 с.
- Слабунов А.И.* Геология и геохронология архейских подвижных поясов. На примере Беломорской провинции Фенноскандинавского щита. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2008. 296 с.
- Стенарь М.М., Володичев О.И.* К вопросу о реликтовой гранулитовой фации регионального метаморфизма в Западном Беломорье // Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование. Л.: Наука, 1970. С. 137–142.
- Степанов В.С., Слабунов А.И.* Амфиболиты и карбонатные породы района губы Поньгома (Белое море) // Докембрий Северной Карелии. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 1994. С. 6–30.
- Судовиков Н.Г.* Геологический очерк Куземско-Поньгомского района // Международный геологический конгресс. XVII сессия. СССР. Северная экскурсия. Карельская АССР. Под ред. А.А. Полканова. ОНТИ. НКТП. Л.: Главная редакция геолого-разведочной и геодезической литературы, 1937. С. 105–117.
- Судовиков Н.Г.* Материалы по петрологии западного Беломорья (гранитизация пород Беломорья) // Тр. Ленинградского геологического управления. Л.: Изд-во ГОНТИ, 1939. Вып. 19-а. 88 с.
- Чудненко К.В., Авченко О.В., Вах А.С. Чудненко А.К.* Петрологический инструмент для вычисления реального минерального состава горной породы (программа МС) // Геоинформатика. 2014. № 2. С. 44–54.
- Шарапенюк Л.Н., Костин А.Е., Кухаренко Е.А.* TAS-диаграмма сумма щелочей-кремнезём для химической классификации и диагностики плутонических пород // Региональная геология и металлогения. 2013. № 56. С. 40–50.
- Шемякин В.М.* Чарнокитоиды раннего докембрия. Л.: Наука, 1976. 179 с.
- Aranovich L.Y.* The role of brines in high-temperature metamorphism and granitization // Petrology. 2017. V. 25. № 5. P. 486–497.
- Aranovich L.Ya., Berman R.G.* Optimized standard state and solution properties of minerals: II. Comparisons, predictions, and applications // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 126. P. 25–37.
- Bakker R.J.* Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties // Chemical Geol. 2003. V. 194. P. 3–23.
- Berman R.G.* Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // Canad. Mineral. 1991. V. 29. P. 833–855.
- Berman R.G., Aranovich L.Ya.* Optimized standard state and solution properties of minerals: I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system FeO-MgO-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 126. P. 1–24.
- Berman R.G., Aranovich L.Y., Pattison D.R.M.* Reassessment of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer: II. Thermodynamic analysis // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. V. 119. P. 30–42.
- Blattner P.* Transport of low-*a*_{H₂O} dehydration products to melt sites via reaction-zone networks, Milford Sound, New Zealand // J. Metamorph. Geol. 2005. V. 3. P. 569–578.
- 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 // Amer. Mineral. 1974. V. 59. P. 1203–1208.
- Connolly J.A.* Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // EPSL. 2005. V. 236. № 1–2. P. 524–541.
- Dale J., Holland T., Powell R.* Hornblende-garnet-plagioclase thermobarometry: A natural assemblage calibration of the thermodynamics of hornblende // Contrib. Mineral. Petrol. 2000. V. 140. P. 153–362.

- Duan Z., Møller N., Weare J.H. Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 20.000 bar // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. P. 3839–3845.
- Duan Z., Møller N., Weare J.H. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 1209–1216.
- Frost B.R., Frost C.D. On charnockites // *Gondwana Res.* 2008. V. 13. P. 30–44.
- Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J. et al. A geochemical classification for granitic rocks // *J. Petrol.* 2001. V. 42. № 11. P. 2033–2048.
- Fuhrman M.L., Lindsley D.H. Ternary-feldspar modeling and thermometry // *Amer. Mineral.* 1988. V. 73. № 3–4. P. 201–215.
- Green E.C.R., White R.W., Dener J.F.A. et al. Activity-composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks // *J. Metamorph. Geol.* 2016. V. 34. № 9. P. 845–869.
- Hansen E., Harlov D.E. Orthophosphate and biotite chemistry from orthopyroxene-bearing migmatites from California and South India: The role of a fluid-phase in the evolution of granulite-facies migmatites // *Mineral. Petrol.* 2009. V. 95. P. 201–217.
- Hansen E.C., Stuk M. Orthopyroxene-bearing, mafic migmatites at Cone Peak, California: Evidence for the formation of migmatitic granulites by anatexis in an open system // *J. Metamorph. Geol.* 1993. V. 11. P. 291–307.
- Harlov D.E. The potential role of fluids during regional granulite-facies dehydration in the lower crust // *Geosci. Frontiers*. 2012. V. 3. № 6. P. 813–827.
- Holland T., Powell R. Thermodynamics of order-disorder in minerals; II. Symmetric formalism applied to solid solutions // *Amer. Mineral.* 1996. V. 81. № 11–12. P. 1425–1437.
- Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S. et al. Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names // *European J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 623–642.
- Mader Urs K., Berman R.G. Amphibole thermobarometry: A thermodynamic approach // *Geol. Surv. Canada. Current Res.* 1992. Part E. 92–1E. P. 393–400.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K. et al. Nomenclature of pyroxenes // *Amer. Mineral.* 1988. V. 73. P. 1123–1133.
- Newton R.C., Aranovich L.Ya., Hansen E.C., Vandenheuvél B.A. Hypersaline fluids in Precambrian deep-crustal metamorphism // *Precamb. Res.* 1998. V. 91. P. 41–63.
- Newton R.C., Aranovich L.Ya., Touret J.L.R. Streaming of saline fluids through Archean crust: Another view of charnockite-granite relations in southern India // *Lithos*. 2019. V. 346–347. P. 105157.
- Pattison D.R.M. Infiltration-driven anatexis in granulite facies metagabbro, Grenville Province, Ontario, Canada // *J. Metamorph. Geol.* 1991. V. 9. P. 315–332.
- Perchuk L.L., Safonov O.G., Gerya T.V. et al. Mobility of components in metasomatic transformation and partial melting of gneisses: An example from Sri Lanka // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. V. 140. P. 212–232.
- Rajesh H.M., Santosh M. Charnockites and charnockites (editorial) // *Geosci. Frontiers*. 2012. V. 3. № 6. P. 737–744.
- Ramsay J.G. Huber M.I. The Technique of Modern Structural Geology. London: Academic Press, 1987. V. 2: Folds and Fractures. P. 307–700.
- Safonov O.G., Kovaleva E.I., Kosova S.A. et al. Experimental and petrological constraints on local-scale interaction of biotite-amphibole gneiss with H₂O-CO₂-(K, Na)Cl fluids at middle-crustal conditions: Example from the Limpopo Complex, South Africa // *Geosci. Frontiers*. 2012. V. 3. P. 829–841.
- Schumacher J.C. The estimation of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles // *European J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 643–651.
- Smit C. André, van Reenen Dirk D., Roering Chris et al. Neoarchean to Paleoproterozoic evolution of the polymetamorphic Central Zone of the Limpopo Complex // *GSA Memoirs*. 2011. V. 207. P. 213–244.
- Stepanova A., Stepanov V. Paleoproterozoic mafic dyke swarms of Belomorian Province, eastern Fennoscandian Shield // *Precamb. Res.* 2010. V. 183. P. 602–616.
- Stähle H.J., Raith M., Hoernes S., Delfs A. Element mobility during incipient granulite formation at Kabbaldurga, southern India // *J. Petrol.* 1987. V. 28. P. 803–834.
- White R.W., Powell R., Holland T.J.B. et al. New mineral activity–composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems // *J. Metamorph. Geol.* 2014. V. 32. № 3. P. 261–286.
- Zinger T.F., Baikova V.S., Belyatsky S.V. et al. Morphology and isotopic age of zircons from shear-zones within granulites of the Belomorian tectonic zone, Baltic Shield, Russia // *Basement Tectonics*. Kluwer Academ. Publ. 1999. V. 13. P. 345–364.
- Zinger T.F., Gotze J., Levchenkov O.A. et al. Zircon in polydeformed and metamorphosed precambrian granulites from the White Sea tectonic Zone, Russia: morphology, cathodoluminescence, and U–Pb chronology // *Int. Geol. Rev.* 1996. V. 38. № 1. P. 57–73.

Archean Pon'goma-Navolok Granulite-Charnockite-Enderbite Complex, Northern Karelia: Geological Structure, Composition, and Parameters of Formation

V. M. Kozlovskii^{1, 2, *}, E. B. Kurdyukov¹, M. V. Strel'nikov¹, V. V. Travin³, T. F. Zinger⁴,
M. A. Golunova^{1, 5}, I. S. Volkov¹, S. A. Ushakova⁵, V. I. Taskaev¹, and A. I. Yakushev¹

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

²*Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting, Moscow, Russia*

³*Institute of Geology, Karelian Research Center, Petrozavodsk, Russia*

⁴*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

⁵*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow district, Russia*

The paper presents original detailed data on the Archean Pon'goma-Navolok granulite and charnockite massif in northern Karelia: a geological map of the massif and its surroundings, data on the petrography of the magmatic and metamorphic rocks, and the P – T parameters evaluated for major rock types by the techniques of multimineral thermobarometry and pseudosections. The Pon'goma-Navolok massif is determined to have been formed in two intrusive phases at different crustal levels. The first intrusive phase corresponds to the massif of clinopyroxene–orthopyroxene charnoenderbites that crystallized at 8–11.2 kbar and 730–740°C. The second phase is dikes of orthopyroxene–biotite charnockites, which were formed at 5.6–6.8 kbar and 830–850°C, and biotite granites, which crystallized at 6.8–7.0 kbar and 730–740°C. The dikes are most likely different temperature and water-activity facies. The charnockites and granites were formed by processes of charnockitization and granitization of the charnoenderbites under the effect of saline aqueous solutions. The granulite-facies metamorphic of the metabasite blocks hosted in the charnoenderbite intrusion was of contact nature and was induced by the thermal effect of the charnoenderbites on the roof and wall rocks of the magma chamber. The high metamorphic temperatures of the metabasites (>900°C) and the absence of migmatization aureoles are explained by low water contents in the enderbites.

Keywords: granulite-facies metamorphism, enderbite, charnockite, amphibolite, physicochemical modeling, mineralogical thermobarometry, Belomorian mobile belt

УДК 552.112

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВ ОЛИВИНИТОВ И ОЛИВИН-МОНТИЧЕЛЛИТОВЫХ ПОРОД КРЕСТОВСКОЙ ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОЙ КАРБОНАТИТОВОЙ ИНТРУЗИИ, ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ (ПО ГАЗОВЫМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ)¹

© 2025 г. Л. И. Панина^{1, *}, Е. Ю. Рокосова^{1, **}, А. Т. Исакова^{1, 2, ***},
А. А. Томиленко¹, Т. А. Бульбак¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: panina@igm.nsc.ru

**e-mail: rokosovae@igm.nsc.ru

***e-mail: atnikolaeva@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 11.12.2024 г.

Принята к публикации 19.01.2025 г.

При последовательной кристаллизации оливина в оливинитах, перовскита и монтичеллита в оливин-монтичеллитовых породах Крестовской щелочно-ультраосновной карбонатитовой интрузии материнские ларнит-нормативные щелочные ультрамафитовые (камафугитовые) расплавы по данным беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) были обогащены углеводородами (УВ) и их производными, азот-, хлор-, фтор- и серосодержащими соединениями, а также H_2O и CO_2 . Среди углеводородов присутствовали алифатические, циклические, кислородсодержащие соединения и очень мало гетероциклических. При кристаллизации *оливина* в оливинитах во флюидах без учета азот-, хлор- и серосодержащих соединений присутствовало 59.30 отн. % УВ, среди которых преобладали (52.17 отн. %) кислородсодержащие, а алифатические и циклические составляли суммарно 6.70 отн. %. При кристаллизации *перовскита* в оливин-монтичеллитовых породах несколько уменьшилось количество кислородсодержащих углеводородов (34.77 отн. %) и увеличилось алифатических и циклических (до 10.55 отн. %). Кристаллизация *монтичеллита* происходила при преобладании алифатических и циклических УВ (59.67 отн. %) и пониженных количествах кислородсодержащих УВ (29.35 отн. %). Расчетные значения $H/(O + N)$ во флюидах, равные 0.78 и 0.77 в оливине и перовските соответственно, свидетельствуют о восстановительных условиях кристаллизации этих минералов. На стадии кристаллизации *оливина* в оливинитах во флюидах также присутствовало (отн. %): 4.1 азотсодержащих, 4.58 серосодержащих, 0.19 хлорсодержащих, 0.12 фторсодержащих УВ, 0.49 CO_2 и 31.17 H_2O . Кристаллизация *перовскита* в оливин-монтичеллитовых породах сопровождалась дальнейшим накоплением: до 8.95 отн. % азотсодержащих, 9.53 отн. % серосодержащих, 11.33 отн. % хлорсодержащих УВ, 16.48 отн. % CO_2 . Содержание же H_2O в флюиде снизилось до 7.66 отн. % из-за ее связывания с катионами и Al-Si-радикалами расплава в гидроксилсодержащие соединения. На завершающей стадии кристаллизации перовскита и начальной *монтичеллита*, когда во флюидах количества хлор-, азот-, серосодержащих соединений и CO_2 достигли критических значений, произошла флюидизация расплава: большая часть рассматриваемых флюидов совместно с Ca и щелочами расплава образовала карбонатно-солевые соединения и расплав стал силикатно-солевым. По данным ГХ-МС анализа, в остаточной флюидной фазе из включений в монтичеллите присутствовало всего 2.29 отн. % азотсодержащих и 1.11 отн. % серосодержащих, 0.32 отн. % хлорсодержащих и 0.35 отн. % фторсодержащих УВ, 0.04 отн. % CO_2 и 6.15 отн. % H_2O при

¹Дополнительные материалы размещены в электронном виде по doi статьи.

относительном возрастании углеводородов до 89.63 отн. %. В процессе кристаллизации монтчеллита произошла несмесимость силикатно-солевого расплава с последующим пространственным обособлением силикатной и солевой фракций.

Ключевые слова: Крестовская щелочно-ультраосновная карбонатитовая интрузия, оливиниты, оливин-монтчеллитовые породы, расплавные включения, флюиды, ГХ-МС анализ

DOI: 10.31857/S0869590325030037 **EDN:** TTMXPK

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяют определению состава, количества и роли флюидных компонентов при магматическом минералообразовании. Установлено, что состав флюидных компонентов влияет на физико-химические свойства расплавов, транспортировку и концентрацию различных элементов (в том числе рудных), процессы минералообразования и поля стабильности минералов (Когарко и др., 1986; Нивин, 2011; Sobolev et al., 2019 и др.). О флюидных компонентах при минералообразовании обычно судят по их составу в расплавных и флюидных включениях в минералах. На ранних этапах становления методов исследования состава флюида из включений он определялся с помощью КР-спектроскопии и газовой хроматографии (ГХ), которые отличаются низкой чувствительностью. На более поздних этапах методы исследования стали более современными и дополнительно включали электромагнитный резонанс, инфракрасную спектроскопию и протонный резонанс. В настоящее время состав газовой фазы из включений определяется методом беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), разработанным в ИГМ СО РАН (Бульбак и др., 2020).

Особую актуальность изучение флюидных компонентов имеет при выяснении генезиса сложных щелочно-ультраосновных карбонатитовых массивов, включающих гомодромный набор плутонических пород от ультрабазит-базитовых и щелочных до карбонатитов, богатых полезными ископаемыми (ниобий, тантал, слюды, железные руды, апатит, золото, платина). Изучением флюидов включений в минералах различных щелочных комплексных массивов исследователи занимаются давно. Основное внимание раньше уделялось нефелинсодержащим породам. В ряде массивов Сибири, Урала, Приазовья было установлено, что основными компонентами первичных газово-жидких включений в минералах при кристаллизации агпаитовых и миаскитовых пород являются H_2O и CO_2 , второстепенными — углеводороды (преимущественно CH_4) (Базарова, Шугурова, 1968; Базарова, 1969). В отдельных случаях отмечалось

присутствие N_2 , Cl , F , SO_4 , HCO_3 . По данным других исследователей, флюидными компонентами при кристаллизации агпаитовых пород Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров) являются в основном углеводороды (преимущественно метан), сочетавшиеся с Cl , F при подчиненном количестве CO_2 и низком H_2O (Икорский, 1977; Нивин, 2009, 2011; Нивин и др., 2003). Первичные флюидные включения в минералах агпаитовых пород массива Илимауссак (Гренландия) тоже состояли преимущественно из углеводородов (особенно CH_4), водорода и небольшого количества гелия, CO_2 и/или CO (Konnerup-Madsen et al., 1979). Вместе с тем включения в минералах щелочных пород щелочно-ультраосновных комплексов Украинского щита содержали низкое количество углеводородов, но были более насыщены CO_2 (Кривдик и др., 2007). В.Б. Наумов и др. (2009), рассматривая большинство опубликованных материалов по составу летучих компонентов в различных геодинамических обстановках Земли, полученных методом КР-спектроскопии, пришли к выводу, что главными компонентами большинства минералообразующих флюидов являются CO_2 , восстановленные формы углеводородов в виде CH_4 и в меньшем количестве азот.

В Крестовском щелочно-ультраосновном карбонатитовом массиве нами впервые были выяснены с помощью ГХ-МС метода состав и относительные количества флюидных компонентов в расплавах при кристаллизации наиболее ранних высокотемпературных ультраосновных пород с помощью изучения расплавных включений в оливине оливинитов, перовските и монтчеллите оливин-монтчеллитовых пород. Ранее при изучении рассматриваемых пород было установлено, что оливиниты кристаллизовались из родоначальной ларнит-нормативной щелочно-ультрамафитовой (камафугитовой) магмы, а оливин-монтчеллитовые породы являлись ее производными (Панина и др., 2018, 2023). При изучении летучих компонентов очень важно было выяснить изначальный состав флюидов в родоначальной магме, его дальнейшую эволюцию и роль при кристаллизации минералов и формировании пород. В настоящей работе мы рассмотрели эти вопросы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ валового состава флюидной фазы расплавных включений из зерен минералов оливинитов и оливин-монтичеллитовых пород нами был выполнен на газовом хромато-масс-спектрометре Focus GC/DSQ II MS (Thermo Scientific, USA) в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН по методике, изложенной в (Tomilenko et al., 2015, 2022, 2023; Бульбак и др., 2020; Sonin et al., 2022). Методика объединяет метод газовой хроматографии (ГХ) с методом масс-спектрометрии (МС), характеризующимся сложностью наложения линий сигналов МС. Этот комплексный метод валового анализа газовой фазы из включений обладает очень высокой чувствительностью и позволяет определять наличие молекулярных соединений в широком диапазоне соотношений массы и заряда.

Для анализа под микроскопом отбирались фрагменты полированных с двух сторон пластинок породы с зёрнами оливина, перовскита и монтичеллита, которые содержали первичные расплавные включения при отсутствии видимых вторичных флюидных включений в них. Масса мономинеральной навески для оливина и монтичеллита составляла 50 мг, для перовскита — 40 мг. Образцы проб помещались в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой. Перед анализом образцы прогревались при 130–160°C в токе газа-носителя — гелия (чистота 99.9999%, начальное давление 45 кПа) с целью очистки поверхности образца от любых загрязнений и последующей записи бланка системы. Затем при помощи пробойника производили механическое разрушение образцов в онлайн-режиме. Разделение выделившейся флюидной смеси из расплавных включений на компоненты осуществлялось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND. Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения образцов.

Интерпретация хромато-масс-спектрометрических данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась как с использованием программного обеспечения AMDIS версии 2.73, так и в ручном режиме с помощью программы NIST MS Search версии 2.4 (с использованием библиотек масс-спектров NIST 2020 и Wiley 12). Относительные концентрации флюидных компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормирования: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась к 100%, а по величине площади отдельного

компонента определялось его относительное процентное содержание в анализируемой смеси.

Изучение состава флюидной фазы и определение дочерних фаз из включений в оливине и монтичеллите проводилось также методом КР-спектроскопии (спектрометр “Ramanor U-1000” фирмы JobinYvon, лазер MillenniaProS2 (532 нм), детектор HORIBA JOBIN YVON, ИГМ СО РАН, Новосибирск). Для идентификации дочерних фаз использовалась открытая база КР-спектров RRUFF (<http://rruff.info/>).

ГЕОЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ ОЛИВИНИТОВ И ОЛИВИН-МОНТИЧЕЛЛИТОВЫХ ПОРОД КРЕСТОВСКОЙ ИНТРУЗИИ

Крестовская интрузия расположена в Маймеча-Котуйской щелочно-ультраосновной карбонатитовой провинции Восточной Сибири, в 54 км к юго-западу от Гулинского плутона. Раннемезозойский магматизм провинции связан с зоной пересечения срединного спредингового шва Пясино-Хатангской рифтогенной структуры с Котуйским трансформным разломом (Егоров, 1991). К последнему приурочена крупная кольцевая аномалия силы тяжести, фиксирующая контуры глубинного мантийного плюма. Развитие щелочно-ультраосновного карбонатитового магматизма связывают с долговременной активностью плюма и локальным разуплотнением мантийного субстрата в рифтовой зоне (Егоров, 1991; Сазонов и др., 2001; Рябчиков и др., 2009).

Крестовская интрузия (рис. 1) представляет собой вулcano-плутоническую структуру центрального типа, в центре которой расположено интрузивное тело ультрамафитов — оливинитов, верлитов, пироксенитов, а также жилы и дайки нефелиновых и мелилитовых лампрофиров и карбонатитов. На границе оливинитов с вмещающими меланефелитами располагаются три тела мелилитолитов, на западе включающие небольшое субпластовое тело оливин-монтичеллитовых пород. Вдоль восточного и южного контактов с вмещающей толщей развита серия даек щелочных пикритов, трахидолеритов и щелочных микросиенитов. Возраст ультрамафитов, полученный Sm-Nd методом (для анализа брался валовый состав оливинового клинопироксенита, верлита, рудного клинопироксенита), составляет 255 ± 48 млн лет (Сазонов и др., 2001).

Оливиниты представляют собой плотную массивную породу, часто серпентинизированную. В их составе присутствуют (об. %): 65–90 оливина, 1–10 титаномagnetита, 1–15 перовскита, 0–15 клинопироксена. Оливин имеет округлую, неправильно полигональную форму. Крупные зерна оливина

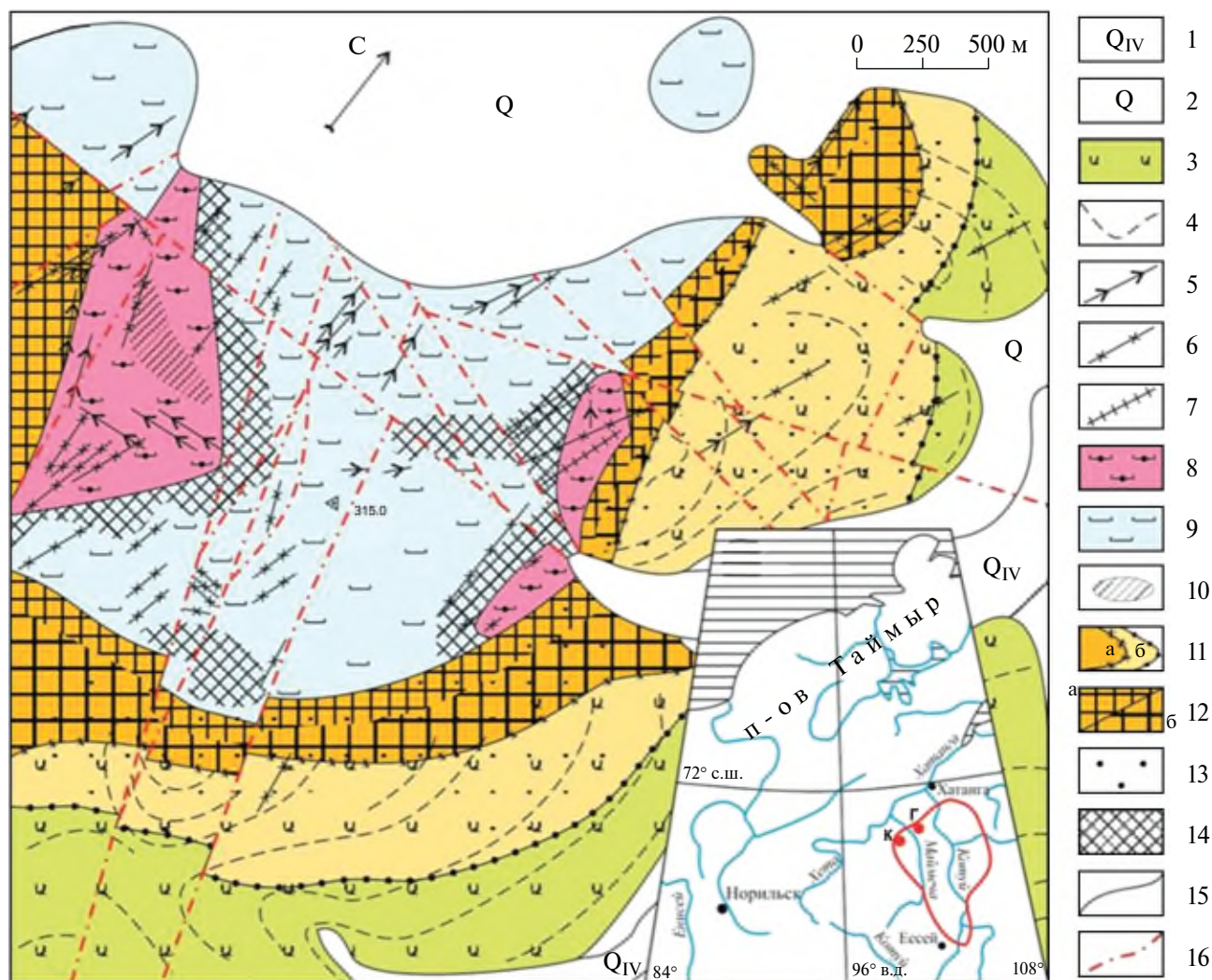


Рис. 1. Схема геологического строения Крестовской вулcano-плутонической структуры (Сазонов и др., 2001).

1 – современные аллювиальные отложения; 2 – нерасчлененные четвертичные отложения; 3 – эффузивная толща меланефелинитов; 4 – кластолавы меланефелинитов; 5, 6 – дайки: 5 – щелочных микросиенитов; 6 – трахибазальтов, трахидолеритов, плагиоклазовых порфиров и пикритов; 7 – вложенные дайки (микросиениты, трахибазальты, щелочные пикриты); 8 – мелилитолиты; 9 – оливиниты, верлиты и пироксениты; 10 – монтичеллитолиты и оливин-монтичеллитовые породы; 11 – фации фенитов и фенитизированных пород: а – перовскит-эгирин-авгитовая; б – титанит-биотит-эгирин-авгитовая; 12 – перовскитовые фениты: а – равномерно-мелкозернистые, б – бластопорфировые; 13 – биотитсодержащие фенитизированные породы; 14 – инъекционные мелилитолит-ультрамафиты, скарнированные и рекристаллизованные породы контактовой зоны мелилитолитовых тел; 15 – геологические границы; 16 – предполагаемые разрывные нарушения.

На врезке – географическое положение Маймеча-Котуйской провинции: Г – плутон Гули; К – интрузия Крестовская.

содержат тонкую вкрапленность рудного минерала. Перовскит образует округлые, изометричные, иногда удлиненные красно-бордовые зерна, часто находящиеся в сростаниях с титаномагнетитом.

Оливин-монтичеллитовые породы имеют массивную, неравномернозернистую структуру с пойкилитовыми участками. Содержат переменные количества оливина (5–40 об. %) и монтичеллита (35–70 об. %), 10–15 об. % перовскита, 5–10 об. % титаномагнетита, а также зерна

джерфшерита, флогопита, апатита, гидрограната. Оливин встречается в виде небольших, чаще неправильных зерен. Монтичеллит образует зерна размером 2.5–7 мм с ровными краями. Перовскит представлен крупными зональными зернами с ядрами красно-бордового цвета и светло-бурой каймой, а также мелкими светло-бурыми зернами. При выяснении физико-химических условий кристаллизации рассматриваемых пород ранее были изучены расплавные включения в оливине

Таблица 1. Представительный химический состав (мас. %) оливина из оливинитов, перовскита и монтichelлита из оливин-монтichelлитовых пород Крестовской интрузии (Панина и др., 2018, 2023)

Оксиды	Оливин	Перовскит	Монтichelлит
SiO ₂	40.01	н.п.о.	37.26
TiO ₂	0.06	58.51	н.п.о.
Al ₂ O ₃	н.п.о.	0.07	н.п.о.
FeO	12.95	1.23	8.13
MnO	0.29	0.01	0.25
MgO	46.06	0.03	20.77
CaO	0.57	39.10	33.22
Сумма	99.94	98.95	99.63

оливинитов, в перовските и монтichelлите оливин-монтichelлитовых пород (Панина и др., 2018, 2023). Химический состав минералов приведен в табл. 1.

В оливине оливинитов расплавные включения располагаются по одиночке или группами по 2–4 штуки в зерне (рис. 2а), они имеют неправильную или округлую форму, размер от 15 до 40 мкм, полностью раскристаллизованы. Среди дочерних фаз включений отмечаются: монтichelлит, клинопироксен, перовскит, флогопит, кальсилит, гранат, магнетит (рис. 2в, 2г; Панина и др., 2018). В зернах оливина также присутствуют вторичные флюидные включения, расположенные по трещинам (рис. 2б, 2д). Размер флюидных включений варьирует от 1 до 10 мкм. В перовските оливин-монтichelлитовых пород расплавные включения, как

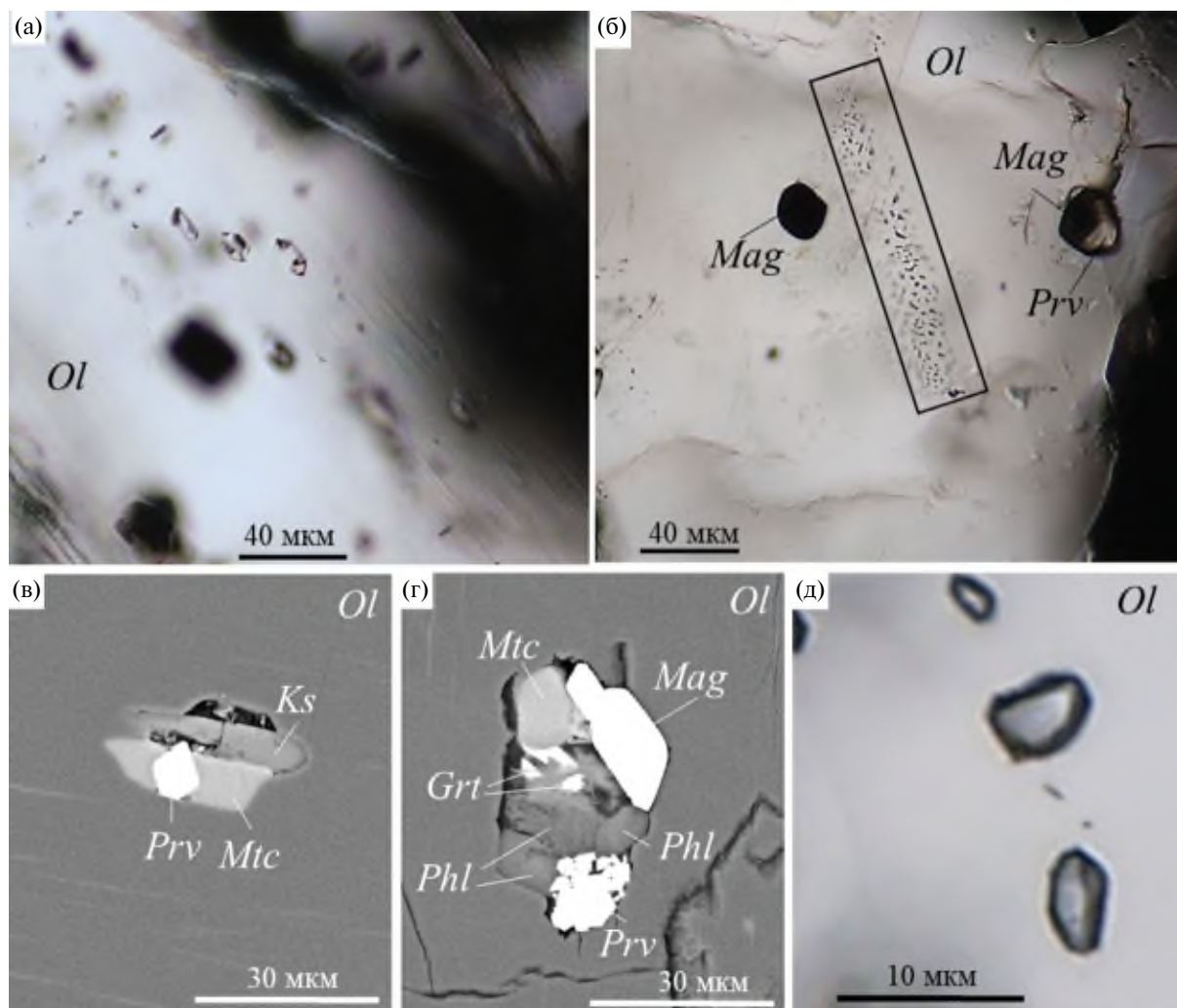


Рис. 2. Включения в оливине оливинитов: (а) расположение первичных расплавных включений; (б) расположение вторичных флюидных включений по трещине; (в, г) первичные расплавные включения (Панина и др., 2018); (д) вторичные флюидные включения.

(а, б, д) – изображение в проходящем свете, (в, г) – изображение в отраженных электронах.

Grt – гранат, Ks – кальсилит, Mtc – монтichelлит, Ol – оливин, Prv – перовскит, Phl – флогопит, Mag – магнетит.

правило, располагаются большими (до 10 штук и более) группами в центральной (рис. 3а) или краевой части зерна. Они имеют округлую изометричную и неправильную форму, размер от 20–30 мкм до 150 мкм. Дочерние фазы представлены клинопироксеном, нефелином, кальситом, биотитом, серпентином, гидрогранатом, пектолитом, апатитом, кальцитом и магнетитом (рис. 3б, 3в; Панина и др., 2023). В *монтичеллите*

включения равномерно распределены по всему зерну, либо располагаются в нем небольшими группами по 2–6 штуки (рис. 3г). Они небольшого (от 3–5 до 20–30 мкм) размера, преимущественно призматической формы. Состав их силикатно-солевой и карбонатно-солевой. В силикатно-солевых включениях среди дочерних фаз преобладают гидроксилсодержащие минералы, кальцит, доломит, гаюин, редко клинопироксен, нефелин,

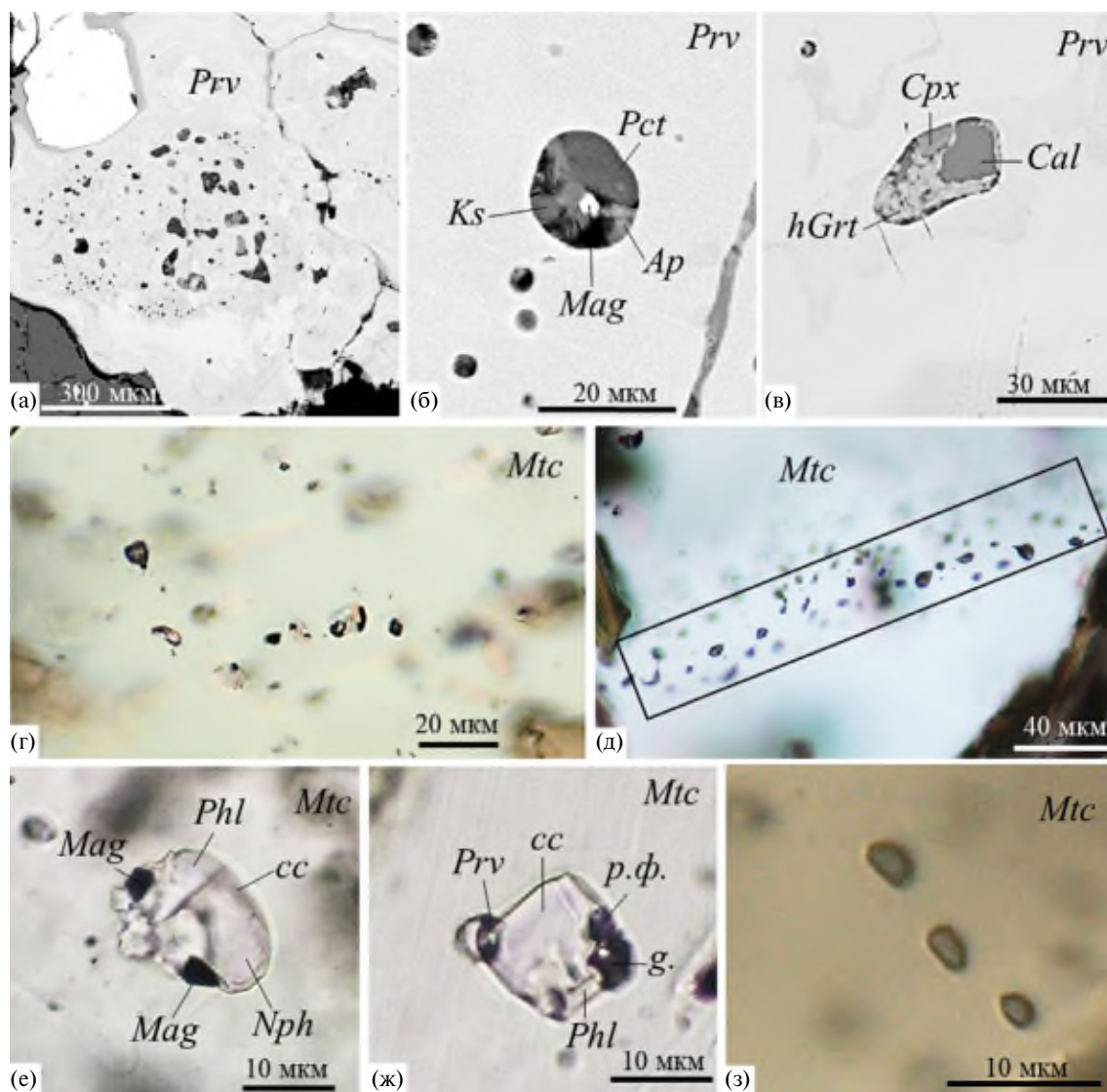


Рис. 3. Включения в минералах оливин-монтичеллитовых пород Крестовской интрузии:

(а) расположение первичных расплавных включений в центре зерна перовскита; (б, в) первичные расплавные включения в перовските (Панина и др., 2018, 2023); (г) расположение первичных расплавных включений в зерне монтичеллита; (д) расположение вторичных флюидных включений по трещине в зерне монтичеллита; (е, ж) первичные расплавные включения в монтичеллите (Панина и др., 2023); (з) вторичные флюидные включения в монтичеллите.

(г, д, е, ж, з) — изображение в проходящем свете; (а, б, в) — изображение в отраженных электронах.

Ap — апатит, *Cal* — кальцит, *Cpx* — клинопироксен, *hGrt* — гидрогранат, *Ks* — кальсилит, *Mag* — магнетит, *Mtc* — монтичеллит, *Nph* — нефелин, *Pct* — пектолит, *Prv* — перовскит, *Phl* — флогопит, *cc* — солевой агрегат, *g.* — газовая фаза, *p.ф.* — рудная фаза.

солевые фазы (рис. 3е, 3ж; Панина и др., 2023). В некоторых зернах монтichelлитa также присутствуют вторичные газовые включения, расположенные по трещинам (рис. 3д). Размер включений до 8–10 мкм.

Согласно термометрическим опытам, кристаллизация минералов в оливинитах осуществлялась в последовательности: оливин ($>1230^{\circ}\text{C}$) → перовскит ($\geq 1200^{\circ}\text{C}$) → клинопироксен (1170°C) (Панина и др., 2018). Законсервированные в оливине включения имеют ларнит-нормативный ультрамафитовый (камафугитовый) состав, обогащенный щелочами (мас. %): 36.55 SiO_2 , 3.96 TiO_2 , 7.78 Al_2O_3 , 11.74 FeO , 7.77 MgO , 18.19 CaO , 2.63 Na_2O , 6.59 K_2O , 1.87 P_2O_5 , 0.42 BaO , 0.13 SrO , 0.10 Cl , 0.58 SO_3 (Панина и др., 2018). Химический состав расплавных включений в перовските оливин-монтichelлитовых пород имеет промежуточный состав между камафугитами и щелочными пикритами (мас. %): 32.54 SiO_2 , 9.19 TiO_2 , 8.95 Al_2O_3 , 10.00 FeO , 6.85 MgO , 16.27 CaO , 3.87 Na_2O , 2.97 K_2O , 0.23 BaO , 0.53 SrO , 2.84 P_2O_5 , 0.23 Cl , 1.58 SO_3 . Состав отражает смешивание родоначальной высокожелезистой низкоглиноземистой камафугитовой магмы калиевого типа щелочности с более высокомагнезиальными высокоглиноземистыми пикритоидными расплавами натриевого типа щелочности в результате их притока в магматическую камеру (Панина и др., 2023). В результате состав расплава при кристаллизации

перовскита в отличие от состава, из которого кристаллизовался оливин, стал более магнезиальным ($\text{Mg}\# = 0.39$, против 0.36), более глиноземистым, более натровым, с меньшим содержанием Si, K, но количество Ca оставалось по-прежнему высоким.

Химический состав силикатно-солевых включений в монтichelлитe малокремнистый высокощелочной, близкий по составу к кугдитам Крестовской интрузии (мас. %): 18.22 SiO_2 , 0.03 TiO_2 , 0.04 Al_2O_3 , 4.62 FeO , 9.88 MgO , 24.96 CaO , 8.07 Na_2O , 3.99 K_2O , 0.21 BaO , 1.36 SrO , 1.72 P_2O_5 , 0.93 Cl , 4.46 SO_3 . В диапазоне $1150\text{--}800^{\circ}\text{C}$ в силикатно-солевом расплаве отмечалась силикатно-солевая несмесимость (Панина и др., 2023).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С помощью КР-спектроскопии во флюидной фазе первичных расплавных включений в оливине оливинитов были обнаружены CH_4 и H_2O (рис. 4), а во флюидной фазе первичных расплавных включений в монтichelлитe оливин-монтichelлитовых пород – H_2O (рис. 5). Вторичные флюидные включения в оливине (рис. 2д) и монтichelлитe (рис. 3з) оказались малоплотными и зафиксировать какие-либо соединения с помощью КР-спектроскопии в них не удалось. Надо полагать, что при анализе валового состава флюидной фазы расплавных включений методом ГХ-МС возможный захват

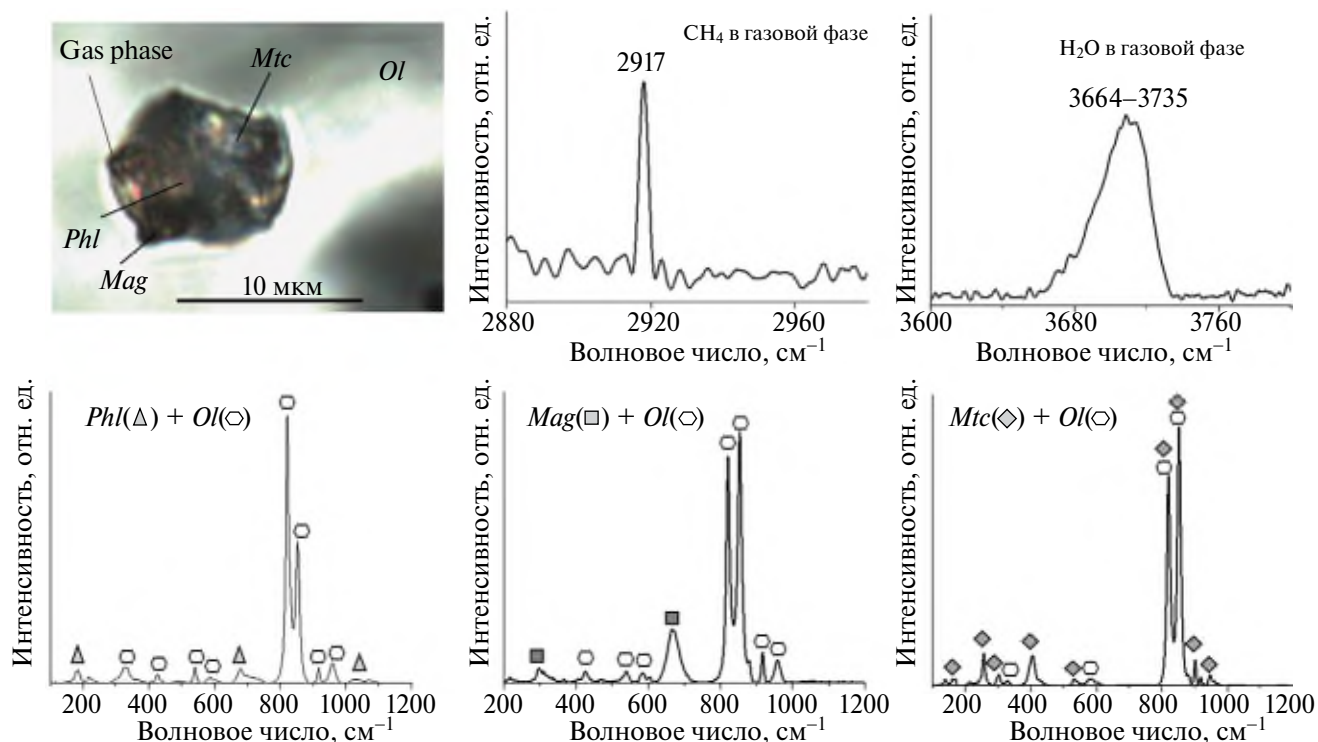


Рис. 4. Первичное расплавное включение в оливине оливинитов и КР-спектры его основных фаз. *Mtc* – монтichelлит, *Ol* – оливин, *Phl* – флогопит, *Mag* – магнетит, Gas phase – газовая фаза.

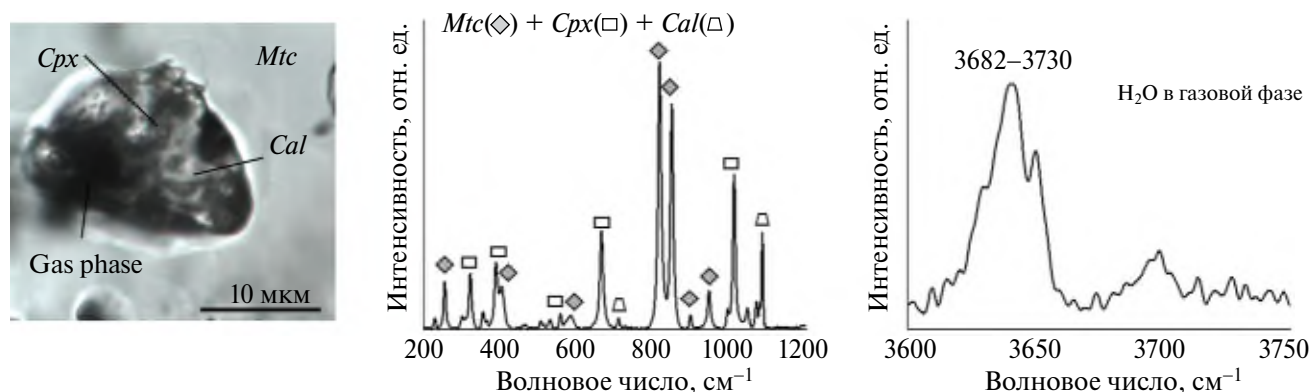


Рис. 5. Первичное расплавленное включение в монтичеллите оливин-монтичеллитовой породы и IR-спектры его основных фаз.

Cal — кальцит, *Cpx* — клинопироксен, *Mtc* — монтичеллит, Gas phase — газовая фаза.

малоплотных флюидных включений на результаты анализа не повлиял или оказал лишь незначительное влияние.

По данным ГХ-МС анализа состав флюидных компонентов расплавных включений в оливине оливинитов, перовските и монтичеллите оливин-монтичеллитовых пород Крестовской интрузии представлен разными сочетаниями углеводородов и их производных (алифатических, циклических, гетероциклических, кислородсодержащих соединений), азот-, галоген- и серосодержащими соединениями, а также CO_2 и H_2O (табл. 2). Включения в оливине содержат 285 (см. Supplementary 1, ESM_1)², перовските — 256 (см. Supplementary 2, ESM_2), монтичеллите — 282 разнообразных флюидных компонентов (см. Supplementary 3, ESM_3). Суммарное содержание органических углеводородов в оливине и перовските, не включая азот-, галоген- и серосодержащие соединения, составляет 59.30 и 45.90 отн. %, соответственно, а в монтичеллите существенно выше — 89.63 отн. % (рис. 6). Среди углеводородов (рис. 7а) в монтичеллите преобладают алифатические (48.09 отн. %) и циклические (11.58 отн. %), а в оливине и перовските — кислородсодержащие

соединения (52.17 и 34.77 отн. %, соответственно). Гетероциклические углеводороды в составе летучих компонентов во всех минералах присутствуют в незначительных количествах — менее 1 отн. %. Представлены они в основном фуранами.

Среди **алифатических УВ** отмечаются **парафины** и **олефины**. В оливине и перовските в газовой фазе включений преобладают парафины (2.03 отн. % против 1.91 отн. % и 3.75 отн. % против 2.53 отн. %, соответственно), а в монтичеллите — олефины (29.31 отн. % против 18.78 отн. %). В парафинах в оливине и перовските наибольшие количества отмечаются в октадекане ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$) — 0.25 и 0.54 отн. % соответственно, а в монтичеллите — в метилгептане (C_8H_{18}) — 1.73 отн. %.

Количество “легких” УВ ($\text{C}_1\text{—C}_4$) в парафинах незначительно (отн. %): 0.3 в оливине, 0.1 в перовските и 0.4 в монтичеллите (рис. 7б). Доля “средних” парафинов ($\text{C}_5\text{—C}_{12}$) на 1–2 порядка выше и возрастает от оливина к перовскиту и монтичеллиту: 0.9–2.1–10.4 отн. % соответственно. Содержание же “тяжелых” парафинов во всех минералах тоже несколько увеличивается: от 0.8 и 1.6 до 8.0 отн. % соответственно.

В **олефинах** наиболее высокие количества отмечаются для пентадецена-1 ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}$) — 0.38 отн. % в оливине и 0.74 отн. % в перовските, а также для октена (C_8H_{16}) — 9.77 отн. % в монтичеллите.

Циклические УВ содержат циклоалканы и циклоалкены, арены и полициклические ароматические УВ. Во всех минералах среди них преобладают арены (отн. %): 2.02 в оливине, 3.87 в перовските, 9.03 в монтичеллите. В оливине и перовските арены содержат заметные количества ксилола (C_8H_{10}) — 0.48 и 0.85 отн. % соответственно. В перовските также присутствует бензол (C_6H_6) — 0.41 отн. % и нилбензол ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) — 0.52 отн. %, а в монтичеллите — толуол (C_7H_8) — 3.46 отн. %.

²В 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 — Результаты ГХ-МС анализа газовой фазы, извлеченной при ударном разрушении оливина из оливинита Крестовского массива (видовое разнообразие 285 компонентов).

Supplementary 2, ESM_2 — Результаты ГХ-МС анализа газовой фазы, извлеченной при ударном разрушении перовскита из оливин-монтичеллитовых пород Крестовской интрузии (видовое разнообразие 256 компонентов).

Supplementary 3, ESM_3 — Результаты ГХ-МС анализа газовой фазы, извлеченной при ударном разрушении монтичеллита из оливин-монтичеллитовых пород Крестовской интрузии (видовое разнообразие 282 компонента).

Таблица 2. Содержание флюидных компонентов (отн. %) в оливине оливинитов, перовските и монтichelлите оливин-монтichelлитовых пород Крестовской интрузии (данные ГХ-МС)

Компоненты	Номинальная масса	Оливинит	Оливин-монтichelлитовая порода	
		Оливин	Перовскит	Монтichelлит
Алифатические УВ:		3.94	6.28	48.09
Парафины ($\text{CH}_4\text{--C}_{18}\text{H}_{38}$)	16–254	2.03	3.75	18.78
Олефины ($\text{C}_2\text{H}_2\text{--C}_{18}\text{H}_{36}$)	26–238	1.91	2.53	29.31
Циклические УВ:		2.76	4.27	11.58
Циклоалканы и циклоалкены ($\text{C}_4\text{H}_8\text{--C}_9\text{H}_{18}$)	56–126	0.10	0.11	1.50
Арены ($\text{C}_6\text{H}_6\text{--C}_{15}\text{H}_{24}$)	78–204	2.02	3.87	9.03
Полициклические ароматические УВ ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{--C}_{14}\text{H}_{10}$)	128–178	0.64	0.29	1.05
Гетероциклические соединения:		0.43	0.58	0.61
Диоксаны ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)	88	0.01	0.02	0.01
Фураны ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O--C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$)	68–194	0.43	0.56	0.61
Кислородсодержащие соединения:		52.17	34.77	29.35
Спирты ($\text{CH}_4\text{O--C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$)	32–138	1.89	1.60	9.11
Эфиры ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O--C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$)	84–250	18.34	5.95	0.89
Альдегиды ($\text{CH}_2\text{O--C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$)	30–240	11.26	12.74	8.55
Кетоны ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O--C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$)	58–240	4.58	5.62	8.36
Карбоновые кислоты ($\text{CH}_2\text{O}_2\text{--C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$)	46–228	16.10	8.86	2.44
Азотсодержащие соединения ($\text{N}_2\text{--C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}$)	28–199	4.10	8.95	2.29
Серосодержащие соединения ($\text{H}_2\text{S--C}_{15}\text{H}_{26}\text{S}$)	34–238	4.58	9.53	1.11
Фторсодержащие соединения ($\text{C}_3\text{H}_7\text{F--C}_8\text{H}_9\text{F}$)	62–124	0.12	0.02	0.35
Хлорсодержащие соединения ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl--C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}$)	92–226	0.19	11.33	0.32
CO_2	44	0.49	16.48	0.04
H_2O	18	31.17	7.66	6.15
Число компонентов в газовой смеси		285	256	282

Примечание. В монтichelлите также обнаружены 0.044 отн. % метилпентилового эфира броммасляной кислоты ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$), 0.015 отн. % бутилметилфосфонофторидата ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{FO}_2\text{P}$) и 0.017 отн. % пентилметилфосфонофторидата ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{FO}_2\text{P}$). **Жирным** шрифтом выделены основные компоненты.

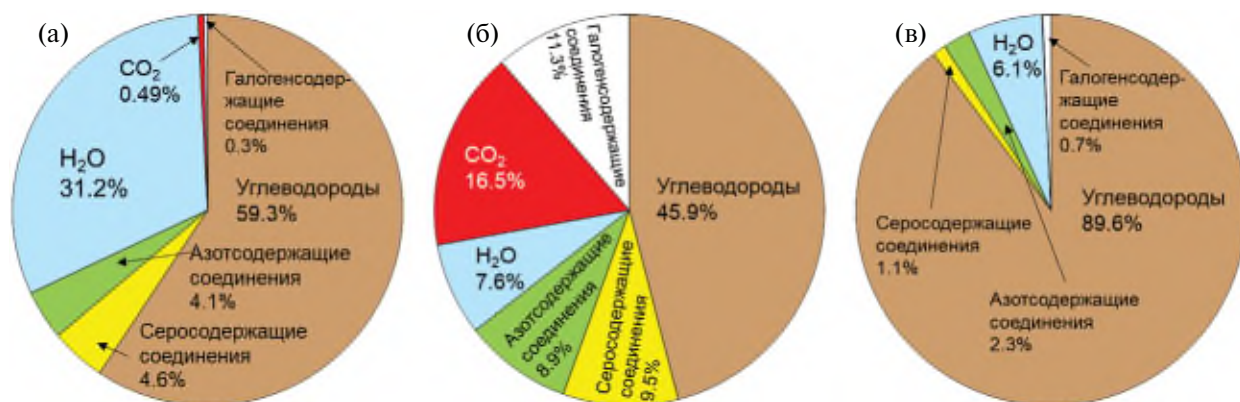


Рис. 6. Относительные содержания углеводородов, углекислого газа, воды, а также азотсодержащих, серосодержащих и галогенсодержащих соединений в газовой фазе включений из оливинов оливинитов (а), перовскитов (б) и монтичеллитов (в) оливин-монтичеллитовой породы Крестовской интрузии, полученное с помощью ГХ-МС.

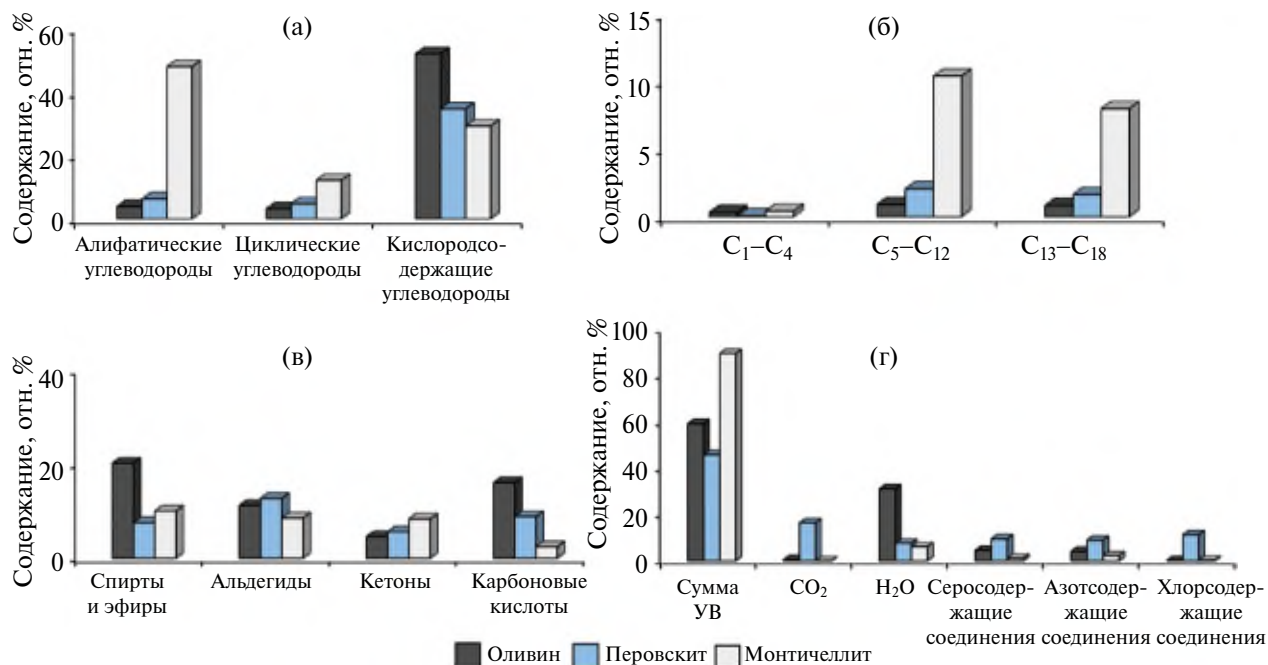


Рис. 7. Гистограмма распределения относительных содержаний:

(а) алифатических, циклических, кислородсодержащих углеводородов (УВ); (б) “легких” (C₁–C₄), “средних” (C₅–C₁₂), “тяжелых” (C₁₃–C₁₈) парафинов; (в) спиртов и эфиров, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот в кислородсодержащих соединениях УВ; (г) суммы УВ, CO₂, H₂O, серосодержащих, азотсодержащих и хлорсодержащих соединений в оливине оливинитов, перовските и монтичеллите оливин-монтичеллитовых пород.

Кислородсодержащие УВ представлены спиртами, эфирами, альдегидами, кетонами и карбоновыми кислотами (рис. 7в). *Спирты* преобладают в монтичеллите (9.11 отн. %), а в оливине и перовските их мало (1.89 и 1.60 отн. %). В оливине наиболее заметные содержания отмечаются для феноксиэтанола (C₈H₁₀O₂) – 0.74 отн. %, в перовските и монтичеллите для этанола (C₂H₆O) – 0.50 отн. % и 4.19 отн. % соответственно.

Эфиры в наибольших количествах присутствуют в оливине (18.34 отн. %) и перовските (5.95 отн. %), а в монтичеллите их всего 0.89 отн. %. Среди эфиров в оливине в наибольших количествах присутствует монобутилфталат (C₁₂H₁₄O₄) – 8.40 отн. %, а в перовските – додекактон (C₁₁H₂₀O₂) – 1.54 отн. %.

Альдегиды преобладают в перовските (12.74 отн. %) и оливине (11.26 отн. %), а в монтичеллите их 8.55 отн. %. В наибольших количествах

среди этих соединений присутствует ацетальдегид (C_2H_4O) — 6.33 отн. % в оливине и 3.84 отн. % в перовските, а также пропанол (C_3H_6O) — 4.81 отн. % в монтичеллите.

Количество *кетонов* увеличивается от оливина к перовскиту и монтичеллиту: 4.58–5.62–8.36 отн. %. В оливине и перовските среди кетонов наибольшие количества характерны для изобензофурандионов ($C_8H_4O_3$) — 0.71 и 1.17 отн. %, соответственно, а в монтичеллите — пропанола (C_3H_6O) — 7.54 отн. %.

Содержание *карбоновых кислот*, наоборот, уменьшается от оливина к перовскиту и далее к монтичеллиту от 16.10–8.86–2.44 отн. %. Среди них во всех минералах отмечается тетрадекановая кислота ($C_{14}H_{28}O_2$): в оливине — 3.05, перовските — 1.58, монтичеллите — 0.48 отн. %.

В перовските и монтичеллите присутствует также уксусная кислота ($C_2H_4O_2$) — 2.29 и 0.61 отн. % соответственно.

Азот- и серосодержащие соединения среди флюидов преобладают в перовските и в минимальном количестве отмечаются в монтичеллите (табл. 2, рис. 6, 7г). Количество азотсодержащих компонентов в рассматриваемых минералах варьирует от 2.29 до 8.95 отн. %, а серосодержащих соединений — от 1.10 до 9.53 отн. %. Видовое разнообразие азотсодержащих соединений достигает в оливине — 30, перовските — 30, монтичеллите — 15, а серосодержащих компонентов: 25–22–24 соответственно.

Среди *азотсодержащих соединений* во всех минералах количественно превалирует в несвязанной форме азот, содержание которого в перовските составляет (отн. %): 6.02, монтичеллите — 1.93, оливине — 1.35. Все минералы содержат также пиридин (C_5H_5N) и пиррол (C_4H_5N). В оливине и перовските присутствуют ацетонитрил (C_2H_3N), изоцианат водорода ($CHNO$), пиrolлидин-2.5-дион ($C_4H_5NO_2$), глутаримид ($C_5H_7NO_2$), метилпипразин ($C_5H_6N_2$), пентаннитрил (C_5H_9N), гексаннитрил ($C_6H_{11}N$), ацетамид (C_2H_5NO), деканамид ($C_{10}H_{21}NO$) и другие.

Среди *серосодержащих флюидных компонентов* во всех минералах преобладает диоксид серы (SO_2): в перовските его количество составляет 8.10 отн. %, оливине — 3.77 отн. %, монтичеллите — 0.30 отн. %. В минералах также присутствует карбонилсульфид (COS) и большое количество тиофенов: от C_4H_4S до $C_{13}H_{22}S$. Кроме того, обнаружен сероводород (H_2S) в оливине (0.09 отн. %), а сероуглерод (CS_2) — в оливине (0.24 отн. %) и в перовските (0.64 отн. %).

Фторсодержащие соединения среди флюидов преобладают в монтичеллите, в котором их содержание составляет 0.35 отн. % и представлено 0.06 отн. % фторпропаном (C_3H_7F), 0.19 отн. % фтороксидом (C_8H_9F) и 0.10 отн. %

фторметилбензолом (C_7H_7F). В оливине и перовските отмечен только фторметилбензол (C_7H_7F), содержание которого составляет 0.12 и 0.02 отн. % соответственно.

Хлорсодержащие соединения в флюидной фазе включений (рис. 6, 7г) в большом количестве отмечаются в перовските и представлены преимущественно 11.3 отн. % ацетат-хлорметил-триметилфенолом ($C_{12}H_{15}ClO$). В небольшом количестве (0.11 отн. %) здесь также присутствует хлорэтанол (C_2H_5ClO). В оливине среди флюидов отмечается 0.16 отн. % хлордекана ($C_{10}H_{21}Cl$) и 0.03 отн. % хлорнонана ($C_9H_{19}Cl$). В монтичеллите содержание хлорсодержащих соединений составляет 0.32 отн. % и представлено хлорбутаном (C_4H_9Cl).

В монтичеллите среди флюидных углеводородов были также установлены фтор-фосфорсодержащие соединения: 0.015 отн. % бутилметилфосфонофторидата ($C_5H_{12}FO_2P$) и 0.017 отн. % пентилметилфосфонофторидата ($C_6H_{14}FO_2P$). В перовските и монтичеллите в составе флюидных компонентов отмечено примерно равное количество H_2O (7.66 и 6.15 отн. %, соответственно), а в оливине оно достигает 31.17 отн. %. Высокое количество CO_2 было зафиксировано в перовските (16.48 отн. %), тогда как оно составляет 0.49 отн. % в оливине и 0.04 отн. % в монтичеллите (рис. 6, 7г).

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенные ГХ-МС исследования впервые показали, что материнские ларнит-нормативные щелочно-ультрабазитовые расплавы, из которых кристаллизовались оливин в оливинитах, перовскит и монтичеллит в оливин-монтичеллитовых породах Крестовской интрузии были обогащены специфическими флюидными компонентами. Среди них основную роль играли, как в кимберлитах, базальтах и риолитах (Томиленко и др., 2009, 2015, 2016; Sobolev et al., 2019; Низаметдинов и др., 2022), углеводороды и их производные, S, N, Cl, F, P, Br в виде углеводородных соединений, а также H_2O , CO_2 . Суммарно среди флюидных компонентов углеводороды и их производные, без учета азот-, галоген- и серосодержащих соединений, составляли (отн. %): в оливине — 59.3, в перовските — 45.9, в монтичеллите — 89.6.

Полученные данные имеют большое фундаментальное значение. Прежде всего, они свидетельствуют о присутствии абиогенных углеводородов в мантии, их стабильности и важной роли в мантийном магмообразовании. Подобные данные при их накоплении могут быть использованы для построения модели дегазации Земли, эволюции и круговорота углеводородов в недрах и на поверхности Земли, влияния эндогенных процессов

на формирование крупных скоплений углеводородов и их взаимосвязи с газо- и нефтеобразованием. В настоящее время уже имеются данные, полученные также с помощью ГХ-МС метода, которые свидетельствуют, что в верхней мантии существуют области с низкими значениями фугитивности кислорода, в которых возможен abiогенный синтез углеводородов, по составу соответствующий компонентам природного газа и нефти (Томиленко и др., 2018).

2. Кристаллизация оливина и перовскита в рассматриваемых породах происходила в восстановительных условиях при значениях $H/(H + O)$, равных 0.78 и 0.77 соответственно. При последовательной кристаллизации минералов состав флюидов менялся от преобладающего количества кислородсодержащих углеводородов и их производных — 52.17 отн. % при кристаллизации оливина в сторону их уменьшения до 34.77 отн. % при кристаллизации перовскита и до 29.35 отн. % для монтчеллита. Уменьшение кислородсодержащих углеводородов и их производных сопровождалось закономерным увеличением во флюидах алифатических и циклических углеводородов: от 6.7 отн. % при кристаллизации оливина до 10.55 отн. % при кристаллизации перовскита и 59.67 отн. % для монтчеллита. Если допустить, что эволюция флюидов будет продолжаться в том же направлении, то, вероятно, при кристаллизации щелочных пород в щелочно-ультраосновных карбонатитовых массивах среди флюидов будут присутствовать преимущественно алифатические углеводороды, как это было установлено методами ГХ для подобных пород Украинского щита и агапитовых пород Кольского полуострова (Кривдик и др., 2007). Однако следует учитывать, что состав мантийного флюида зависит не только от степени его эволюции, а также от совокупности протекающих процессов, в том числе окислительно-восстановительных условий кристаллизации минералов. Так, было установлено, что в разновозрастных кимберлитовых трубках Якутии при кристаллизации оливина в Оливиновой трубке среди флюидов преобладали алифатические и циклические углеводороды, а в Малокуонапской и Удачной-Восточной трубках — кислородсодержащие углеводороды (Томиленко и др., 2016). Дальнейшее изучение глубинных пород методом ГХ-МС внесет ясность в этот вопрос.

3. Было также установлено, что при последовательной кристаллизации от оливина оливинитов к перовскиту оливин-монтчеллитовых пород среди флюидов увеличивались относительные содержания серосодержащих соединений (от 4.58 до 9.53 отн. %), азотсодержащих соединений (от 4.10 до 8.95 отн. %), хлорсодержащих углеводородов (от 0.19 до 11.33 отн. %), CO_2 (от 0.49 до 16.48 отн. %). При этом содержание H_2O во флюиде при кристаллизации перовскита и монтчеллита резко

понижилось (от 31.17 до 7.68–6.15 отн. %) из-за ее связывания с присутствующими в расплаве катионами и алюмосиликатными радикалами в гидроксилсодержащих минералах. Об этом свидетельствует присутствие в перовските и монтчеллите среди дочерних фаз включений флогопита, биотита, гидрограната, серпентина, пектолита и других гидроксидсодержащих минералов.

4. На завершающей стадии кристаллизации перовскита и начальной образования монтчеллита, когда во флюидной фазе количества соединений S, N, Cl достигли критических величин и приобрели высокий потенциал, их связи с углеводородами разрушились. Из-за высокой активности щелочей и кальция в низкокремнистой высокомагнезиальной, богатой щелочами и кальцием магме они не могли отделиться от расплава в виде газа, что привело к флюидизации расплава, изменению его структуры и перераспределению элементов. В результате большая часть S, N, Cl, CO_2 прореагировала с Ca и щелочами, образуя солевые соединения, и силикатный расплав стал силикатно-солевым. В остаточной флюидной фазе силикатно-солевых включений в монтчеллите оставалось всего 2.29 отн. % азотсодержащих соединений, 1.11 отн. % серосодержащих соединений, 0.67 отн. % галогенсодержащих углеводородов, 0.04 отн. % CO_2 . Из-за высокого содержания прореагирующих соединений S, N, галогенов, перешедших в солевую фазу, относительное количество углеводорода и его производных в флюидной фазе возросло до 89.63 отн. %. По экспериментальным данным высокое содержание Ca, щелочей, S, Cl, F, P, CO_2 в недосыщенных силикатных расплавах обычно способствует проявлению силикатно-солевой несмесимости (Hamilton, Kjarsgaard, 1993; Chalot-Prat, Arnold, 1999; Сук, 2001). Действительно, согласно ранее полученным данным, в силикатно-солевом расплаве, из которого кристаллизовался монтчеллит, отмечалась силикатно-солевая несмесимость с последующим пространственным разделением силикатных и карбонатно-солевых фракций и формированием карбонатитовых расплавов (Панина и др., 2023).

Благодарности. Авторы искренне благодарны рецензентам за обсуждение полученных данных, сделанные замечания и советы, улучшившие качество предоставляемого материала.

Источники финансирования. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400312-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Базарова Т.Ю. Термодинамические условия формирования некоторых нефелинсодержащих пород. Новосибирск: Наука, 1969. 112 с.

- Базарова Т.Ю., Шугурова Н.А. Летучие компоненты при кристаллизации некоторых щелочных эффузивных и гипабиссальных пород // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 6. С. 1399–1401.
- Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А. и др. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский край, Россия) по данным беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 11. С. 1535–1560.
- Егоров Л.С. Ийолит-карбонатитовый магматизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, 1991. 260 с.
- Икорский С.В. О закономерностях распределения и времени накопления углеводородных газов в породах Хибинского щелочного массива // Геохимия. 1977. № 11. С. 1625–1634.
- Когарко Л.Н., Костольни Ч., Рябчиков И.Д. Геохимия восстановительного флюида щелочных магм // Геохимия. 1986. № 12. С. 1688–1695.
- Кривдик С.Г., Нивин В.А., Кульчицкая А.А. и др. Углеводороды и другие летучие компоненты в щелочных породах Украинского щита и Кольского полуострова // Геохимия. 2007. № 3. С. 307–332.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. Основные физико-химические параметры природных минералообразующих флюидов // Геохимия. 2009. № 8. С. 825–851.
- Низаметдинов И.Р., Кузьмин Д.В., Смирнов С.З. и др. Углеводороды в составе магматогенного флюида во вкрапленниках продуктов извержений влк. Меньший Брат (о. Итуруп) по данным беспирилизной ГХ-МС расплавных и флюидных включений // Геология и геофизика. 2022. Т. 63. № 8. С. 1075–1087.
- Нивин В.А. Молекулярно-массовое распределение насыщенных углеводородов в газах Ловозерского нефелин-сиенитового массива // Докл. АН. 2009. Т. 429. № 6. С. 799–801.
- Нивин В.А. Вариации состава и происхождение углеводородных газов из включений в минералах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2011. Т. 140. № 2. С. 26–37.
- Нивин В.А., Коноплева Н.Г., Трелоар П., Икорский С.В. Формы нахождения, взаимосвязь и проблемы происхождения углеродистых соединений в породах Хибинского щелочного массива // Плюмы и проблема глубинных источников щелочного магматизма. Тр. III Международного семинара. 2003. С. 126–142.
- Панина Л.И., Исакова А.Т., Сазонов А.М. Оливиниты Крестовской интрузии – продукты кристаллизации ларнит-нормативной щелочно-ультрамафитовой магмы: данные изучения расплавных включений // Петрология. 2018. Т. 26. № 2. С. 163–177.
- Панина Л.И., Исакова А.Т., Рокосова Е.Ю. Генезис монтичеллитовых пород Крестовской интрузии Маймеча-Котуйской щелочно-ультраосновной провинции Восточной Сибири: по данным изучения расплавных включений // Петрология. 2023. Т. 31. № 1. С. 81–100.
<https://doi.org/10.31857/S0869590323010077>
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Соловова И.П. Физико-химические условия магмообразования в основании Сибирского плюма по данным исследования расплавных микровключений в меймечитах и щелочных пикритах Маймеча-Котуйской провинции // Петрология. 2009. № 3. С. 311–323.
- Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И. и др. Платиноносные щелочно-ультраосновные интрузии Полярной Сибири. Томск: Изд-во ИНТИ, 2001. 510 с.
- Сук Н.И. Экспериментальное исследование несемимости силикатно-карбонатных систем // Петрология. 2001. Т. 9. № 5. С. 547–558.
- Томиленко А.А., Ковязин С.В., Похиленко Л.Н., Соболев Н.В. Первичные углеводородные включения в гранате алмазоносного эклогита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // Докл. АН. 2009. Т. 426. № 4. С. 533–536.
- Томиленко А.А., Кузьмин Д.В., Бульбак Т.А. и др. Состав первичных флюидных и расплавных включений в регенерированных оливинах из гипабиссальных кимберлитов трубки Малокуонапская, Якутия // Докл. АН. 2015. Т. 465. № 2. С. 213.
- Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О. и др. Состав летучих компонентов в оливинах из разновозрастных кимберлитов Якутии (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Докл. АН. 2016. Т. 468. № 6. С. 684–689.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216180237>
- Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М. и др. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Докл. АН. 2018. Т. 481. № 3. С. 310–314.
- Chalot-Prat F., Arnold M. Immiscibility between calciocarbonatites and silicate melts and related wall rock reactions in the upper mantle: A natural case study from Romanian mantle xenoliths // Lithos. 1999. V. 46. P. 627–659.
- Hamilton D.L., Kjarsgaard B.A. The immiscibility of silicate and carbonate melts, South African // J. Geol. 1993. V. 96. P. 139–142.
- Konnerup-Madsen J., Larsen E., Rose-Hansen J. Hydrocarbon-rich fluid inclusions in minerals from the alkaline Ilímaussaq intrusion, South Greenland // Bulletin de Minéralogie. 1979. V. 102. P. 642–653.
<https://doi.org/10.3406/bulmi.1979.7313>

Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia // *Engineering*. 2019. V. 5. P. 471–478.

Sonin V.M., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I. et al. The composition of the fluid phase in inclusions in synthetic HPHT diamonds grown in system Fe–Ni–Ti–C // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. 1246. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05153-7>

Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M. et al. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-ironserpentine at 2 and 4 GPa and

1200°C // *High Temperatures – High Pressures*. 2015. V. 44. P. 451–465.

Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Timina T.Y. et al. Composition of volatiles of sulfide deposits and carbonate structures in submarine hydrothermal fields of the Mid-Atlantic Ridge // *Marine Geol.* 2022. V. 444. 106713. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2021.106713>

Tomilenko A.A., Sonin V.M., Bul'bak T.A. et al. Impact of Solid Hydrocarbon on the Composition of Fluid Phase at the Subduction (Experimental Simulation) // *Minerals*. 2023. V. 13. 618. <https://doi.org/10.3390/min13050618>

Volatile Contents during the Formation of Olivinite and Olivine-Monticellite Rocks of the Krestovskaya Alkaline–Ultrabasic Carbonatite Intrusion, Polar Siberia: Pyrolysis-Free Gas Chromatography-Mass Spectrometry Data

L. I. Panina¹, E. Yu. Rokosova¹, A. T. Isakova^{1, 2}, A. A. Tomilenko¹, and T. A. Bul'bak¹

¹*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

The parental larnite-normative alkaline ultramafic melt consistently forming olivinite and olivine-monticellite rocks of the Krestovskaya alkaline-ultrabasic carbonatite intrusion is enriched with hydrocarbons (HC) and their derivatives, nitrogenated, chlorinated, fluorinated, sulfonated compounds, as well as H₂O and CO₂ according to pyrolysis-free gas chromatography-mass spectrometry data (GC-MS). The aliphatic, cyclic, oxygenated compounds, and very few heterocyclic compounds are determined among the hydrocarbons. During the crystallization of *olivine* in olivinites, fluids are enriched in hydrocarbons (59.30 rel. %), excluding nitrogenated, chlorinated, and sulfonated derivatives and including predominant amount of oxygenated compounds (52.17 rel. %) and subordinate amount of aliphatic and cyclic compounds (6.70 rel. %). During the crystallization of *perovskite* in olivine-monticellite rocks, the amount of oxygenated hydrocarbons slightly decreases (34.77 rel. %) and aliphatic and cyclic compounds increases up to 10.55 rel. %. The crystallization of *monticellite* is accompanied by the predominance of aliphatic and cyclic hydrocarbons (59.67 rel. %) and subordinate amounts of oxygenated hydrocarbons (29.35 rel. %). The fact that the calculated H/(O + H) ratio is 0.78 and 0.77 for fluids in olivine and perovskite, respectively indicates the reducing conditions of crystallization of these minerals. On the stage of olivine crystallization of olivinite, the fluids also contain 4.1 rel. % of nitrogenated, 4.58 rel. % of sulfonated, 0.19 rel. % chlorinated, 0.12 rel. % fluorinated hydrocarbons, 0.49 rel. % CO₂, and 31.17 rel. % H₂O. The crystallization of perovskite in olivine-monticellite rocks is accompanied by further accumulation of nitrogenated compounds up to 8.95 rel. %, sulfonated (9.53 rel. %) and chlorinated (11.33 rel. %) hydrocarbons, and 16.48 rel. % CO₂. In this stage the content of H₂O in the fluids decreases to 7.66 rel. % due to its binding to cations and Al-Si-radicals of the melt into hydroxyl-bearing compounds. At the final stage of crystallization of perovskite and initial monticellite, when fluids are saturated by critical amounts of chlorinated, nitrogenated and sulfonated compounds and CO₂, they become to dissolve in the melt and react with it: most of the considered fluids, together with Ca and alkalis of the melt, form carbonate-salt compounds and the melt became silicate-salt composition. According to GC-MS analysis data, residual fluid phase of monticellite-hosted inclusions are characterized by only 2.29 rel. % nitrogenated and 1.11 rel. % sulfonated, 0.32 rel. % chlorinated, and 0.35 rel. % fluorinated hydrocarbons, 0.04 rel. % CO₂ and 6.15 rel. % H₂O with an increase in hydrocarbons up to 89.63 rel. %. During the crystallization of monticellite, silicate-salt immiscibility occurred, followed by spatial separation of the silicate and salt fractions.

Keywords: Krestovskaya alkaline-ultrabasic carbonatite intrusion, olivinites, olivine-monticellite rocks, fluid component, melt inclusion, GC-MS analysis

УДК 550.41; 550.4.02; 553.2

О СВЯЗИ СУЛЬФИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК И ФЛЮИДОВ ИЗ МАФИЧЕСКИХ КУМУЛАТОВ ПОД КЛЮЧЕВСКОЙ ГРУППОЙ ВУЛКАНОВ

© 2025 г. А. Г. Симакин

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

e-mail: simakin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 31.10.2024 г.

После доработки 21.11.2024 г.

Принята к публикации 19.12.2024 г.

Высокая активность вулканов Ключевской группы в голоцене предполагает накопление больших объемов частично закристаллизованной магмы (кумулятов) и ультрабазит-базитовых интрузивов в земной коре. В сочетании с высоким флюидным потоком, характерным для зоны быстрой субдукции старой океанической литосферной плиты, это создает условия для формирования флюидно-магматических рудных систем. Включения сульфидов в оливине, описанные в продуктах извержения вулкана Толбачик, могут нести информацию о составе корового флюида таких рудно-магматических систем. Проведено теоретическое моделирование взаимодействия восстановленного маловодного флюида и окисленного базальтового расплава ($\text{NNO}+1.5$), содержащего 2000–3000 ppm серы. Показано, что при локальной концентрации флюида свыше примерно 1–2 мас. % происходит восстановление серы в расплаве и образование сульфидных капель. К восстановлению серы приводит также растворение в расплаве SO_2 , преобладающей формы серы во флюиде при $f\text{O}_2 \geq \text{NNO}+1.5$. Это связано с тем, что в расплаве ионы SO_4^{2-} являются единственной формой окисленной серы со степенью окисления 6+ выше, чем 4+ в SO_2 . Согласно расчетам, при растворении примерно 2000–3000 ppm серы в виде SO_2 в расплаве с $f\text{O}_2 \geq \text{NNO}+1$ начинается сульфидообразование. При взаимодействии с безрудным флюидом с низкими содержаниями благородных металлов (БМ) получают капли сульфидного расплава с содержаниями БМ, отвечающими фоновым содержаниям в расплаве. Согласно экспериментальным данным, в восстановленном маловодном флюиде высока растворимость платины и палладия – в виде карбониллов при низкой растворимости золота, тогда как в окисленном флюиде ($\text{NNO}+1 \div 1.5$) очень высока растворимость золота. При реакции с рудными флюидами с концентрациями БМ до первых десятков ppm происходит обогащение сульфидного расплава золотом (окисленный флюид) или Pt (восстановленный флюид). Локальная дегидратация расплава, вызванная взаимодействием с маловодным флюидом, повышает температуру ликвидуса оливина, что ведет к его быстрой кристаллизации при большом переохлаждении. Локализация фазовых переходов на границе флюидных пузырей облегчает захват сульфидных капель оливином. Редкая встречаемость сульфидных включений в оливине вулкана Толбачик может быть связана с тем, что локальный эффект реакции магмы с небольшим количеством флюида быстро диссипирует, а образовавшаяся сульфидная фаза растворяется в расплаве.

Ключевые слова: сера, флюид, магма, кумулат, ЭПГ, золото, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869590325030048 **EDN:** TTKEUF

ВВЕДЕНИЕ

В областях активного вулканизма отношение объемов внедрившейся и застывшей в земной коре или на границе кора–мантия и извергнутой магмы (R_{IE}) больше единицы. Точный объем интрузивных пород, отвечающих определенному периоду магматической активности, достаточно сложно

оценить по геофизическим данным. Для очень хорошо изученной системы супервулкана Йеллоустон $R_{IE} \approx 3$, а в качестве среднего рекомендуется значение $R_{IE} = 5$ (White et al., 2006). На Камчатке вулканы Ключевской группы (КГВ), расположенные в Центрально-Камчатской депрессии, проявляют повышенную активность. В голоцене были

сформированы массивные конусы Ключевского, Безымянного вулканов и зона ареального вулканизма вулкана Толбачик. Суммарный объем извергнувшейся в позднем плейстоцене–голоцене магмы (за последние 50–60 тыс. лет) оценивается в 7.5×10^{12} тонн (Ропомарева et al., 2007). Этому объему извергнувшейся магмы при $R_{JE} = 4$ отвечает интрузивный комплекс размером примерно $40 \times 40 \times 6$ км³. Кристаллы темноцветных минералов, образующиеся при фракционной кристаллизации расплава под КГВ, сформировали мощные зоны мафических кумулатов. Наиболее глубинные камеры находятся на границе Мохо с мантией. Ультрабазит-базитовые интрузии по геофизическим свойствам приближаются к мантийным породам, делая переход нерезким и увеличивая глубину Мохо с 30 км под Шивелучем до 43 км под Ключевской группой вулканов (Нурмухамедов и др.,

2016). Согласно геофизическим данным (рис. 1), глубинная часть колонны пород под КГВ состоит из зоны с пониженными значениями V_p/V_s на глубинах примерно 15–25 км и повышенными на глубинах 25–35÷40 км (Koulakov et al., 2013), которые мы связываем с зонами, содержащими в пористо-трещинном пространстве преимущественно флюид и расплав соответственно (Simakin, Shaposhnikova, 2023). Барометрия ультрамафитовых ксенолитов ($P = 500$ –600 МПа) указывает на то, что первая зона отвечает часто встречаемым ксенолитам ультрамафитовых кумулатов в вулканических породах (Simakin, Shaposhnikova, 2023).

Эти две зоны по-разному проявлены в зонах локализации землетрясений по глубине под КГВ (Koulakov et al., 2013). Глубинные землетрясения отвечают поступлению магмы в нижнюю зону (интервал глубин 25–32 км). Землетрясения в средней

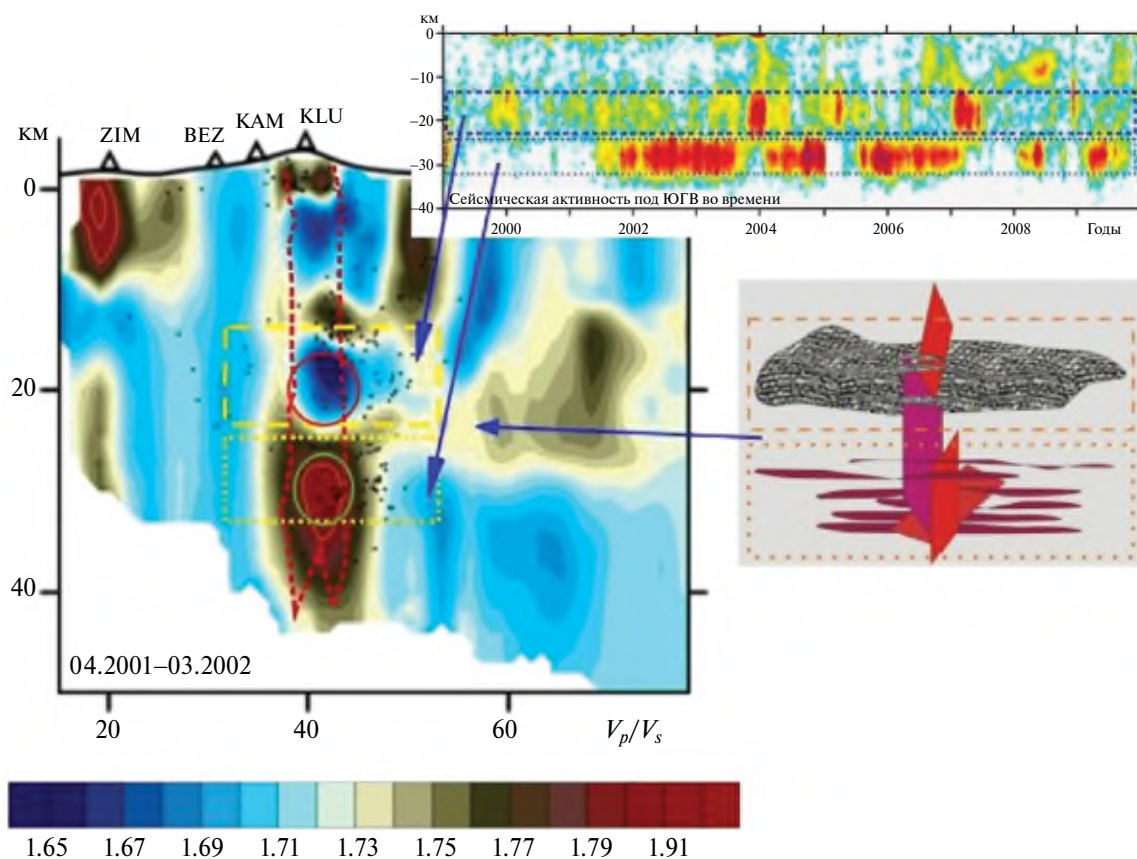


Рис. 1. Схематическое изображение строения земной коры под КГВ по геофизическим данным: отношение V_p/V_s по (вулканы: ZIM – Зиминая, BEZ – Безымянный, KAM – Камень, KLU – Ключевской, Koulakov et al., 2013), где центры anomalно низких и высоких значений отмечены овалами; красный пунктир ограничивает зону косейсмичных трещин и разломов по (Kiryukhin et al., 2020); желтые прямоугольники ограничивают зоны с повышенным содержанием расплава (точечная линия) и находящуюся над ней зону предположительно мафического кумулата с повышенным содержанием флюида (пунктирная линия).

На верхней врезке отображена сейсмическая активность в 1999–2010 гг. в зависимости от глубины и времени; непересекающиеся верхняя и нижняя активные зоны отвечают зонам anomalно низких и высоких значений V_p/V_s . На нижней врезке представлена петрологическая интерпретация: выделяются верхняя зона преимущественно кумулатов с флюидом и нижняя зона с частичным расплавом и незастывшими силообразными телами, в центре субвертикальные дайки повторных внедрений.

коре (интервал глубин 15–25 км) резко усиливаются в процессе подъема магмы к поверхности и в ходе извержений, тогда как землетрясения в нижней зоне в это время не происходят (см. врезку на рис. 1). Землетрясениям в зоне кумулатов отвечают пересечения магмой пористого пространства с флюидом, росту давления, механическим разрушениям и образованию ксенолитов. В контексте обсуждаемой проблемы важно, что коровый флюид под повышенным давлением периодически поступает в магму и способен повлиять на ее фазовый и химический состав.

Систематическое изучение содержаний ЭПГ и золота в лавах вулкана Толбачик (Kutyrev et al., 2021) показало, что в целом они отвечают обычным субдукционным магмам. Наблюдается значимая корреляция содержания Ir, Ru, Rh с магнезиальностью базальта, объясняемая преимущественным вхождением этих элементов в магматическую шпинель при высокой летучести кислорода. Согласно экспериментальным данным, полученным при $\text{NNO} < f\text{O}_2 < \text{HM}$ и $T = 1200\text{--}1300^\circ\text{C}$, коэффициент распределения между шпинелью и базальтовым расплавом больше единицы и составляет $K_{\text{D,Ir}} = 5\text{--}22000$, $K_{\text{D,Ru}} = 76\text{--}1143$, $K_{\text{D,Rh}} = 41\text{--}530$ (Righter et al., 2004). Детальным анализом (методами XANES, FT-EXAFS, КР-спектроскопии, рентгеновским структурным анализом) установлено вхождение иридия в кобальтовую шпинель в виде изоморфной примеси, вплоть до состава $\text{Ir}_{0.06}\text{Co}_{2.94}\text{O}_4$ (Shan et al., 2021).

Платина, палладий и золото не демонстрируют такой корреляции. Более того, выделены аномальные непересекающиеся группы с высоким содержанием платины (четырехкратное превышение среднего) и золота (также четырехкратное превышение) (рис. 2). Высокая степень окисления магмы вулкана Толбачик (эквивалентная $f\text{O}_2 \approx \text{NNO} + 1 \div 1.5$, см. следующий раздел) исключает существенный вклад фракционирования ЭПГ и золота в результате массового сульфидообразования. Тем больший интерес представляют редкие находки включений сульфидов в кристаллах оливина, образовавшихся на ранней стадии кристаллизации (Zelenski et al., 2017). Эти находки могут быть связаны с флюидно-магматическим взаимодействием при пересечении магмой пористых кумулатов на пути к поверхности при извержении. При затвердевании такие кумулаты формируют ультрабазит-базитовые тела, которые могут нести признаки рудоносных интрузий, включающих сульфидно-никелевые и мало-сульфидные месторождения ЭПГ. Некоторые исследователи связывают формирование последних с позднемагматическим флюидом (Boudreau et al., 1986). В этом случае вулканические извержения можно рассматривать как своего рода зонды, позволившие опробовать современные глубинные рудно-магматические системы, приуроченные

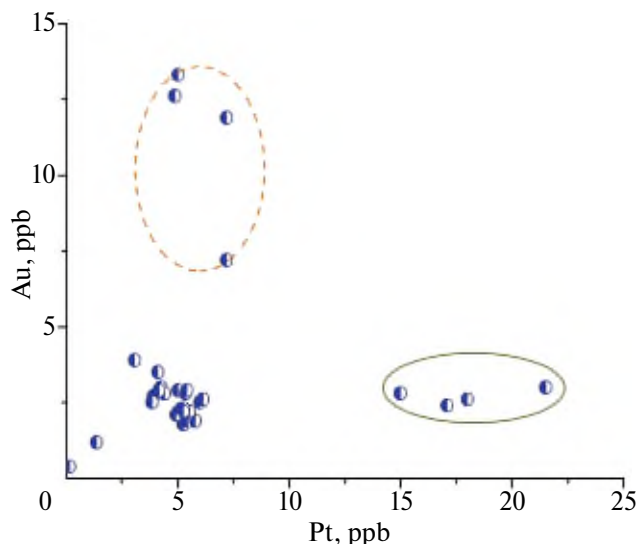


Рис. 2. Содержания платины и золота в лавах вулкана Толбачик по (Kutyrev et al., 2021), выделяются группа фоновых содержаний и две аномальных группы высоких содержаний Pt и Au.

к зонам ультрабазит-базитовых высокотемпературных кумулатов.

В настоящей работе анализируются особенности рудной флюидно-магматической системы под КГВ на основании результатов теоретического моделирования сульфидообразования при продувке магмы флюидом, а также экспериментальных данных по растворимости благородных металлов во флюиде при P – T параметрах кумулуса – в свете опубликованных результатов изучения сульфидных включений в оливине (Zelenski et al., 2017, 2018).

КАЧЕСТВЕННЫЕ ФАКТЫ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ПОПАДАНИЕ КОРОВОГО ФЛЮИДА В МАГМУ

Достоверно установлено, что высокоэксплозивные извержения базитовых магм (Везувий, Стромболи и др.) связаны с попаданием CO_2 в магму в средней коре (Dallai et al., 2011). Причем CO_2 попадает как флюидная фаза, а не в результате ассимиляции карбонатных пород, существенно изменяющей состав расплава. Установить факт попадания CO_2 в магму могут помочь данные по содержаниям H_2O и CO_2 в расплавных включениях. Растворимость флюида смешанного состава H_2O – CO_2 в расплавах разного состава изучена экспериментально, что позволяет количественно интерпретировать эти данные. Расплавные включения в оливине быстро теряют воду, и только быстрый подъем магмы и быстрая закалка в исключительных случаях способны сохранить высокое содержание воды глубинных включений. В природно-закаленных включениях в оливине вулкана Толбачик было

зафиксировано очень высокое содержание CO_2 4000–6000 ppm при содержании воды 4.5 мас. % (Zelenski et al., 2021), которые отвечают литостатическому давлению 6–7 кбар. Совокупность данных по содержаниям CO_2 и H_2O разнородна и ее трудно объяснить одним процессом, например дегазацией или продувкой глубинным флюидом. При этом обнаруженные включения, содержащие до 4.5 мас. % воды без CO_2 , плохо согласуются с дегазацией исходного расплава с высоким содержанием углекислоты. Это не исключает того, что исходно высоководные составы на каком-то уровне получили CO_2 из корового источника. Более уверенно интерпретируются данные по расплавленным включениям в шпинели, полученные в (Benard et al., 2016) для Авачинского вулкана (Камчатка). Составы образуют последовательность со снижением содержания воды от 4 до 2 мас. %, сопровождающуюся ростом содержания CO_2 от 0 до 4500 ppm, отражающую реакцию расплава с маловодным флюидом с $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0.2$ на глубине около 20 км (Simakin et al., 2023).

В одной из публикаций по включениям сульфидов в оливине извержения вулкана Толбачик 1941 г. (Zelenski et al., 2017) описан необычный “залив” (embayment) в оливине состава Fo_{83} , частично заполненный флюидом, который можно интерпретировать как проявление попадания флюида в магму на большой глубине. На границе оливина и этого залива описано микровключение, состоящее в основном из окиси меди с примесью FeO и высоким содержанием ЭПГ (суммарное до 30 мас. %). Подобные заливы (незакрытые флюидные и смешанные флюидно-магматические включения на ранней стадии формирования) в кварце характерны для пирокластике масштабных эксплозивных извержений кислой магмы (Ruefer et al., 2021). Их образование мы связываем с внутрикамерной дегазацией, вызванной попаданием маловодного флюида с высоким содержанием CO_2 в магму, перед катастрофическим извержением (Simakin et al., 2023). Дегидратация расплава с выносом воды в пузыри CO_2 вызовет быструю кристаллизацию кварца и захват пузырей флюида минералом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ Pd, Pt И Au ВО ФЛЮИДЕ ПРИ P – T ПАРАМЕТРАХ МАГМАТИЧЕСКОГО КУМУЛУСА

Растворимости различных металлов, включая благородные, и формы их растворения в парообразной и жидкой водных фазах хорошо изучены в гидротермальных условиях при $T < 500^\circ\text{C}$ (Pokrovski et al., 2013). Так, при высокой летучести кислорода и $T = 300^\circ\text{C}$ в водных растворах, содержащих серу и хлор, отмечается большое отличие в растворимости Pd и Pt (максимум 10 и 10^{-3} ppb, соответственно) (Barnes, Liu, 2012). Минимум растворимости

Pt (при $p\text{H} = 5$) достигается при очень высокой летучести кислорода около QFM+9, а Pd – QFM+7. При низкой летучести кислорода растворимость Pd и Pt в виде гидросульфидов ($\text{Me}(\text{HS})_2$) возрастает и различается менее чем на порядок (10 и 1 ppb, соответственно). Растворимость золота в виде гидросульфидных комплексов при $T = 300^\circ\text{C}$ и летучести кислорода и серы, близкой к буферу Po-Mt-Py ($f\text{O}_2 \approx \text{QFM}$), достигает 1–10 ppm (Phillips, Powell, 2010). Таким образом, в относительно окисленных докритических водных растворах платина имеет существенно более низкую растворимость, чем палладий и золото.

Растворимость каждого – Pd, Pt и Au в магматическом флюиде при P – T параметрах кумулуса ультрабазит-базитовых интрузивов (близко к солидусу $P = 200$ МПа, $T = 900$ – 950°C) изучена фрагментарно. Установлено, что при высокой летучести кислорода, близкой буферу NNO+1, и $T = 900^\circ\text{C}$ максимальная растворимость золота и палладия в водных растворах NaCl (рассолах) достигает значений больше 1 мас. % (Sullivan et al., 2022a). Растворимость платины в этих условиях составляет 100 ppm (рис. 3), а с уменьшением летучести кислорода до уровня QFM снижается примерно до 10 ppm (Sullivan et al., 2022b). В рассоле при высокой летучести кислорода растворимой формой БМ являются хлориды и хлоридные комплексы, а возможно, как в докритических водных растворах, оксиды и гидроксиды (Barnes, Liu, 2012).

Нами проведены исследования растворимости платины в восстановительных условиях (QFM–1÷2) в маловодном флюиде состава

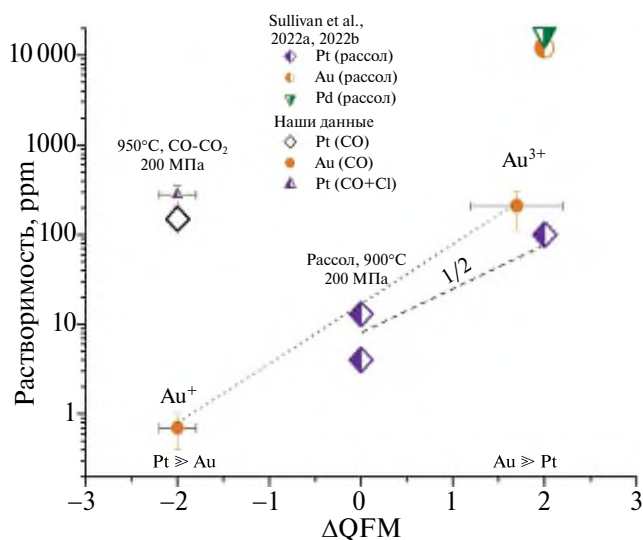


Рис. 3. Зависимость растворимости БМ в различных флюидах (состав флюида указан в легенде к рисунку) от летучести кислорода. Для Pt наблюдается минимум растворимости при летучести кислорода, близкой QFM.

CO_2 -CO при содержании $\text{H}_2\text{O} < 10$ мол. %. В зависимости от содержания CO растворимость Pt изменяется от 15 (Simakin et al., 2016) до 150 ppm (Simakin et al., 2021a). Растворимой формой, по данным изучения закалочных фаз, является предположительно полиядерный карбонильный комплекс $\text{Pt}_2(\text{CO})_6^{2-}$ (Simakin et al., 2024a). Нами проведено исследование влияния хлора в маловодном флюиде на растворимость БМ. Активной формой хлора, способной реагировать с самородными БМ при низкой летучести кислорода, является молекулярный хлор. Достаточно высокую летучесть хлора в природных условиях обеспечивает буфер FeCl_3 - FeCl_2 , образующийся при реакции NaCl с минералами группы шпинели (Simakin et al., 2024b). Растворимость платины в системе CO_2 -CO-Cl-(H_2O) при летучести хлора на уровне буфера FeCl_3 - FeCl_2 возрастает примерно в 1.5–2 раза (Симакин и др., 2024). Среди закалочных фаз смешанных карбонил хлоридов не обнаружено (Simakin et al., 2024a), что не исключает их образование при параметрах опытов. Растворимость палладия в маловодном восстановленном флюиде с хлором немного меньше, но близка к растворимости платины (Симакин и др., 2024). Как и в случае докритического водного раствора, разница в значениях растворимости Pt и Pd максимальна при высокой летучести кислорода, уменьшаясь на несколько порядков при низкой летучести кислорода. Растворимость золота в маловодном флюиде без хлора пренебрежимо мала. В нашей публикации (Simakin et al., 2019) приводится очень широкий интервал оценок растворимости в маловодном восстановленном флюиде от 200–300 до 0.7 ppm. Минимальная оценка отвечает истинной растворимости при низкой летучести кислорода. Высокая растворимость достигается при частичной разгерметизации в ходе опыта (отмечено в Simakin et al., 2019) золотой ампулы и выравнивании летучести кислорода с летучестью в сосуде установки высокого газового давления, которое оценивается на уровне $\text{NNO}+1\div 1.5$. Самородное золото не образует карбонильных комплексов, поскольку имеет 1s электрон на внешней орбите, препятствующий образованию – связей с CO и другими углеродсодержащими лигандами. ЭПГ с d-электронами на внешней оболочке способны образовывать орстано-металлические комплексы (в том числе карбонилы) в самородном состоянии. Золото в катионной форме может образовывать смешанные комплексы. Во флюиде CO_2 -CO-Cl ожидается появление комплекса $\text{AuCl}(\text{CO})$. Во флюиде CO_2 -CO-(H_2O) при повышении летучести кислорода также возможно образование орстано-металлических комплексов Au^+ с кислородсодержащими органическими лигандами.

Таким образом, в окислительных условиях растворимость золота много выше, чем платины

и палладия, а палладия – чем платины $\text{Au} \gg \text{Pd} > \text{Pt}$. В то же время в восстановленном маловодном флюиде без хлора наблюдается обратный порядок растворимости $\text{Pt} \geq \text{Pd} \gg \text{Au}$ (рис. 3). Если образование сульфидов на ранней стадии кристаллизации, когда в магме оливин присутствует только в незначительных количествах, связано с поступлением корового флюида в магму, то состав сульфидных включений в оливине может нести информацию о составе этого флюида.

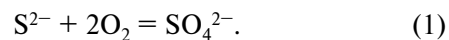
ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СУЛЬФИДООБРАЗОВАНИЯ

Оценка параметров магм вулкана Толбачик

В.С. Каменецкий и др. (Kamenetsky et al., 2017) оценивают исходное содержание серы в магме вулкана Толбачик в 2600 ppm. Однако они отмечают, что в некоторых частично раскристаллизованных расплавных включениях присутствует ангидрит, что указывает на высокие концентрации сульфатной серы. По данным (Mironov, Portnyagin, 2018), общее содержание серы в магме вулкана Толбачик (конус 1004, Северный прорыв, извержения 1975–1976 гг.) составляет в среднем 2000 ppm, а максимальное порядка 3000 ppm. Эти авторы оценили летучесть кислорода в магме по составу включения шпинели в оливине, используя оксидометр (Ballhaus et al., 1991) на уровне $\text{QFM}+1.7\div 1.8$ ($\text{NNO}+1\div 1.1$). Максимальная степень окисления расплава, оцененная по распределению никеля между оливином и сульфидными включениями по (Zelenski et al., 2018) составляет $\text{NNO}+2.2\pm 0.7$ (нижняя граница максимального значения $f\text{O}_2$ составляет $\text{NNO}+1.5$). По нашим оценкам (Simakin, Shaposhnikova, 2023), представительным давлением для флюидного резервуара в кумулатах под КГВ является 500 МПа (рис. 1). По составам включений ортопироксена и клинопироксена в оливине по (Mironov, Portnyagin, 2018) давление кристаллизации по барометру (Putirka, 2008) составляет 530 ± 100 МПа.

Состояние серы в расплаве

Экспериментальное исследование влияния летучести кислорода на редокс-состояние серы ведется с 90-х годов (например, Metrich, Clacchiatti, 1996). В расплаве сера находится в двух валентных состояниях: в виде восстановленной сульфидной S^{2-} и окисленной сульфатной серы SO_4^{2-} , которые связаны равновесием:



Откуда:

$$\frac{\gamma_{S^{6+}} SO_4^{2-}}{\gamma_{S^{2-}} S^{2-}} = K_S 10^{2 \lg fO_2}, \lg(fO_2) = QFM(T) + \Delta QFM, \quad (2)$$

где γ_i – коэффициенты активности, летучесть кислорода буфера кварц-фаялит-магнетит (QFM) как функция температуры и давления описана в (Frost, 1991). Отсюда относительная мольная доля сульфатной серы в зависимости от летучести кислорода:

$$r_S = \frac{S^{6+}}{S_\Sigma} = \frac{a 10^{2 \Delta QFM}}{a 10^{2 \Delta QFM} + 1}, \text{ где } a = \frac{\gamma_{S^{2-}}}{\gamma_{S^{6+}}} K_S(T) 10^{QFM(T)}. \quad (3)$$

Уравнение (3) описывает сигма-образный переход, ширина которого в логарифмическом масштабе (в единицах QFM) не зависит от коэффициента (a). На рис. 4а представлена такая кривая $r_S(fO_2)$ по экспериментальным данным (Jugo et al., 2010) для базальтового расплава. Несложно показать, что разница в значениях летучести кислорода, обеспечивающих значения $r_S = 0.01$ и $r_S = 0.99$, составляет примерно 2 лог. ед. Летучесть кислорода, обеспечивающая значение $r_S = 0.5$, равна:

$$QFM_{1/2} = 0.217 \ln(1/a(T)). \quad (4)$$

По экспериментальным данным окисление серы в расплаве хорошо описывается формулой (3) с постоянной шириной перехода (обзор данных приведен, например, в (Nash et al., 2019)). Значения коэффициента $QFM_{1/2}$ испытывают значительную вариацию в зависимости от состава магмы и температуры. Давление в пределах менее 1 ГПа влияет мало. Для андезитового расплава при $T = 1300^\circ\text{C}$,

$P = 1$ бар параметр $QFM_{1/2} = 0.302$, а при $T = 950^\circ\text{C}$, $P = 1.5$ ГПа он равен 2.03 (Nash et al., 2019). Аналогичное выражение для $r_{Fe} = Fe^{3+}/Fe$ описывает окисление железа с показателем экспоненты в уравнениях (3), равным 1/2, что обеспечивает ширину перехода валентных состояний в 8 лог. ед.

С ростом объема экспериментальных данных удалось полуэмпирически аппроксимировать содержание каждой валентной формы серы в расплаве в зависимости от летучести кислорода, содержания серы и температуры. Для сульфатной серы получено уравнение (Boulling, Wood, 2023):

$$\log CS^{6+} = A1 + \frac{1}{2} \log fS_2 + \frac{3}{2} \log fO_2, \quad (5)$$

где коэффициент $A1 = A_{S^{6+}}$ является функцией температуры и состава расплава. Аналогичное выражение для восстановленной формы серы (Boulling, Wood, 2023):

$$\log CS^{2-} = A2 + \frac{1}{2} \log fS_2 - \frac{1}{2} \log fO_2, \quad (6)$$

где коэффициент $A2 = A_{S^{2-}}$ также является функцией состава и температуры. Эти зависимости позволяют рассчитать составы сосуществующих флюида и расплава, поскольку, задав fO_2 и fS_2 , можно рассчитать концентрации различных соединений серы во флюиде. Очевидно, вычитанием уравнения (6) из уравнения (5), получается выражение (2). Нетрудно выразить коэффициент a в уравнении (3) через коэффициенты $A1$ и $A2$:

$$\log(a) = A1 - A2 + 2QFM(T). \quad (7)$$

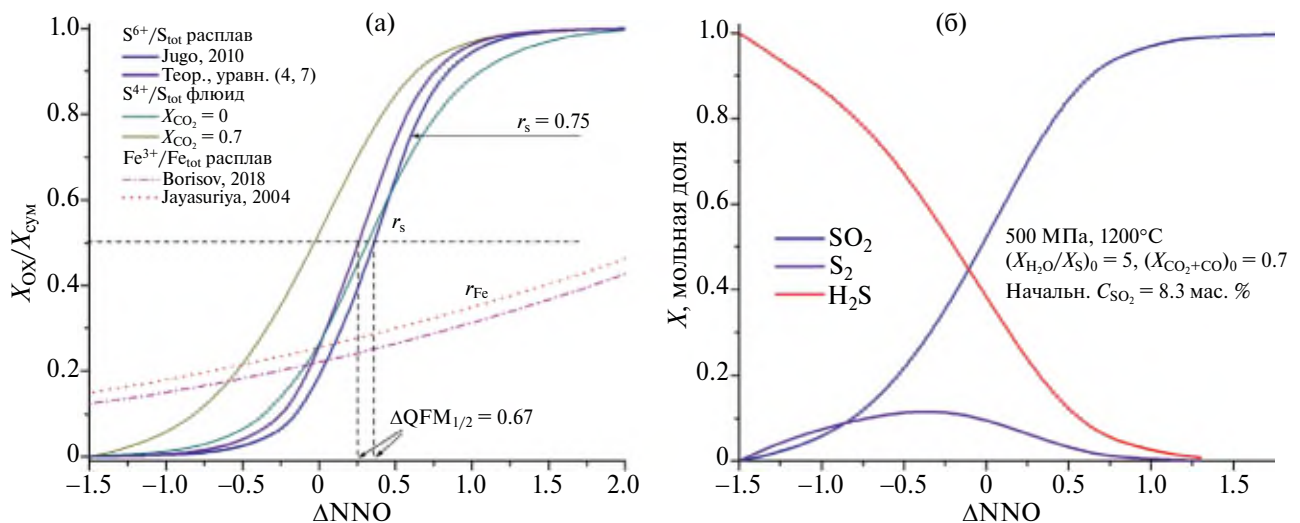


Рис. 4. Переход валентных форм серы при окислении флюида и расплава: (а) доля окисленной формы, синяя линия по экспериментальным данным в расплаве (Jugo et al., 2010), лиловая линия рассчитана по формулам (4, 7) при параметрах магмы вулкана Толбачик, бурая и зеленая линия во флюиде; (б) расчетные доли различных форм серы во флюиде при условиях, указанных в легенде.

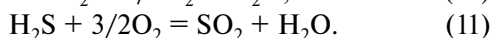
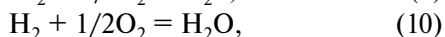
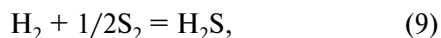
При достижении определенной концентрации сульфидной серы в расплаве $[S^{2-}]$ образуется несмешиваемый сульфидный расплав. Концентрация $[S^{2-}]$ зависит от состава расплава, с учетом летучести кислорода полное содержание серы C_{SCSS} в равновесии с сульфидным расплавом в наших терминах (Jugo et al., 2010):

$$C_{SCSS} = [S^{2-}] (1 + a \cdot \exp(4.605 \Delta QFM)), \quad (8)$$

где коэффициент a определен выше через $QFM_{1/2}$ или уравнением (7). При достаточно высоком содержании сульфатной серы кристаллизуется ангидрит $CaSO_4$ (Masotta, Keppler, 2015; Jugo et al., 2010) и достигается предельный уровень содержания серы, обратно пропорциональный содержанию кальция в расплаве.

Состояние серы во флюиде

Окисленные и восстановленные формы серы во флюиде и расплаве различаются: в расплаве S^{2-} и SO_4^{2-} , во флюиде три — H_2S , SO_2 , элементарная сера. SO_3 появляется в значительных количествах при относительно низких магматических температурах и высокой летучести кислорода. На рис. 4а представлены рассчитанные при $P = 500$ МПа и $T = 1200^\circ\text{C}$ зависимости мольного отношения SO_2/S для флюидов, содержащих 0 и 70 мол. % оксидов углерода ($CO_2 + CO$) и мольного отношения $H_2O/S = 5$. Эти составы отвечают примерно 8 мас. % SO_2 в маловодном флюиде и 42 мас. % в водном. Учитывались соединения: H_2O , H_2S , SO_2 , S_2 , H_2 , связанные реакциями:



Концентрация серы в высокотемпературном флюиде достаточно высокая, неоправданное упрощение сводить равновесие форм серы к реакции (11), как в (Ding et al., 2023). Наличие углеводородов, COS , CS_2 и SO_3 пренебрегалось. Кислород задавался интенсивным параметром — фугитивностью. Реакция окисления CO с образованием CO_2 не меняет число молей оксидов углерода, поэтому при таком выборе соединений равновесия в серо-содержащей и углеродсодержащей частях флюида независимы. Дополнительно используются два уравнения баланса для серы и водорода, которые замыкают систему уравнений (5 уравнений, 5 неизвестных). Константы в уравнениях равновесия реакций (9–11) рассчитаны с использованием термодинамической базы данных NIST (<https://webbook.nist.gov/chemistry>). Фугитивности H_2O , H_2S , SO_2 , S_2 , H_2 рассчитывались по (Churakov, Gottschalk, 2003), для H_2S и SO_2 значения коэффициентов

фугитивности оказались близки к значениям по (Shi, Saxena, 1992) для чистых компонентов. Решения системы уравнений равновесия для неизвестных концентраций H_2O , H_2S , SO_2 , S_2 , H_2 получены численно в среде символьного манипулятора MAPLE (версия 9.5).

При летучести кислорода больше примерно $NNO+1.5$ во флюиде присутствует практически чистый SO_2 (рис. 4б), при промежуточной летучести $NNO-1 < fO_2 < NNO+0.5$ наблюдается высокое содержание элементарной серы. На рис. 4а видно, что в чисто водном флюиде зависимость доли окисленной формы серы с ростом летучести кислорода приближается к редокс-переходу в расплаве, а в маловодном флюиде происходит в более восстановительных условиях. Ширина перехода по летучести кислорода для серы во флюиде, найденная аппроксимацией по уравнению (3) результатов термодинамического моделирования, составляет 2.75 лог.ед., что примерно отвечает реакции (11). Соответствующий этой аппроксимации экспоненциальный множитель при QFM в уравнении сигма-образного перехода (уравнение (3)) для r_s в водном флюиде равен 1.45 при теоретическом значении 1.5. Разница отвечает влиянию элементарной серы.

РАСЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЛЮИДА С ОКИСЛЕННОЙ МАГМОЙ

Крайним случаем взаимодействия расплава с коровым флюидом, ведущим к сульфидообразованию, является взаимодействие окисленного расплава с относительно высоким содержанием серы и восстановленного малосернистого маловодного флюида состава CO_2 - CO -(H_2O). Исходя из выше приведенных оценок параметров магмы вулкана Толбачик, рассмотрим взаимодействие базальтового расплава, содержащего 9.8 мас. % FeO при летучести кислорода $NNO+1$, с восстановленным флюидом. Давление и температура для данной проблемы задают максимально возможное содержание CO , ограниченное буфером CCO . Величина отношения $r_s(fO_2)$ и $r_{Fe}(fO_2)$ зависит только от температуры в пределах коровых давлений. Примем, что $P = 500$ МПа и $T = 1200^\circ\text{C}$.

Содержание серы во флюиде неопределенно. Для простоты мы пренебрегаем возможным вкладом серы в редокс-реакции с расплавом и ограничиваемся минимальной оценкой эффекта восстановления железа и серы в расплаве за счет окисления CO чисто углекислого флюида. Для оценки редокс-состояния серы в расплаве мы использовали выражение r_s , аппроксимирующее экспериментальные данные для базальтового расплава, полученные в (Jugo et al., 2010), отвечающее $QFM_{1/2} = 1.03$. Расчетное значение по уравнениям

(4, 7) при температуре опытов в 1050°C составляет $QFM_{1/2} = 1.56$, для того же состава при $T = 1200^\circ\text{C}$ — $QFM_{1/2} = 1.18$. В теоретической модели не учитывается содержание воды, которое в экспериментах (Jugo et al., 2010) высокое, что, возможно, объясняет такое большое отличие при $T = 1050^\circ\text{C}$. Для состава высокомагнезильного базальта вулкана Толбачик при 1200°C и 200 МПа расчетное значение $QFM_{1/2} = 1.15$, которое практически равно использованному. Реперная величина летучести буфера QFM зависит от давления, поэтому расчетное относительное значение $QFM_{1/2}$ для базальта вулкана Толбачик при 500 МПа составляет 0.93. Расчетная и экспериментальные зависимости r_s нанесены на рис. 4а.

Величину $r_{\text{Fe}} = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$ для железа мы рассчитали по (Jayasuriya et al., 2004), отличие при выбранных параметрах от величины, рассчитанной по более современной аппроксимации (Borisov et al., 2018), не больше 0.04, что меньше ошибки аппроксимации последней ($1\sigma = 0.08$) (рис. 4а).

Состав маловодного восстановленного флюида приблизительно описывается параметром $r_c = \text{CO}_2/\text{C}_\Sigma = 1 - \text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 1 - r_{\text{CO}}$:

$$r_c = 1 / \left(r_{\text{CO,cco}} 10^{\frac{-\Delta\text{CCO}}{2}} + 1 \right), \quad (12)$$

где в качестве точки отсчета взят состав с максимальным содержанием CO при летучести кислорода буфера CCO. При протекании реакции окисления—восстановления, учитывая разницу валентности элементов в начальном и конечном состоянии, можно записать уравнения баланса зарядов. Для этого все концентрации в массовых процентах переведем в мольные количества:

$$8C_{0,m}^S (r_s - r_{s,0}) / 32 + 1C_{\text{Fe},0} (r_{\text{Fe}} - r_{\text{Fe},0}) / 72 + \\ + 2C_{\text{fl}}^{\text{CO}_2} (r_{\text{CO},0} - r_{\text{CO}}) / 44 = 0. \quad (13)$$

Первый член отражает восстановление сульфатной серы расплава в сульфидную ($\text{S}^{6+} > \text{S}^{2-}$, 8 электронов). Второй член описывает восстановление железа (1 электрон), третий — восстановление CO_2 равно окислению CO во флюиде (2 электрона). Доля CO быстро падает с ростом $f\text{O}_2$ до буфера CCO, и поэтому в конечном состоянии ($f\text{O}_2 \geq \text{NNO}-1$) можно принять ее равной 0. Таким образом, третий член примерно равен $\frac{2C_{\text{fl}}^{\text{CO}_2} r_{\text{CO},0}}{44}$.

При образовании сульфидного расплава текущее содержание серы в расплаве (C_m^S) меньше, чем исходное ($C_{m,0}^S$):

$$C_{m,0}^S = C_m^S + C_{\text{sulf}}^S = C_m^S + C_{\text{SCSS}}, \quad (14)$$

а при недосыщении сульфидом равно:

$$C_m^S = C_{m,0}^S. \quad (15)$$

Нетрудно показать, что баланс зарядов с учетом возможного сульфидообразования преобразуется к виду, справедливому в обоих случаях (уравнения (14, 15)):

$$(C_m^S r_s - C_{0,m}^S r_{s,0}) / 4 + (C_{\text{Fe}} r_{\text{Fe}} - C_{\text{Fe},0} r_{\text{Fe},0}) / 72 + \\ + C_{\text{fl}}^{\text{CO}_2} r_{\text{CO},0} / 22 \approx 0. \quad (16)$$

В наших расчетах мы упростили задачу, ограничив состав сульфида пирротинном (FeS). Это позволяет приблизительно оценить редокс-превращения в системе. Для более точного анализа необходимо учитывать вхождение меди и никеля в сульфидную фазу, которые не меняют своего валентного состояния и не участвуют в редокс-реакциях, но существенно уменьшают величину C_{SCSS} . Концентрация серы в расплаве в равновесии с расплавом FeS рассчитывалась по уравнению (8) со значением $[\text{S}^{2-}] = 1000$ ppm. Выражение для текущей концентрации железа в виде FeO (C_{Fe}) находится с поправкой на содержание сульфида $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Fe}} - 2.25(C_{m,0}^S - C_{\text{SCSS}})$.

Подставив аппроксимации функций $r_{\text{Fe}}(f\text{O}_2)$, $r_s(f\text{O}_2)$, $C_{\text{SCSS}}(f\text{O}_2)$, получим нелинейное уравнение относительно $f\text{O}_2$ с двумя параметрами: начальным содержанием серы $C_{s,0}$ и количеством флюида (масса которого пересчитана на CO_2), реагирующего с расплавом $C_{\text{fl}}^{\text{CO}_2}$. На рис. 5 представлены рассчитанные зависимости летучести кислорода, выраженной в виде разницы с буфером NNO = $QFM - 0.67$, и массы сульфида (в мас. % к весу расплава) в зависимости от массы прореагировавшего флюида с содержанием 25 и 34 мол. % CO. Видно, что в зависимости от исходного содержания серы в окисленном расплаве (начальная летучесть кислорода NNO+1) масса сульфида достигает содержания 0.1–0.3 мас. % при добавлении около 3–4 мас. % флюида. При содержании серы 1500 ppm летучесть кислорода падает ниже NNO–0.67 (или QFM).

РАСЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛЕННОГО СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮИДА С ОКИСЛЕННОЙ МАГМОЙ

Этот случай описывает неочевидное явление — осаждение сульфидов при растворении окисленного серосодержащего флюида в окисленной магме.

Многообразие валентных состояний серы, не совпадающих в расплаве и во флюиде при равной летучести кислорода, приводит к значительным

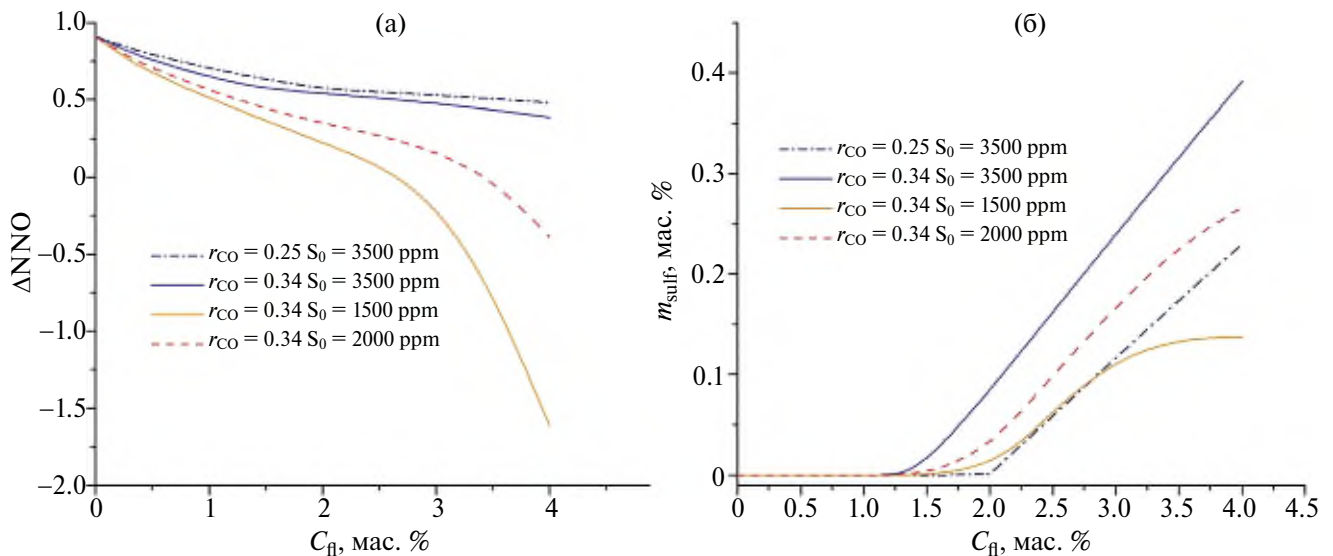


Рис. 5. Восстановление магматического расплава восстановленным флюидом: (а) расчетная летучесть кислорода, (б) масса сульфидной фазы в зависимости от количества взаимодействующего флюида.

изменениям редокс-состояния магмы при ее дегазации. Теоретическая работа (Ding et al., 2023) обобщает исследования этого эффекта. На примере расплава высокоглиноземистого базальта вулкана Фуэго (Гватемала) с начальным редокс-состоянием около $NNO+0.4$ предполагается, что при декомпрессии от 500 МПа сначала происходит рост fO_2 на 0.7 лог.ед., а на последних этапах падение до $NNO-0.1$. При дегазации серы гвайитовой магмы (Гавайи), по данным (Moussallam et al., 2016), fO_2 падает от NNO до $NNO-0.7$.

Механизм редокс-процессов при дегазации серосодержащего расплава помогает понять расчет баланса среднего заряда различных форм серы в расплаве и во флюиде:

$$Z_s = \sum_j k X_{S_j^k}, \quad (17)$$

где $X_{S_j^k}$ мольная доля j формы серы с зарядом k : $k = -2, +6$ в расплаве и $k = -2, 0, +2$ во флюиде. На рис. 6 отображены средние заряды для расплава (Jugo et al., 2010) и рассчитанные для флюида, не содержащего CO_2 , с мольным отношением $H_2O/S = 5$ при 500 и 1 МПа. Как показывают термодинамические расчеты, при низком давлении переход к окисленным формам во флюиде происходит при более низкой летучести кислорода около QFM. В точке пересечения кривых суммы зарядов расплава и флюида равны и редокс-состояние при дегазации сохраняется. При 500 МПа это справедливо для исходного $fO_2 \approx NNO+0.14$, для давления 1 МПа при $NNO+0.6$. Из этого анализа вытекает, что при дегазации исходной окисленной магмы с $fO_2 \geq NNO+1$ она окисляется, что и наблюдается в природе (Pu et al., 2016). При дегазации серы из магмы с исходной $NNO+0.1 < fO_2 < NNO+0.6$

сначала происходит окисление, а потом восстановление (как в примере, рассмотренном в Ding et al., 2023). При исходном состоянии $fO_2 \leq NNO$ дегазация магмы вызывает только восстановление. Эти оценки приближительные, поскольку свой небольшой вклад в реакции окисления–восстановления вносят вода и CO_2 , а положение кривых суммы

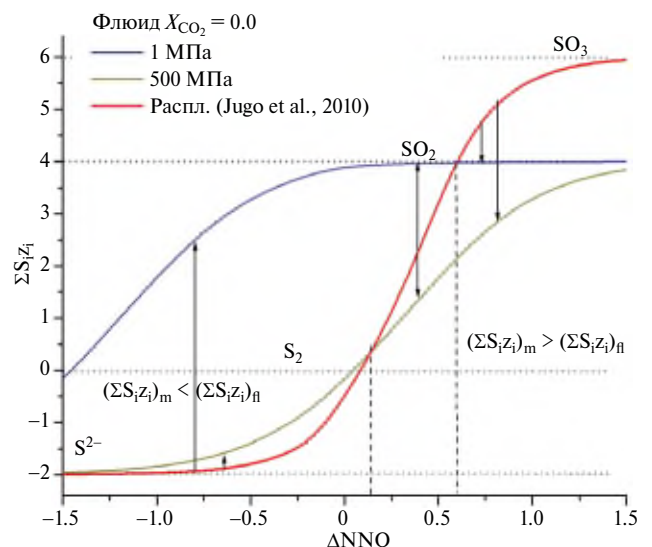


Рис. 6. Расчетный средний заряд серы в зависимости от летучести кислорода в расплаве и во флюиде при давлениях 1 и 500 МПа. Горизонтальные точечные линии отвечают отдельным валентным формам серы. При начальной $fO_2 > NNO+0.6$ расплав окисляется при дегазации, как при 500, так и при 50 МПа, поскольку сера в среднем более окислена в расплаве, чем во флюиде. При $fO_2 \leq NNO+0.14$ расплав восстанавливается, а при промежуточных значениях fO_2 сначала окисляется, а затем восстанавливается.

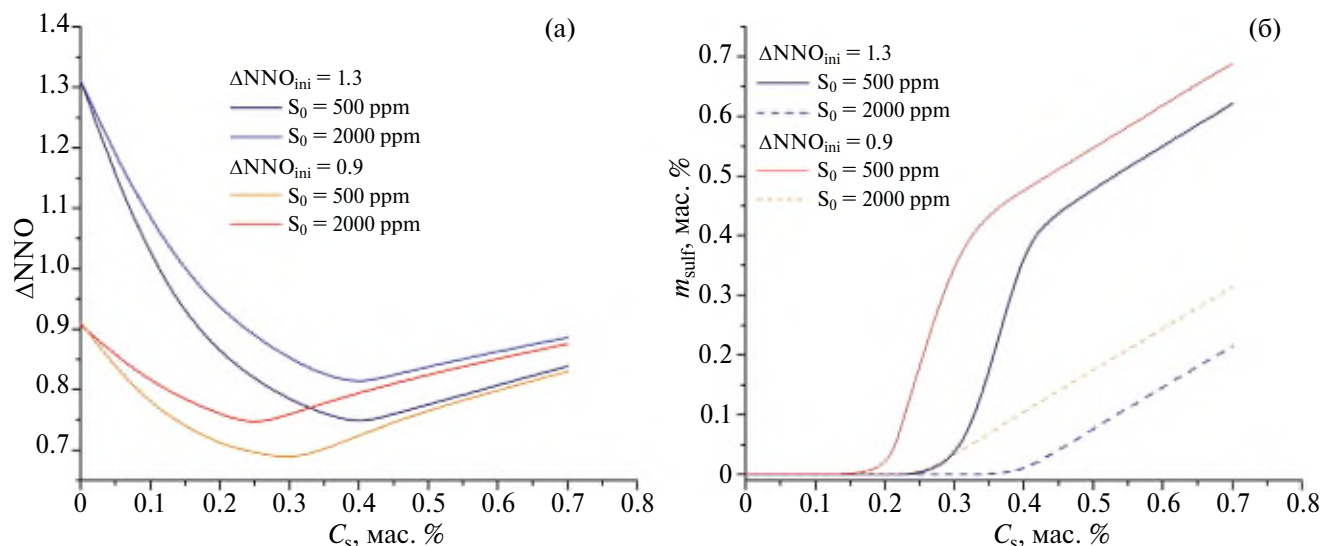
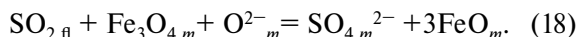


Рис. 7. Расчетные зависимости, характеризующие эффект растворения SO_2 в базальтовом расплаве: (а) эволюция редокс-состояния, (б) масса сульфидной фазы в зависимости от массы, растворенной в виде SO_2 серы.

зарядов серы в расплаве и флюиде зависят от состава и температуры.

При растворении SO_2 в процессе, обратном дегазации, в окисленном расплаве происходит его восстановление. Реакцию восстановления можно записать в виде:



Для получения оценки по порядку величины сверху мы ограничились эффектом растворения SO_2 , пренебрегая сопряженным восстановлением флюида. Возьмем базальтовый расплав при P – T параметрах, как и в выше рассмотренном случае, при начальной летучести кислорода $f\text{O}_2 = \text{NNO} + 1.3$ и $\text{NNO} + 0.9$. Баланс зарядов уравнения (19) включает редокс-реакции восстановления железа и серы в расплаве: первый и второй члены такие же, как в уравнении (16). Третий член отвечает растворенному SO_2 из флюида, учитывается, что при растворении происходит диспропорционирование $4\text{S}^{4+} = 3\text{S}^{6+} + \text{S}^{2-}$, поэтому начальное отношение для растворенной серы $r_{s,0} = 0.75$. Также учитывается, что часть сульфидной серы переходит в сульфидный расплав ($C_{\text{sulf}}^{\text{S}}$). Поправка на связывание части двухвалентного железа в сульфид вносится и во втором члене уравнения (19).

$$C_{m,0}^{\text{S}}(r_s - r_{s,0})/4 + \frac{(C_{\text{Fe}}r_{\text{Fe}} - C_{\text{Fe},0}r_{\text{Fe},0})}{72} + (r_s C_{\text{dsv},m}^{\text{S}*} - 0.75C_{\text{dsv},m}^{\text{S}})/4 = 0, \quad (19)$$

где $C_{\text{dsv},m}^{\text{S}*} = C_{\text{SCSS}} - C_{m,0}^{\text{S}}$, $C_{\text{sulf}}^{\text{S}} = (C_{m,0}^{\text{S}} + C_{\text{dsv},m}^{\text{S}} - C_{\text{SCSS}})$.

Использование аппроксимации r_s , r_{Fe} и C_{SCSS} при $[\text{S}^{2-}] = 700$ ppm как функции летучести кислорода позволяет выразить уравнение (19) относительно одной неизвестной $f\text{O}_2$ при двух переменных параметрах — количестве растворенной серы в виде SO_2 и исходного содержания серы в расплаве.

Результаты расчета эффекта растворения SO_2 в магматическом расплаве приводятся на рис. 7. На начальной стадии происходит падение летучести кислорода примерно на 0.2–0.6 лог.ед, вплоть до момента появления сульфидного расплава. Максимальный эффект восстановления достигается при растворении примерно 2500–4000 ppm серы в зависимости от начальной степени окисления расплава. При дальнейшем растворении SO_2 происходит связывание восстановленной формы серы в сульфид, сопровождающееся ростом $f\text{O}_2$. При растворении 0.4–0.5 мас. % S (в виде SO_2) масса сульфида достигает 0.1–0.5 мас. %, а летучесть кислорода возрастает примерно до $\text{NNO} + 0.9$.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ КАПЕЛЬ В ОЛИВИНАХ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

Авторы (Zelenski et al., 2018) описали находки включений сульфидов в высокомагнезиальных оливинах извержения 1941 г. вулкана Толбачик. Особое внимание заслуживает находка кристалла оливина с многочисленными микровключениями сульфидов размером от 3–5 до 40 мкм. Их малый размер, а главное множество капель контрастного размера свидетельствует о быстром захвате сразу после образования. Это подразумевает одновременный быстрый рост оливина и сульфидных капель. Наиболее естественным объяснением этого

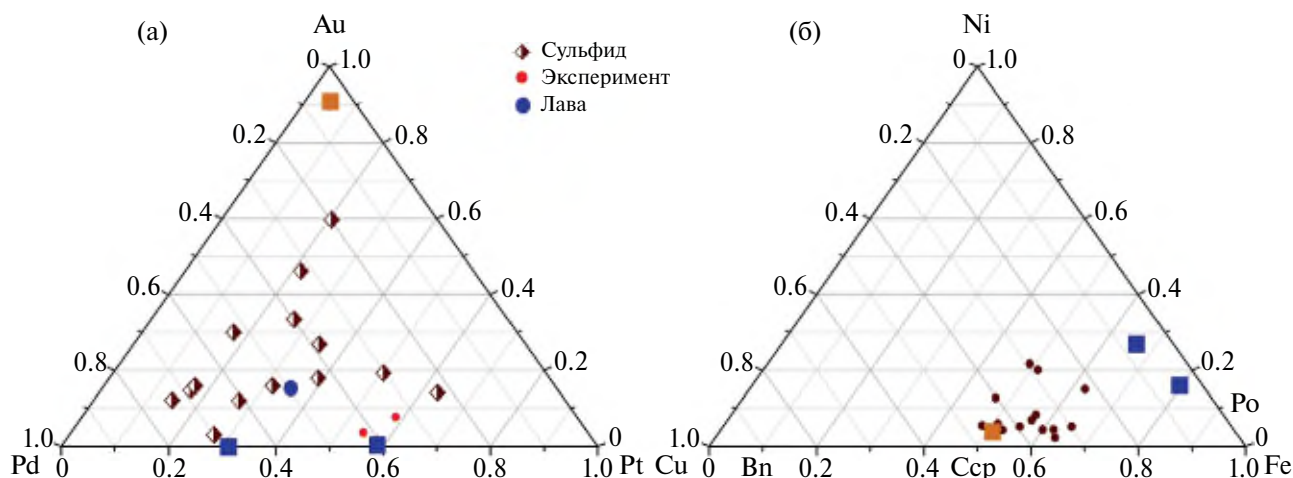


Рис. 8. Составы сульфидных капель по (Zelenski et al., 2018): (а) содержания Pt, Pd, Au (мас. %), красные точки – соотношение в экспериментальном флюиде состава CO–CO₂–Cl–(H₂O) по нашим данным, для сравнения нанесена точка среднего содержания БМ в лаве вулкана Толбачик; (б) макрокомпоненты. Залитые квадраты отвечают крайним окисленным (оранжевый) и восстановленным (синие) составам флюида.

явления является продувка магматического расплава рудным флюидом при пересечении магмой кумулата. Рудный флюид содержит повышенные концентрации благородных металлов и поэтому способен обогатить ими образующиеся капли сульфидного расплава.

Содержания Pt, Pd и Au в сульфидах, по данным (Zelenski et al., 2018), представлены на треугольной диаграмме (рис. 8а). Можно выделить крайние составы с высокими относительными содержаниями Pt, Pd и Au. Аналогичные составы магмы вулкана Толбачик описаны как аномальные (Kutyrev et al., 2021). Составы с высоким содержанием золота особенно далеко отклоняются от соотношения благородных металлов в исходной магме. Учитывая спецификацию флюидов (см. выше), можно предположить, что флюиды, обогащенные золотом, окислены и, вероятно, содержат хлор, а обогащенные платиной и палладием – это сигнал восстановленного маловодного флюида с высоким содержанием хлора (больше палладия) или без него. Эта интерпретация согласуется с составом сульфидных капель по макрокомпонентам (рис. 8б): крайние, наиболее бедные золотом точки содержат больше никеля и меньше меди, а сульфид с максимальным содержанием золота также и наиболее медистый (Cu/Fe ≈ 0.5).

В работе (Zelenski et al., 2018) приводится оценка летучести кислорода для включений сульфидов в оливине по коэффициенту разделения $K_D = (Ni/Fe)_{sulf}/(Ni/Fe)_{Ol}$ между сульфидным расплавом и оливином (Barnes et al., 2013). Гистограммы летучести кислорода для сульфидных расплавов с различным содержанием меди, построенные по данным (Zelenski et al., 2018), представлены на рис. 9. Согласно этим оценкам с ростом

содержания никеля в сульфиде происходит падение fO_2 от NNO+2.3 до NNO–0.5÷0.7. Верхняя оценка около NNO+2.3 выше максимальной летучести кислорода около NNO+1.5, при которой достигается равновесие FeS–ангидрит–расплав с максимально возможным содержанием серы в расплаве (Jugo et al., 2010). Самые высокие оценки fO_2 (рис. 8б) для вулкана Толбачик, возможно, обусловлены тем, что вхождение меди в состав сульфида повышает устойчивость сульфидного расплава к окислению.

Согласно нашим расчетам, при начальном редокс-состоянии магмы вулкана Толбачик NNO+1÷1.3 растворение окисленного флюида может вызвать восстановление на 0.2–0.6 лог.ед. и начало сульфидообразования. При реакции с восстановленным флюидом сульфидообразование начинается при NNO+0.25÷0.75, восстановление расплава при добавке до 3.5 мас. % флюида может достигать значений вплоть до NNO–1 (QFM–0.33). Детали предполагаемого взаимодействия требуют более точного анализа, включающего локальный диффузионный массоперенос в магме и полный учет состава флюида и расплава. Быстрая кристаллизация оливина также связана с взаимодействием с маловодным флюидом, вызывающим дегидратацию расплава. Локальная потеря 1 мас. % воды вызовет быструю кристаллизацию 1–2 мас. % оливина одновременно с образованием сульфидов, что отвечает максимальному объемному содержанию сульфидных капель в оливине (при 0.3 мас. % в расплаве) порядка 8.5%. Поскольку зарождение и рост кристаллов оливина и капель сульфидного расплава приурочены к границе пузыря, это облегчает захват капель кристаллом. Локализация капель сульфидов на границах пузырей

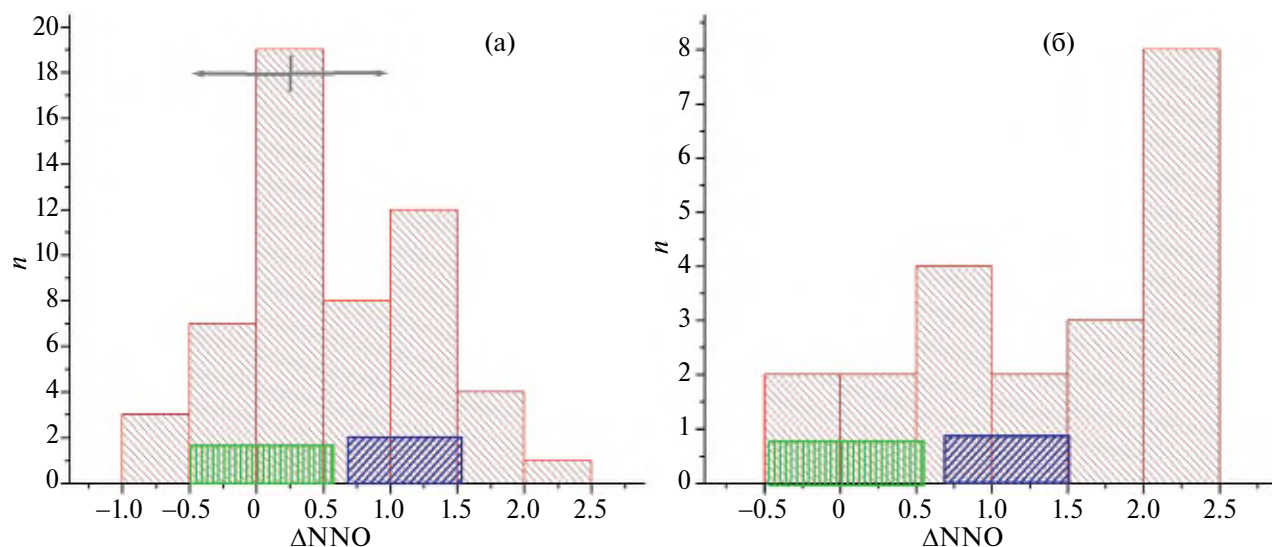


Рис. 9. Гистограммы летучести кислорода, оцененной по распределению никеля между оливином-хозяином и сульфидными включениями (Zelenski et al., 2017): (а) сульфиды с малым содержанием меди, (б) с большим содержанием меди. Зеленый прямоугольник: рассчитанные условия формирования сульфидов при реакции с восстановленным флюидом, синий — с окисленным. Стрелки отвечают неопределенности оценки fO_2 . Аномально окисленные сульфиды ($NNO = 2 \div 2.5$) на гистограмме 9б могут быть стабилизированы медью, привнесенной флюидом.

наблюдалась экспериментально (Iacono-Marziano et al., 2022).

Минимальные абсолютные содержания БМ в сульфидных каплях отвечают процессу локального насыщения серой и захвату капель сульфидного расплава оливином, т.е. поглощению БМ из объема расплава, из которого выделился сульфид. При быстром образовании множества капель каждая вычерпывает БМ из приходящегося на нее объема расплава. Приняв среднюю массу капли расплава (на 100 ед. массы расплава) 0.27 мас. %, которая выделяется при растворении 0.6–1 мас. % SO_2 из окисленного флюида в расплаве или при добавлении 3–3.5 мас. % восстановленного флюида (рис. 5б, 7б), и, используя среднее содержание БМ в магме по (Zelenski et al., 2018), получим: Pt – 2.2 ppm (2.0), Pd – 3.1 ppm (2.6), Au – 0.91 ppm (0.96). В скобках приводятся средние оценки по выборкам малых содержаний из (Zelenski et al., 2018). Максимальные значения содержаний БМ в сульфидах по выборкам (Pt – 115, Pd – 299, Au – 38 ppm) отвечают их возможным максимальным содержаниям в реагирующем флюиде. Предполагая, что все БМ из 3 мас. % флюида перешли в сульфид, получим максимальные оценки концентраций БМ во флюиде: Pt – 10, Pd – 25, Au – 3 ppm. Очевидно, эти оценки носят приблизительный характер. Однако по порядку величин они много меньше максимальных растворимостей БМ как в восстановленном, так и в окисленном флюиде. Высокие концентрации наночастиц золота до 8000 ppm во флюидных включениях в кварце, характеризующие среднекоровый (300–400 МПа) флюид, обнаружены

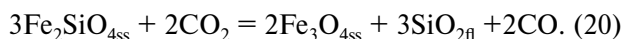
при бурении Кольской сверхглубокой скважины (Prokofiev et al., 2020). Максимальные содержания наблюдались в малосолесных газово-жидких включениях с CO_2 , среднее содержание Au в группе больших значений 3200 ± 1600 ppm, малых – 68 ± 68 ppm. Эти наблюдения иллюстрируют потенциальную возможность достижения высоких концентраций БМ в среднекоровых флюидах. При фоновом содержании БМ на уровне ppm насыщение флюида требует каких-то механизмов локального концентрирования на геохимических или термальных барьерах или растворения кумулатов (интрузий), локально обогащенных магматическими сульфидами. Прделанные оценки максимальных содержаний могут иллюстрировать эффективность процессов концентрирования в рудно-магматической системе под КГВ.

ДИСКУССИЯ

Прямо противоположную рассчитанной в нашей модели зависимость содержаний сульфидной и флюидной фаз наблюдали в эксперименте по декомпрессионной дегазации серосодержащего расплава (см. Iacono-Marziano et al., 2022). Содержание сульфидного расплава в их экспериментах уменьшалось с примерно от 5.5 до 2 мас. % при дегазации и росте содержания выделившейся флюидной фазы от 0.5 до 1.5 мас. %. Используя метод “High-resolution X-ray computed tomography”, авторы установили, что в эксперименте сульфидные капли облепляли флюидные пузыри, что способствовало коалесценции капель. В предложенном нами механизме пузыри корового флюида

вызывают локальные процессы, ведущие к сульфидообразованию на границе пузырей. При этом восстановленный флюид окисляется, а окисленный восстанавливается. Оба процесса вызывают уменьшение растворимости БМ во флюиде, причем в случае восстановленного флюида радикальное уменьшение. В связи с этим естественным образом на контакте пузырей и сульфидных капель будут образовываться микрочастицы растворенных БМ, которые наблюдаются на поверхности капель, захваченных в оливине (Zelenski et al., 2017). В экспериментах по изучению растворимости платины в маловодном флюиде состава CO_2 -CO-(H_2O) нами наблюдались частицы закалочной платины и изо-ферроплатины на стенках флюидных пузырей (Simakin et al., 2016), что подтверждает возможность осуществления предложенного механизма.

Широко известно, что при реакции водного флюида с оливином при относительно низких температурах с образованием серпентина флюид восстанавливается вплоть до состояния с летучестью кислорода $f\text{O}_2$, приближающейся к IM (Iron-Magnetite) (Frost, 1985). При P - T параметрах кумулуса ультрабазит-базитовых интрузий (850–950°C, 200–300 МПа) фаялитовый компонент оливинового твердого раствора реагирует с CO_2 и окисляется:



При атмосферном давлении и 900°C это превращение изучено в (Zhong et al., 2023), а при давлении 200 МПа и 950°C нами (Simakin et al., 2021b). Летучесть кислорода в равновесии зависит от активности кремнезема, в соответствии с уравнением (21):

$$\text{QFM} = \text{const} + 1.5 \log(a_{\text{SiO}_2}). \quad (21)$$

В наших экспериментах источником CO_2 был магнетит, который разлагается при температуре опыта, образующийся MgO буферировал активность кремнезема на низком уровне. Летучесть кислорода приближалась к $\text{QFM}-2$, что подтверждено измеренным значением $\text{CO}/(\text{CO}_2 + \text{CO}) = 0.14 \pm 0.05$ во флюиде (Simakin et al., 2021b). Способность оливина из кумулата восстанавливать флюид ограничена максимальной степенью протекания реакции окисления фаялитового минала оливина. Типичный сдвиг состава оливина при окислении $Fo_{80} > Fo_{90}$. Этому сдвигу и содержанию CO в восстановленном флюиде 25 мол. % отвечает максимальная оценка массового отношения флюид–порода $r_{\text{fl/rock}} \approx 1/10$ ($7.7_{\text{CO}_2/100_{Fo80}}$). Текущее значение этого отношения при пористости порядка 0.4 об. %, типичной, по геофизическим данным (см. ссылки в (Simakin, Shaposhnikova, 2023)), плотности флюида порядка 1 г/см³ и породе 3 г/см³ составляет 0.0013, что много меньше 0.1. При большем суммарном отношении (за время течения флюида) эффективность процесса

восстановления будет падать, и восстановление со временем прекратится. В кумулюсной зоне флюид может быть как восстановленным в застойных (малое значение $r_{\text{fl/rock}}$), так и сохранять окисленный характер, свойственный субдукционной обстановке (например, Gerrits et al., 2019), в проницаемых зонах (большое значение отношения $r_{\text{fl/rock}}$). На это указывает состав БМ в сульфидных каплях, описанных выше от преобладания золота, до его минимального содержания. Крупные малосульфидные месторождения ЭПГ образуются в обстановке внутримантийного магматизма, вызванного мантийными плюмами (Бушвелд, Довырен и др.) с мантийным и дополнительными коровыми источниками флюида (карбонатами, углеродсодержащими осадочными породами), обеспечивающими потоки, меньшие, чем в зонах субдукции.

При взаимодействии с магмой коровый флюид может не только изменять содержание серы в магме и ее редокс-состояние, но и привносить некоторые петрогенные элементы. Для вулканических пород вулкана Толбачик характерно два тренда: высококальциевых и низкокальциевых базальтов, которые сходятся для примитивных составов с $\text{MgO} = 10\text{--}12$ мас. %. Авторы (Kamenetsky et al., 2017) обнаружили, что гомогенизированные расплавные включения в оливинах извержения вулкана Толбачик 1941 г. следуют тренду состава высококальциевых базальтов. Наряду с калием эти базальты обогащены фосфором и титаном. Если связать это обогащение с флюидно-магматическим взаимодействием, необходимо чтобы содержания во флюиде малорастворимых в обычных условиях элементов, таких как титан, должны быть высокие. В высокомагнетизальном оливине (Fo_{92}) извержения вулкана Толбачик 1941 г. нами были обнаружены высокотитанистый гранат, хромшпинель, карбонат, выделившиеся на стенках флюидного включения (Simakin et al., 2015). По данным о содержании летучих компонентов в расплавных включениях в оливинах извержения вулкана Толбачик 1941 г. (Zelenski et al., 2021), самое высокое содержание CO_2 указывает на высокое давление порядка 10–11 кбар. Это давление соответствует магматическим кумулатам на границе Мохо под КГВ. В этих условиях растворимость REE, HFSE в плотном углекислом флюиде может достигать значительного уровня (Berkesi et al., 2012).

Коровый рудный флюид изменяет валовое содержание БМ в магме. Восстановление магматического расплава, проанализированное выше, происходит локально. Со временем за счет большого в среднем массового отношения расплав/флюид магма возвращается к исходному редокс-состоянию, и сульфидная фаза с БМ, не захваченная оливином, растворяется. На диаграмме на рис. 10 нанесены данные по содержанию БМ в лавах вулкана Толбачик по (Kutyrev et al., 2021).

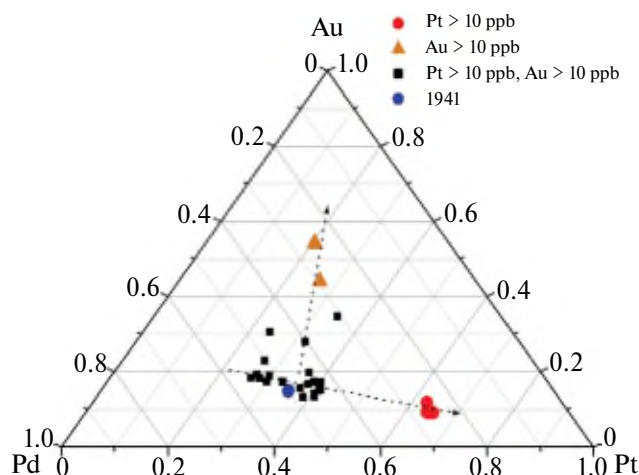


Рис. 10. Соотношение БМ в магмах вулкана Толбачик (Kutyrev et al., 2021). Отмечены крайние составы, обогащенные золотом и платиной, а также состав лав извержения 1941 г.

Как и состав сульфидов микровключений, составы магмы делятся на три группы: наиболее обогащенные платиной, отвечающие продувке восстановленным флюидом, наиболее обогащенная золотом (окисленный флюид) и промежуточная с малоизмененными содержаниями. Для обогащения платиной или золотом на 10 ppb достаточно попадания 0.1 мас. % флюида с концентрацией 10 ppm БМ, что представляется вполне реалистичным. В условиях большого потока флюида субдукционного происхождения преобладают окисленные флюиды. Вынос золота окисленным флюидом из мафических магматических пород нижней коры отмечен в (Cameron et al., 1993). Растворение флюидом золота и его перекристаллизация при высокой летучести кислорода в фумаролах вулкана Толбачик в приповерхностных условиях описаны в (Chaplygin et al., 2015). В связи с этим большая часть кумулатов, проработанная окисленным флюидом, будет терять золото и может служить источником металла для месторождений на более высоких уровнях. Исключения могут составлять интрузии вне основных путей миграции флюидов. В них могут возникнуть условия для формирования среды с низкой летучестью кислорода, благоприятной для формирования месторождений ЭПГ малосульфидного типа.

На возможное присутствие восстановленного флюида в магматической системе вулкана Толбачик указывают данные (Добрецова и др., 2017). Эти авторы при хроматографическом анализе валового состава флюида, извлеченного из базальтов и лапилей плагиоклаза вулкана Толбачик, обнаружили аномально высокое содержание восстановленных газов CO и CH₄ (мольное отношение CO/CH₄ = 10 ± 5). Мольное отношение $r_{CO} = CO/(CO_2 + CO)$ в газе, извлеченном из лапилей,

достигает значения 0.5 при минимальном ~0.1. Самая высокая величина r_{CO} отвечает буферу CCO (C-CO-CO₂) при 1150°C и 100 МПа, что может отражать рост кристаллов плагиоклаза при близкповерхностной дегазации магмы в восстановительных условиях. Однако методика извлечения газа не позволяет определить форму его нахождения в породе и плагиоклазе: в расплавных или флюидных включениях или в дефектах, поэтому количественная интерпретация данных невозможна без дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

1) Проведено теоретическое моделирование реакции базальтового окисленного расплава $fO_2 = NNO+1$, содержащего 1500–3500 ppm серы и восстановленного маловодного флюида. Показано, что при мольной доле CO, равной 0.25, достаточно около 1–2 мас. % флюида для начала отделения сульфидного расплава.

2) Теоретический анализ показал, что растворение SO₂, являющегося единственной формой серы во флюиде при $fO_2 = NNO \geq 1.5$ и высоком давлении ($P = 500$ МПа, $T = 1200^\circ\text{C}$), в окисленном базальтовом расплаве также вызывает восстановление серы и железа. В результате этого при растворении примерно 2000–3000 ppm серы начинается отделение сульфидного расплава.

3) Дегазация серосодержащих соединений при декомпрессии магмы может вызвать как окисление расплава при высокой начальной летучести кислорода, так и восстановление при начальной степени окисления меньше NNO (в рассмотренном примере с $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P_0 = 500$ МПа). В промежуточном интервале начальной степени окисления (в рассмотренном примере при $NNO+0.1 < fO_2 < NNO+0.6$) сначала происходит окисление, а затем при низком давлении восстановление расплава.

4) Проанализированные процессы могут объяснить формирование включений сульфидов в оливинах вулкана Толбачик (Zelenski et al., 2017). Приблизительные оценки свидетельствуют о том, что незначительные количества сульфидов, образующиеся при реакции с флюидом, приобретают содержания Pt, Pd, Au, отвечающие переходу в сульфидный расплав всех благородных металлов из объема расплава, прореагировавшего с флюидом. Более высокие содержания БМ могут быть принесены рудным флюидом. При малом реальном отношении массы прореагировавшего флюида и расплава восстановление носит локальный характер и при дальнейшем уравнивании сульфидная фаза, не захваченная оливином, окисляется. Эффект флюидного переноса сохраняется в аномально высоких содержаниях БМ в магме.

5) Формирование составов сульфидов и расплавов, аномально обогащенных золотом, можно связать с реакцией с окисленным флюидом, а составов, аномально обогащенных платиной, с восстановленным флюидом. Источником флюида для вулкана Толбачик (и др. вулканов КГВ) служит флюидно-магматическая система в ультрабазит-базитовых кумулатах.

Благодарности. Автор выражает благодарность М. Зеленскому за критические замечания и обсуждение ранней версии работы. Рецензия А.А. Арискина привлекла внимание к анализу результатов современных исследований редокс-равновесий серы в расплаве, что привело к существенной корректировке модели и петрологических выводов работы.

Источники финансирования. Исследование было поддержано грантом РНФ № 23-27-00252.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Добрецов Н.Л., Симонов В.А., Котляров А.В., Ступаков С.И. Особенности летучих компонентов в надсубдукционных базальтовых расплавах вулкана Толбачик (Камчатка) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 8. С. 1093–1115
- Нурмухамедов А.Г., Недядько В.В., Ракитов В.А., Липатев М.С. Границы литосферы на Камчатке по данным метода обменных волн землетрясений // Вест. КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле. 2016. Вып. 29. № 1. С. 35–52.
- Симакин А.Г., Девятова В.Н., Шапошникова О.Ю., Тютюник О.А. Растворимость Pt и Pd в двухфазном маловодном флюиде состава NaCl-CO₂-(H₂O) при низкой fO_2 и высокой fCl_2 ($T = 950^\circ\text{C}$ и $P = 200$ МПа). Добрецовские чтения: Наука из первых рук. Материалы Второй Всероссийской научной конференции, посвященной памяти академика РАН Н.Л. Добрецова (18–26 июля 2024 г. Новосибирск–Горный Алтай, Россия). 2024. С. 226–229. doi:10.53954/9785605099628
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 107. P. 27–40.
- Barnes S.J., Liu W. Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modelling // Ore Geol. Rev. 2012. V. 44. P. 49–58.
- Barnes S.J., Godel B., Gurer D. et al. Sulfide-olivine Fe-Ni exchange and the origin of anomalously Ni rich magmatic sulfides // Econom. Geol. 2013. V. 108. P. 1971–1982.
- Benard A., Nebel O., Ionov D.A. et al. Primary silica-rich picrite and high-Ca boninite melt inclusions in pyroxenite veins from the Kamchatka sub-arc mantle // J. Petrol. 2016. V. 57. No 10. P. 1955–1982.
- Berkesi M., Guzmics T., Szabo C. et al. The role of CO₂ rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths // Earth Planet. Sci. Lett. 2012. V. 331–332. P. 8–20.
- Borisov A., Behrens H., Holtz F. Ferric/ferrous ratio in silicate melts: A new model for 1 atm data with special emphasis on the effects of melt composition // Contrib. Mineral. Petrol. 2018. V. 173. P. 98.
- Boudreau A.E., Mathez E.A., McCallum I.S. Halogen geochemistry of the Stillwater and Bushveld Complexes: Evidence for transport of the platinum-group elements by Cl-rich fluids // J. Petrol. 1986. V. 27. No 4. P. 967–986.
https://doi.org/10.1093/petrology/27.4.967
- Boulling J., Wood B.J. Sulfur oxidation state and solubility in silicate melts // Contrib. Mineral. Petrol. 2023. V. 178. P. 56.
https://doi.org/10.1007/s00410-023-02033-9
- Cameron E.M., Cogulu E.H., Stirling J. Mobilization of gold in the deep crust: Evidence from mafic intrusions in the Bamble belt, Norway // Lithos. 1993. V. 30. P. 151–166.
- Chaplygin I., Yudovskaya M., Vergasova L., Mokhov A. Native gold from volcanic gases at Tolbachik 1975–76 and 2012–13 Fissure Eruptions, Kamchatka // J. Volcanol. Geothermal Res. 2015. V. 307. P. 200–209.
https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.08.018.
- Churakov S.V., Gottschalk M. Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: II. Fluid mixtures // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. No 13. P. 2415–2425.
https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01348-0
- Dallai L., Cioni R., Boschi C., D’Orlando C. Carbonate-derived CO₂ purging magma at depth: Influence on the eruptive activity of Somma-Vesuvius, Italy // Earth Planet. Sci. Lett. 2011. V. 310. No 1–2. P. 84–95.
https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.07.013
- Ding S., Plank T., Wallace P.J., Rasmussen D.J. Sulfur_X: A model of sulfur degassing during magma ascent // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2023. V. 24. e2022GC010552.
https://doi.org/10.1029/2022GC010552
- Frost B.R. On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite // J. Petrol. 1985. V. 26. Iss. 1. P. 31–63.
https://doi.org/10.1093/petrology/26.1.31
- Frost B.R. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance // Rev. Mineral. Geochem. 1991. V. 25. No 1. P. 1–9.

- Gerrits A.R., Inglis E.C., Dragovic B. et al.* Release of oxidizing fluids in subduction zones recorded by iron isotope zonation in garnet // *Nat. Geosci.* 2019. V. 12. P. 1029–1033.
<https://doi.org/10.1038/s41561-019-0471-y>
- Iacono-Marziano G., Le Vaillant M., Godel B.M. et al.* The critical role of magma degassing in sulphide melt mobility and metal enrichment // *Nature Communications.* 2022. V. 13. P. 2359.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-30107-y>
- Jayasuriya K.D., O'Neill H.St.C., Berry A.J., Campbell S.J.* A messbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts // *Amer. Mineral.* 2004. V. 89. P. 1597–1609.
- Jugo P.J., Wilke M., Botcharnikov R.E.* Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. P. 5926–5938.
- Kamenetsky V.S., Zelenski M., Gurenko A. et al.* Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt // *Chemical Geol.* 2017. V. 471. P. 92–110.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.019>
- Kiryukhin A., Chernykh E., Polyakov A., Solomatin A.* Magma fracking beneath active volcanoes based on seismic data and hydrothermal activity observations // *Geosci.* 2020. V. 10. No 2. P. 52.
<https://doi.org/10.3390/geosciences10020052>
- Koulakov I., Gordeev E.I., Dobretsov N.L. et al.* Rapid changes in magma storage beneath the Klyuchevskoy group of volcanoes inferred from time-dependent seismic tomography // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2013. V. 263. P. 75–91.
- Kutyrev A., Zelenski M., Nekrylov N. et al.* Noble metals in arc basaltic magmas worldwide: A case study of modern and pre-historic lavas of the Tolbachik Volcano, Kamchatka // *Front. Earth Sci.* 2021. V. 9. 791465.
<https://doi.org/10.3389/feart.2021.791465>
- Masotta M., Keppler H.* Anhydrite solubility in differentiated arc magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 158. P. 79–102.
- Metrich N., Clocchiatti R.* Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. Iss. 21. P. 4151–4160.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00229-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00229-3)
- Mironov N.L., Portnyagin M.V.* Coupling of redox conditions of mantle melting and copper and sulfur contents in primary magmas of the Tolbachinsky Dol (Kamchatka) and Juan de Fuca Ridge (Pacific Ocean) // *Petrology.* 2018. V. 26. No 2. P. 145–160.
- Moussallam Y., Edmonds M., Scaillet B. et al.* The impact of degassing on the oxidation state of basaltic magmas: A case study of Kilauea volcano // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 450. P. 317–325.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.031>
- Nash W.M., Smythe D.J., Wood B.J.* Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2019. V. 507.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.12.006>
- Phillips G.N., Powell R.* Formation of gold deposits: A metamorphic devolatilization model // *J. Metamorph. Geol.* 2010. V. 28. No 6.
<https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00887.x>
- Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Bychkov A.Y.* Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 76. P. 165–218.
- Ponomareva V., Melekestsev I., Braitseva O. et al.* Late pleistocene-holocene volcanism on the Kamchatka Peninsula, Northwest Pacific Region // *Geophysical Monograph Series.* 2007. V. 172. P. 165–198.
<https://doi.org/10.1029/172GM15>
- Prokofiev V.Y., Banks D.A., Lobanov K.V. et al.* Exceptional concentrations of gold nanoparticles in 1.7 Ga fluid inclusions from the Kola Superdeep Borehole, Northwest Russia // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. 1108.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-58020-8>
- Pu X., Lange R.A., Moore G.M.* Evidence of degassing-induced oxidation of relatively oxidized K-rich magmas caused by degassing of dissolved SO_4^{2-} (S^{6+}) component in the melt to SO_2 (S^{4+}) in the gas phase // *Amer. Geophys. Union, Fall Meet.* 2016. Abstract V31C-3109.
- Putirka K.* Thermometers and Barometers for Volcanic Systems // Eds. K. Putirka, F. Tepley. *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes.* *Rev. Mineral. Geochem. Mineral. Soc. Amer.* 2008. V. 69. P. 61–120.
- Righter K., Campbell A.J., Humayun M., Hervig R.L.* Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. Iss. 4. P. 867–880.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.005>
- Ruefer A.C., Befus K.S., Thompson J.O., Andrews B.J.* Implications of multiple disequilibrium textures in quartz-hosted embayments // *Front. Earth Sci.* 2021. V. 9. 742895.
<https://doi.org/10.3389/feart.2021.742895>
- Shan J., Ye C., Chen S. et al.* Short-range ordered iridium single atoms integrated into cobalt oxide spinel structure for highly efficient electrocatalytic water oxidation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2021. V. 143. No 13. P. 5201–5211.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c01525>
- Shi P., Saxena S.K.* Thermodynamic modeling of the C-H-O-S fluid system // *Amer. Mineral.* 1992. V. 77. No 9–10. P. 1038–1049.

- Simakin A.G., Shaposhnikova O.Y.* Low crustal fluid reservoirs in ultramafic cumulates of Kamchatka // *Petrology*. 2023. V. 31. P. 705–717. <https://doi.org/10.1134/S0869591123060036>
- Simakin A., Salova T., Devyatova V., Zelensky M.* Reduced carbonic fluid and possible nature of high-K magmas of Tolbachik // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2015. V. 307. P. 210–221.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Isaenko S.I.* Dry CO₂-CO fluid as an important potential deep Earth solvent // *Geofluids*. 2016. V. 16. P. 1043–1057.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I. et al.* Gold solubility in reduced carbon-bearing // *Fluid Geochem. Int.* 2019. V. 57. No 4. P. 400–406.
- Simakin A., Salova T., Borisova A.Y. et al.* Experimental study of Pt solubility in the CO-CO₂ fluid at low *f*O₂ and subsolidus conditions of the ultramafic-mafic intrusions // *Minerals*. 2021a. V. 11. No 2. <https://doi.org/10.3390/min11020225>
- Simakin A.G., Salova T.P., Shaposhnikova O.Y. et al.* Experimental study of interaction of carbonic fluid with cumulus minerals of ultrabasic intrusions at 950°C and 200 MPa // *Petrology*. 2021b. V. 29. P. 371–385. <https://doi.org/10.1134/S0869591121040068>
- Simakin A.G., Devyatova V.N., Shiryayev A.A.* Theoretical and experimental modeling of local scale CO₂ flushing of hydrous rhyolitic magma // *Russian J. Earth Sci.* 2023. V. 23. ES6007, EDN: CTVIQU, <https://doi.org/10.2205/2023es000871>
- Simakin A.G., Shaposhnikova O.Yu., Isaenko S.I. et al.* Raman spectroscopic data of the quenching phases of a Pt solution in a low water reduced carbonic fluid at *P* = 200 MPa and *T* = 950–1000°C // *Petrology*. 2024a. V. 32. No 5. P. 688–699.
- Simakin A.G., Shaposhnikova O.Y., Devyatova V.N. et al.* Estimation of chlorine fugacity in low-H₂O fluid of the C-O-(H)-NaCl system in the cumulus of ultramafic-mafic intrusions // *Dokl. Earth Sci.* 2024b. V. 515. P. 423–429. <https://doi.org/10.1134/S1028334X23603292>
- Sullivan N.A., Zajacz Z., Brennan J.M. et al.* The solubility of gold and palladium in magmatic brines: Implications for PGE enrichment in mafic-ultramafic and porphyry environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2022a. V. 316. P. 230–252. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.010>
- Sullivan N.A., Zajacz Z., Brennan J.M., Tsay A.* The solubility of platinum in magmatic brines: Insights into the mobility of PGE in ore-forming environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2022b. V. 316. P. 253–272. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.014>
- White S.M., Crisp J.A., Spera F.J.* Long-term volumetric eruption rates and magma budgets // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2006. V. 7. Q03010. <https://doi.org/10.1029/2005GC001002>
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Mavrogenes J.A. et al.* Platinum-group elements and gold in sulfide melts from modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka) // *Lithos*. 2017. V. 290–291. P. 172–188.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Mavrogenes J.A. et al.* Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part I. Occurrence and compositions of sulfide melts // *Chemical Geol.* 2018. V. 478. P. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.013>
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Nekrylov N., Kontonikas-Charos A.* High sulfur in primitive arc magmas, its origin and implications // *Minerals*. 2021. V. 12. No 1. P. 37. <https://doi.org/10.3390/min12010037>
- Zhong S.-S., Zhao Y.-Y.S., Lin H. et al.* High-temperature oxidation of magnesium- and iron-rich olivine under a CO₂ atmosphere: Implications for Venus // *Remote Sens.* 2023. V. 15. 1959. <https://doi.org/10.3390/rs15081959>

On the Connection between Sulfide Inclusions in Olivine from Tolbachik Volcano and Fluids from Mafic Cumulates beneath the Klyuchevskoy Group Volcanoes

A. G. Simakin

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow district, Russia

The high activity of the Klyuchevskaya group of volcanoes in the Holocene suggests the accumulation of large volumes of solidified magmas with a low melt content (cumulates) and ultramafic-mafic intrusions in the earth's crust beneath it. In combination with the high fluid flux characteristic of the zone of rapid subduction of an ancient oceanic plate, this creates conditions for the formation of a fluid-magmatic ore-forming system. Sulfide inclusions in olivine, found in the eruption products of the Tolbachik volcano, may provide information about the composition of the fluid of such ore-forming systems. The interaction of a low-water reduced fluid with an oxidized (NNO+1.3) basaltic melt with a dissolved sulfur content of 2000–3000 ppm was theoretically modeled. It is shown that at a local fluid content of about 1–2 wt.%, sulfur in the melt is reduced and a sulfide melt is formed. The reduction of sulfur in the melt can also be caused by the dissolution of SO₂, which is the main form of sulfur in the fluid with oxygen fugacity fO_2 NNO+1.5. The reducing effect is explained by the higher degree of oxidation of sulfate sulfur in the melt (S⁶⁺) than the degree of oxidation of SO₂ sulfur in the fluid (S⁴⁺). According to the modeling results, sulfide melt appears when 2000–3000 ppm sulfur is dissolved in the melt in the form of SO₂. When interacting with a barren fluid with a low content of precious metals (PM), droplets of sulfides with a low PM content are formed, corresponding to the background composition of the magma. According to experimental data, in the reduced low-water fluid, the solubility of Pt and Pd in the form of carbonyls is high with low solubility of Au, whereas at high oxygen fugacity (NNO+1÷1.5) the solubility of gold is very high. When magma interacts with ore-forming fluids containing the first tens of ppm of precious metals, a sulfide melt is formed, enriched in Au (oxidized fluid) or Pt (reduced fluid). The liquidus temperature of olivine increases due to local dehydration of the magmatic melt when interacting with a low-water fluid (or oxidized brine), which leads to rapid growth of olivine at high undercooling. The localization of phase transitions at the boundary of fluid bubbles facilitates the capture of sulfide droplets by growing olivine crystals. The rare occurrence of sulfide droplet inclusions in olivine from Tolbachik volcano may be due to rapid dissipation of magma-fluid interaction effects at low average content of injected fluid, resulting in the sulfide phase dissolving in the magma.

Keywords: sulfur, fluid, magma, cumulate, PGE, Au, Tolbachik volcano

УДК 550.89:549.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНАКИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ОБРАЗОВАНИЯ Ве-МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2025 г. Н. И. Сук¹, *, Б. Б. Дамдинов², А. Р. Котельников¹, **, Л. Б. Дамдинова³,
В. Б. Хубанов⁴, Н. С. Бортников⁵

¹Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия

²Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов,
Москва, Россия

³Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия

⁴Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, Россия

⁵Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*e-mail: sukni@iem.ac.ru;

**e-mail: kotelnik1950@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.01.2025 г.

После доработки 02.02.2025 г.

Принята к публикации 07.02.2025 г.

Растворимость фенакита (Be_2SiO_4) в гранитных расплавах экспериментально изучена при температурах 1000 и 1100°C и давлениях 1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O . Исходным материалом служили стекла гранитного состава с коэффициентом апаитности 1–2.5 и природный фенакит. Установлено, что растворимость фенакита возрастает с увеличением апаитности ($\text{Na} + \text{K}$)/Al расплава, причем в водосодержащих расплавах растворимость BeO выше, чем в сухих. Растворимость фенакита также увеличивается с давлением. Полученные экспериментальные данные обобщены с предыдущими данными в виде уравнения, описывающего растворимость BeO в щелочно-гранитных расплавах, сосуществующих с кристаллическими фазами Ве, в зависимости от коэффициента апаитности, температуры и давления. Результаты экспериментов и их обобщения свидетельствуют в пользу модели концентрирования Ве в щелочных водосодержащих расплавах – продуктах дифференциации гранитных магм.

Ключевые слова: фенакит, бериллий, алюмосиликатный расплав, эксперимент

DOI: 10.31857/S0869590325030059 **EDN:** TTJBUR

ВВЕДЕНИЕ

Бериллий – это типичный редкий элемент, относящийся к числу элементов-примесей. Кларк Ве варьирует от 3 ppm для верхней коры до 60–100 ppm для примитивной мантии (Grew, 2002). Несмотря на общую низкую распространенность, насчитывается около 30 видов собственных минералов Ве. Содержание Ве растет с увеличением кремнекислотности магматических пород. Его максимальные кларки установлены в гранитах, где среднее содержание в некоторых массивах достигает 130–160 ppm, хотя в большинстве случаев варьирует в пределах 3–28 ppm (London, Evensen, 2002). В щелочных породах среднее содержание Ве соответствует таковому в гранитах.

В магматических процессах Ве как некогерентный элемент концентрируется преимущественно в остаточных пегматитовых расплавах, а при наличии фтора активно перераспределяется в гидротермальные флюиды. Поэтому наиболее распространены два главных генетических типа месторождений Ве: пегматитовые и гидротермальные (Куприянова, Шпанов, 2011). В рудах промышленных месторождений среднее содержание Ве варьирует от 700 до 7200 ppm (0.2–2 мас. % BeO). Среди гидротермальных месторождений главными по запасам являются месторождения, связанные с берtrandит-флюорит-фенакитовыми (Ермаковское, Россия), берtrandит-аргиллизитовыми (Спер-Маунтин, США), берилл-слюдяными (Малышевское, Россия) и редкометально-флюоритовыми

(Вознесенское, Россия) метасоматитами (Генетические типы ..., 1975; Куприянова, Шпанов, 2011; Лыхин, Ярмолюк, 2015; Barton, Young, 2002). Большинство гидротермальных бериллиевых месторождений ассоциируют с относительно небольшими телами гранитов и сиенитов (Куприянова, Шпанов, 2011). Например, одно из крупнейших в мире Ермаковское F-Be месторождение в Западном Забайкалье генетически связано с небольшим по площади штоком щелочных гранитов, хотя Ф.Г. Рейф (2008) полагает, что этот массив является выступом более крупного нескрытого интрузива.

Поскольку все месторождения бериллия генетически связаны с гранитоидным магматизмом, то концентрирование этого элемента обусловлено, в первую очередь, процессами, происходящими в ходе зарождения и дифференциации материнских алюмосиликатных расплавов. Однако сведения о растворимости бериллия в расплавах очень скудные. Известны лишь единичные экспериментальные исследования поведения бериллия в магматических и гидротермальных процессах (Беус, Диков, 1967; Evensen et al., 1999; London et al., 1988; Wood, 1992). Наиболее полные экспериментальные результаты по растворимости Be в водосодержащих алюмосиликатных расплавах приведены в работе Дж. Эвенсена и др. (Evensen et al., 1999), где исследовалась растворимость берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и фенакита (Be_2SiO_4) в расплавах в температурном интервале 650–850°C при 2 кбар. Авторы выявили, что она возрастает с повышением температуры, а также была установлена зависимость растворимости Be от индекса $\text{ASI} = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ расплава. Однако эксперименты (Evensen et al., 1999) проводились в расплавах с коэффициентом агпаитности $K_{\text{агр}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al} < 1$. Влияние щелочности на растворимость фенакита (Be_2SiO_4) в алюмосиликатных расплавах было исследовано Б.Б. Дамдиновым и др. (2021) при 1000°C и 1 кбар. Эксперименты при более высоких давлениях и температурах не проводились.

Экспериментальные работы ставят вопрос о возможности накопления высоких концентраций Be для формирования крупных месторождений в связи с небольшими интрузивами. Известно, что в гидротермальном процессе Be концентрируется преимущественно в составе фторидных и фтор-карбонатных комплексов (Wood, 1992). Факторы, контролирующие поведение этого элемента в магматическом процессе, до сих пор достоверно не установлены. Поскольку практически все гидротермальные месторождения Be ассоциируют с породами повышенной щелочности, то одним из факторов, влияющих на растворимость этого элемента в силикатных расплавах, наряду с температурой и давлением, является щелочность и кислотность расплавов. Необходимость изучения влияния указанных факторов на поведение Be

в магматическом процессе послужила основанием для расширения условий экспериментальных исследований растворимости фенакита (Be_2SiO_4) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при разных температурах и давлениях, результаты которых представлены в настоящей статье.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для изучения зависимости растворимости фенакита в алюмосиликатных расплавах разной щелочности от P – T параметров была проведена серия экспериментов при температурах 1000 и 1100°C и давлениях 1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O (Сук и др., 2024; Suk et al., 2024). Эксперименты проводились на установке высокого давления с внутренним нагревом. Исходным материалом служил гранит месторождения Орловка, Забайкалье (скв. 42), следующего состава (мас. %): SiO_2 – 72.10; TiO_2 – 0.01; Al_2O_3 – 16.14; Fe_2O_3 – 0.68; MnO – 0.09; CaO – 0.30; MgO – 0.01; Na_2O – 5.17; K_2O – 4.28; P_2O_5 – 0.02; F – 0.32; H_2O – 0.18. Из порошка гранита приготавливали смеси различной агпаитности (1–2.5) посредством добавления в него соответствующих количеств K_2CO_3 и Na_2CO_3 . Смеси плавил в платиновых тиглях при 1250°C в печи КО-14 в течение 12 ч и закачивали в стекла различной щелочности. Для экспериментов по растворению использовали зерна природного фенакита размером 0.5–1 мм из Ермаковского F-Be месторождения. Опыты проводились в заваренных платиновых ампулах диаметром 3 мм, куда помещалась навеска (гранитное стекло + фенакит) и при необходимости добавлялась вода. Продолжительность экспериментов составляла 5 суток. Условия проведения опытов представлены в табл. 1.

Составы образцов, полученных в результате экспериментов, определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенный энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд) в ИЭМ РАН. Использовалась программа качественного и количественного анализа INCA Energy 450. Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. Точность определения при использовании энергодисперсионного спектрометра составляет 0.2 мас. % элемента.

Определение содержания Be и микроэлементный анализ выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с приставкой лазерной абляции (LA-ICP-MS) на масс-спектрометре высокого разрешения Element XR

Таблица 1. Условия опытов по изучению растворимости фенакита в модельных гранитных расплавах

Номер опыта	Навеска	T , °C	P , кбар	H ₂ O, мкл	$K_{\text{агр.}}^{3)}$ исх.
7286	70 мг гранит ¹⁾ + 14 мг фенакит ²⁾	1000	1	7	1
7287	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	7	1.2
7288	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	7	1.5
7289	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	—	1
7290	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	—	1.2
7291	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	—	1.5
Ве-1	60 мг гранит + 11.5 мг фенакит	1100	1	—	1
Ве-2	60 мг гранит + 11.5 мг фенакит	1100	1	—	2
Ве-3	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	1	—	2.5
Ве-4	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	1	6	1
Ве-5	60 мг гранит + 12.5 мг фенакит	1100	1	6	2
Ве-6	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	1	6	2.5
Ве-7	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	—	1
Ве-8	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	—	2
Ве-9	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	—	2.5
Ве-10	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	8	1
Ве-11	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	8	2
Ве-12	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	8	2.5
Ве-13	60 мг гранит + 13 мг фенакит	1000	4	—	0.75
Ве-14	60 мг гранит + 15 мг фенакит	1000	4	—	1.25
Ве-15	60 мг гранит + 20 мг фенакит	1000	4	—	1.5
Ве-16	60 мг гранит + 13 мг фенакит	1000	4	8	0.75
Ве-17	60 мг гранит + 15 мг фенакит	1000	4	8	1.25
Ве-18	60 мг гранит + 20 мг фенакит	1000	4	8	1.5
Ве-19	60 мг гранит + 15 мг фенакит	1100	1	—	1.5
Ве-20	60 мг гранит + 15 мг фенакит	1100	4	—	1.5

Примечание. мкл — микролитры.

¹⁾ модельные стекла гранитного состава;

²⁾ фенакит Be₂SiO₄, фракция 0.5–1 мм;

³⁾ $K_{\text{агр}}$ — исходный коэффициент апаитности — (Na + K)/Al.

(Thermo Fisher Scientific), соединенном с приставкой для лазерного прибора UP-213 с длиной волны излучения 213 нм (New Wave Research) в ЦКП “Гео-спектр” Геологического института им. Н.Л. Добрецово СО РАН (Улан-Удэ). В качестве внешнего стандарта использовался эталон стекла NIST-610, контрольным образцом служил эталон стекла NIST-612. Стратегия анализа представляла собой

измерение внешнего и контрольного стандарта через каждые пять измерений образца.

Расчет проводился с помощью программы Glitter (Griffin et al., 2008) с введением SiO₂ в качестве внутреннего стандарта, определенного методом электронно-зондового микроанализа. Относительные погрешности измерения концентраций составляли: Be менее 10%, Na — менее 15%, Al — менее 7%, K — менее 10%, Ca — менее 8%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Продукты экспериментов. Продуктами всех экспериментов являлось гомогенное стекло с кристаллами фенакита (рис. 1). В экспериментах с расплавами с коэффициентом агпаитности >1.5 вокруг кристаллов фенакита наблюдались каплевидные и червеобразные выделения и мелкие кристаллики

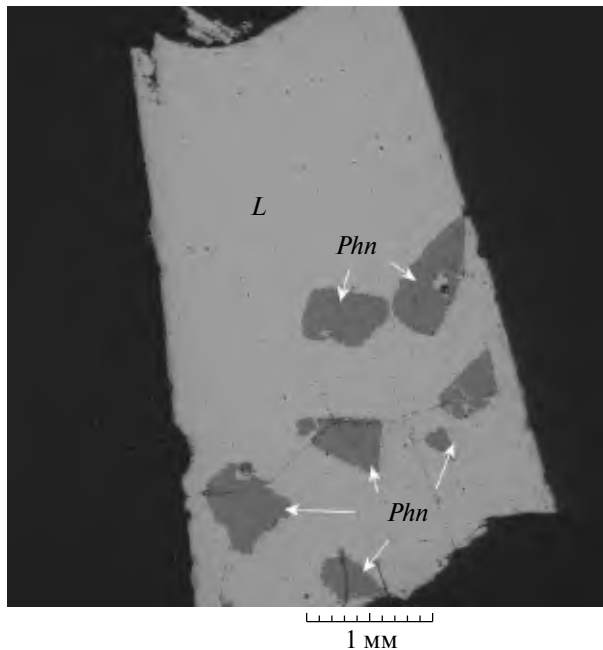


Рис. 1. Алумосиликатное стекло с кристаллами фенакита (темное) после опыта при 1100°C и 1 кбар (обр. Ве-4). *Phn* — фенакит, *L* — расплав.

предположительно ВеО (рис. 2). Рисунок 2б демонстрирует полное разложение кристалла фенакита, указывающее на активный вынос SiO_2 из фенакита, согласно реакции: $\text{Be}_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{BeO} + \text{SiO}_2$ (расплав).

Состав стекла. Состав стекла (табл. 2 и 3) определялся преимущественно вблизи кристаллов. Однако содержание ВеО по всему образцу мало изменялось, что свидетельствует о достижении равновесия в ходе опытов. Коэффициент агпаитности расплавов в присутствии воды немного уменьшается по сравнению с исходным значением, что объяснимо частичным перераспределением К и Na во флюид. Содержание ВеО в стеклах варьирует в зависимости от условий опытов и состава стекол от 0.34–0.67 мас. % в сухих условиях при 1000°C до 7.0–7.32 мас. % в водосодержащих расплавах при 1100°C.

Растворимость фенакита, выражающаяся в концентрации ВеО в стеклах, сильно зависит от состава расплава, увеличиваясь с ростом его агпаитности $K_{\text{agr}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ (рис. 3). При этом растворимость фенакита в расплаве в присутствии водного флюида выше, чем в сухих условиях (рис. 3). Наблюдается также ее увеличение с ростом давления (рис. 3, 4). Так, при $K_{\text{agr}} = 1.5$ в сухой системе при 1000°C содержание ВеО в стекле увеличивается от ~1.30 мас. % при 1 кбар до ~2.32 мас. % при 4 кбар, а при 1100°C — от ~1.25 мас. % при 1 кбар до ~2.52 мас. % при 4 кбар. При постоянном давлении рост температуры заметно не влияет на растворимость фенакита в сухих расплавах с $K_{\text{agr}} < 1.5$ для 1 кбар и < 2 для

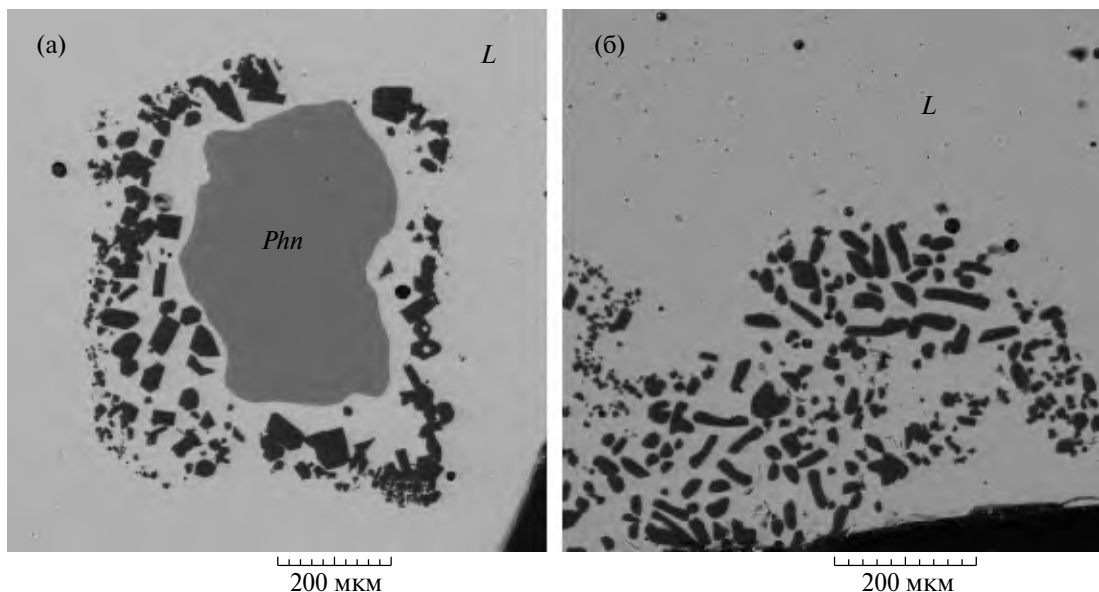


Рис. 2. Каплевидные и червеобразные выделения и мелкие кристаллики предположительно оксида бериллия, образованные вокруг кристаллов фенакита (*Phn*) в щелочных водосодержащих алумосиликатных расплавах. (а) — обр. Ве-18 (1000°C, 4 кбар), (б) — обр. Ве-11 (1100°C, 4 кбар).

Таблица 2. Составы экспериментальных стекол, полученных при 1000°C

Оксиды	$T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар						$T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 4$ кбар					
	В присутствии H_2O			Сухие условия			Сухие условия			В присутствии H_2O		
	7286	7287	7288	7289	7290	7291	Be-13	Be-14	Be-15	Be-16	Be-17	Be-18
SiO_2	68.70	67.74	67.62	71.91	70.64	69.81	73.96	72.68	70.02	72.64	70.85	70.44
Al_2O_3	14.01	13.11	12.31	15.31	14.88	13.23	15.70	12.56	10.36	13.34	11.64	10.35
Na_2O	5.23	5.40	6.16	5.96	6.91	7.72	4.13	5.65	7.04	3.21	3.86	4.28
K_2O	4.81	5.35	6.18	5.23	5.74	6.84	5.42	6.25	7.28	4.42	5.51	6.25
CaO	0.45	1.44	0.40	0.57	0.36	0.62	0.27	0.81	2.03	0.47	1.11	1.06
FeO	0.30	0.19	0.17	0.35	0.42	0.48	0.18	0.28	0.13	0.10	0.12	0.01
BeO	1.50	1.77	2.17	0.67	1.05	1.30	0.34	1.76	3.15	0.82	1.90	2.60
Сумма	95.00	95.00	95.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	95.00	95.00	95.00
$K_{\text{агр}}$	0.98	1.12	1.36	1.01	1.18	1.52	0.81	1.28	1.88	0.75	1.06	1.33

Таблица 3. Составы экспериментальных стекол, полученных при 1100°C

Оксиды	$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар							$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 4$ кбар						
	Сухие условия				В присутствии H_2O			Сухие условия				В присутствии H_2O		
	Be-1	Be-2	Be-3	Be-19	Be-4	Be-5	Be-6	Be-7	Be-8	Be-9	Be-20	Be-10	Be-11	Be-12
SiO_2	75.20	67.85	61.49	70.53	73.29	62.64	57.33	76.56	66.31	60.50	70.94	74.94	62.93	57.88
Al_2O_3	13.12	10.25	10.77	10.96	11.21	10.74	11.11	12.57	10.68	10.60	11.25	9.93	10.82	11.18
Na_2O	4.36	8.30	11.62	8.35	3.62	6.92	9.67	4.00	7.76	11.27	7.42	3.09	5.95	9.27
K_2O	5.31	8.86	9.56	6.97	4.82	8.16	9.13	5.46	9.21	9.78	6.39	4.41	8.25	9.11
CaO	1.02	1.31	0.63	0.63	0.48	0.85	0.41	0.49	0.63	0.81	1.27	0.55	0.76	0.50
FeO	0.24	0.05	0.03	0.11	0.06	0.02	0.02	0.12	0.00	0.09	0.02	0.06	0.13	0.07
BeO	0.75	3.38	5.90	2.45	1.51	5.67	7.32	0.79	5.41	6.95	2.72	2.01	6.15	7.00
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	95.00	95.00	95.00	100.00	100.00	100.00	100.00	95.00	95.00	95.00
$K_{\text{агр}}$	0.99	2.27	2.74	1.94	1.00	1.88	2.32	0.99	2.13	2.75	1.70	0.99	1.73	2.25

4 кбар. В более щелочных расплавах при значениях $K_{\text{агр}} = 1.5\text{--}2$ наблюдается увеличение содержания BeO в расплаве (рис. 4) с ростом температуры, что особенно хорошо проявляется в водосодержащих опытах. С увеличением температуры (при 4 кбар и $K_{\text{агр}} = 1.50$) от 1000 до 1100°C концентрация BeO в расплаве возрастает от ~3 до ~5.5 мас. %.

Полученные данные о зависимости растворимости фенакита от коэффициента агаитности ($K_{\text{агр}}$) в изученном интервале составов хорошо описываются уравнениями полиномов 2-го порядка:

$T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар (водосодержащая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -1.14649 + 3.37594X - 0.68922X^2, n = 3, \quad (1)$$

где $X = K_{\text{агр}}$; n – количество точек;

$T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар (сухая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -5.09294 + 8.67647X - 2.94118X^2, n = 3; \quad (2)$$

$T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 4$ кбар (водосодержащая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -3.01457 + 6.26527X - 1.53669X^2, n = 3; \quad (3)$$

$T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 4$ кбар (сухая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -2.78998 + 4.39757X - 0.65851X^2, n = 3; \quad (4)$$

$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар (водосодержащая система)

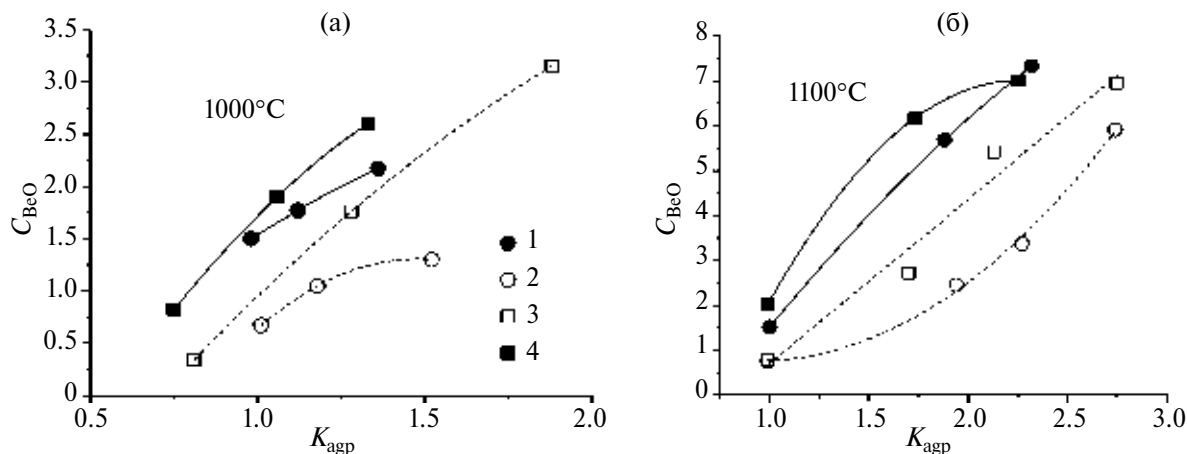


Рис. 3. Зависимость растворимости фенакита в алюмосиликатном расплаве (мас. %): (а) – при 1000°C; (б) – при 1100°C. 1 – в водосодержащей системе, 2 – в сухой системе при 1 кбар; 3 – в сухой системе, 4 – в водосодержащей системе при 4 кбар.

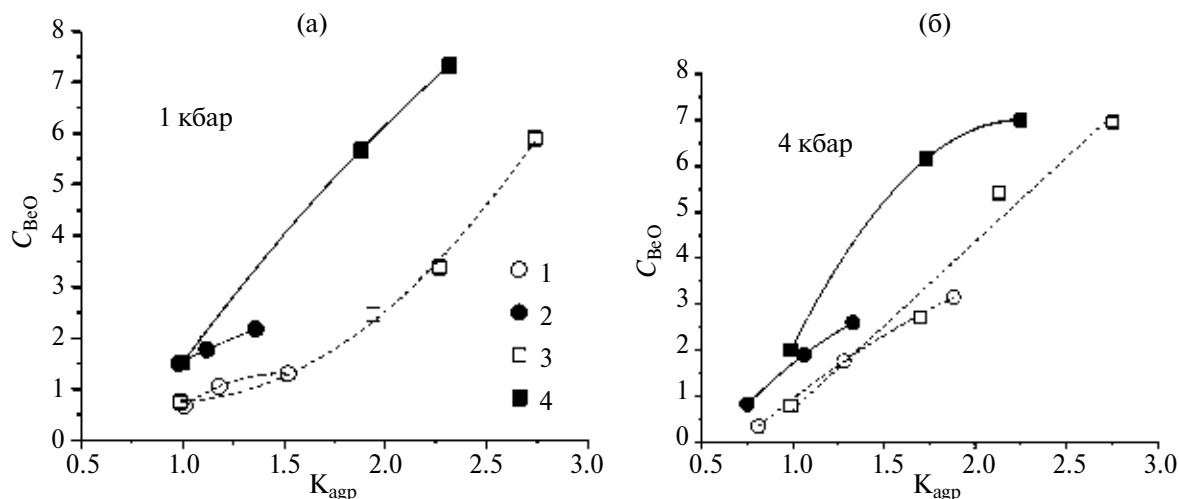


Рис. 4. Зависимость растворимости фенакита в алюмосиликатном расплаве (мас. %): (а) – при 1 кбар; (б) – при 4 кбар. 1 – в сухой системе, 2 – в водосодержащей системе при 1000°C; 3 – в сухой системе, 4 – в водосодержащей системе при 1100°C.

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -4.60915 + 6.8595X - 0.74036X^2, n = 3; \quad (5)$$

$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар (сухая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = 2.17044 - 2.98373X + 1.57845X^2, n = 4, S_x = 0.12, \quad (6)$$

где S_x – среднеквадратическое отклонение;

$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 4$ кбар (водосодержащая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -8.91139 + 14.14312X - 3.14284X^2, n = 3; \quad (7)$$

$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 4$ кбар (сухая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -2.9545 + 3.6596X - 0.000947X^2, n = 4, S_x = 0.47. \quad (8)$$

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость бериллия в силикатных расплавах

Новые данные при температурах 1000 и 1100°C и давлениях 1 и 4 кбар показали, что растворимость фенакита в расплавах гранитного состава увеличивается с ростом их щелочности (коэффициента агпаитности), температуры и давления. Также установлено, что содержание BeO в стекле в присутствии водного флюида выше, чем в сухих условиях. Так, в водосодержащих расплавах при 1100°C содержание BeO составляет ~7 мас. % при $K_{\text{агп}} \sim 2.3$, а в сухих условиях ~5.4 мас. % при $K_{\text{агп}} \sim 2.1$ (табл. 3). Эти значения намного выше среднего содержания бериллия (~1.5 мас. % BeO)

в самом богатом Ермаковском фтор-бериллиевом гидротермальном месторождении.

Согласно исследованиям (Wood, 1992; Barton, Young, 2002), Be в гидротермальных условиях мигрирует преимущественно в составе фторсодержащих комплексных соединений. Однако экспериментальные исследования в системе вода–гранитный расплав (London et al., 1988) показали, что Be имеет большее сродство к расплаву, чем к флюидной фазе: коэффициент распределения Be составляет $K_D = 0.81$. Однако в данном случае в экспериментах использовалась чистая вода, а не водно-солевой флюид, который, как правило, характерен для природных систем месторождений бериллия. Прямые определения концентрации Be во включениях магматических флюидов немногочисленны. Например, они получены методом AES-LM в ГИН СО РАН (Ишков, Рейф, 1990; Рейф, Ишков, 1999; Reyf, 1997, 2004). В магматических флюидах Ермаковской гранитной интрузии измеренные концентрации Be (C_{Be}) составляют 0.04–1.8 г/кг раствора, в среднем – 0.28 г/кг (0.028 мас. %). Близкие значения C_{Be} (0.06 до 2.5 г/кг или 0.006–0.025 мас. %) установлены во флюидах, связанных с бериллсодержащими миароловыми пегматитами Памира (Прокофьев и др., 2003), тогда как C_{Be} во включениях магматического рассола Марикиканской вольфрамоносной интрузии, по неопубликованным данным Ф.Г. Рейфа, оказалась ниже 0.005 г/кг (~0.0005 мас. %).

Экспериментальные и расчетные данные по (Wood, 1992) показали, что в составе гидротермальных флюидов Be переносится преимущественно в виде фторидных и фтор-карбонатных комплексов, а его растворимость во фторсодержащих флюидах на несколько порядков выше, чем в системах с другими солевыми компонентами. Эксперименты Дж. Эвенсена и др. (Evensen et al., 1999) также демонстрируют, что содержание Be в расплаве возрастает во фторсодержащих системах. Очевидно, что добавка F в гранитный расплав при параметрах наших экспериментов, скорее всего, позволила бы получить еще большую концентрацию BeO в расплавах.

Обобщение наших экспериментальных данных и данных (Evensen et al., 1999) позволило вывести зависимость растворимости BeO в водосодержащих гранитных расплавах от температуры, давления и щелочности (коэффициента агаптитности) в “насыщенных” (по Be в присутствии кристаллов фенакита) условиях:

$$\lg(\text{BeO, мас. \%}) = a_1 + b_1 \times K_{\text{agp}} + c_1 \times (K_{\text{agp}})^2 + (a_2 + b_2 \times K_{\text{agp}} + c_2 \times (K_{\text{agp}})^2) \times P, \quad (9)$$

где:

$$a_1 = -21.336 + 58.729 \times (1000/T) - 41.519 \times (1000/T)^2; \\ b_1 = 27.791 - 72.294 \times (1000/T) + 54.475 \times (1000/T)^2;$$

$$c_1 = -10.170 + 27.266 \times (1000/T) - 18.537 \times (1000/T)^2; \\ a_2 = 5.198 - 11.5097 \times (1000/T) + 5.89331 \times (1000/T)^2; \\ b_2 = -3.276 + 7.441 \times (1000/T) - 3.734 \times (1000/T)^2; \\ c_2 = 0.008568 - 0.09862 \times (1000/T)^2;$$

T – температура, К; P – давление, кбар; $K_{\text{agp}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ – коэффициент агаптитности.

Уравнение получено на основании 49 точек (опытов), в том числе 23 из работы (Evensen et al., 1999), в температурном интервале 700–1100°C, интервале давлений 1–4 кбар и $K_{\text{agp}} = 0.7$ –2.3. Среднеквадратичное отклонение равно 0.1, коэффициент вариации 12%, погрешность (E_x) = 0.03. Область определения: по интервалу температур 600–1100°C, интервалу давлений 1–4 кбар, по коэффициенту агаптитности (при 600–850°C) от 0.6 до 1.3; при 900–1100°C от 0.7 до 2.2.

Рисунок 5 демонстрирует хорошую сходимость экспериментальных результатов и расчетных данных по уравнению (9). Таким образом, это уравнение можно использовать для оценки концентрации BeO в водосодержащих насыщенных по Be гранитных расплавах в указанном интервале температур, давлений и составов расплава.

Полученные результаты согласуются с данными о более высокой продуктивности на Be более водонасыщенных гранитоидов (Рейф, 2008).

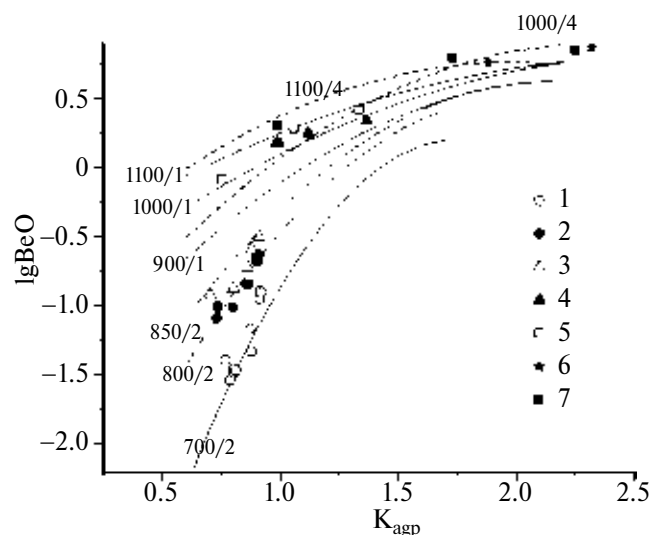


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных результатов и расчетных данных по растворимости фенакита в алюмосиликатных расплавах. Данные (Evensen et al., 1999):

1 – при 700°C и 2 кбар, 2 – при 800°C и 2 кбар, 3 – при 850°C и 2 кбар; наши данные: 4 – при 1000°C и 1 кбар, 5 – при 1000°C и 4 кбар, 6 – при 1100°C и 1 кбар, 7 – при 1100°C и 4 кбар. Сплошные линии – кривые для давления 1 и 2 кбар, рассчитанные по уравнению (9); пунктирные кривые – для давления 4 кбар. Числитель – температура в °C, знаменатель – давление в кбар.

Выявленная зависимость растворимости Ве от щелочности расплава позволяет считать, что щелочные граниты наиболее продуктивны на бериллиевое оруденение. Причем уровни концентрации Ве в щелочных алюмосиликатных расплавах могут достигать значений, превышающих содержание Ве в богатых рудах гидротермальных месторождений.

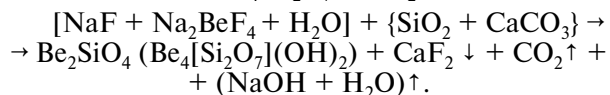
Нами показана прямая зависимость растворимости Ве от температуры, но меньшая зависимость от давления. Тем не менее при более высоких давлениях растворимость Ве немного повышается. Следовательно, при остывании и кристаллизации расплава растворенный Ве будет высвобождаться, перераспределяясь во флюидную фазу.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности значительного концентрирования Ве в остаточных щелочных водосодержащих расплавах. Учитывая, что наличие фтора может повышать растворимость Ве, то абсолютные значения концентраций этого элемента в расплавах будут намного превышать содержание бериллия в богатых рудах. Следовательно, сравнительно небольшие по объему магматические тела щелочно-гранитоидного состава могут продуцировать крупные месторождения Ве, формирование которых уже будет контролироваться структурно-литологическими и другими факторами. Обогащенные бериллием водосодержащие щелочно-гранитоидные расплавы, возможно, образуются при явлениях гетерогенизации во флюидно-магматических системах, связанных с декомпрессией при эволюции гранитных расплавов (Котельников и др., 2019; Шаповалов и др., 2019).

Приложение экспериментальных данных к генезису Ермаковского месторождения

Полученные экспериментальные данные, которые выявили зависимость растворимости Ве от щелочности расплава, позволяют считать щелочные граниты наиболее продуктивными на бериллиевое оруденение. В качестве примера можно рассмотреть крупнейшее в России Ермаковское F-Ве месторождение, которое генетически связано с интрузией щелочных гранитов (Дамдинова и др., 2018; Дамдинова, Рейф, 2004; Лыхин, Ярмолюк, 2015; Рейф, 2008; Куприянова, Шпанов, 2011 и др.). Наши данные показывают, что щелочной расплав может содержать достаточно высокую концентрацию Ве, что выше его концентрации в рудах рассматриваемого месторождения, где среднее содержание ВеО ~ 1.5 мас. %. Известно, что содержание бериллия в природных гранитоидах может достигать 160 ppm только в наиболее обогащенных разностях, кларк же этого элемента в гранитах составляет от 3 до 28 ppm (London, Evensen, 2002), при этом экспериментально полученное содержание достигает значений более 7 мас. % ВеО.

Поскольку в природных месторождениях концентрирование бериллия всегда происходит с участием флюида как в пегматитах, образующихся из остаточных расплавов, обогащенных флюидной фазой, так и на гидротермальных месторождениях, флюидно-метасоматический генезис которых очевиден, часть бериллия, как типичного некогерентного элемента, может уходить во флюидную фазу. Как было показано ранее (Wood, 1992), бериллий в гидротермальных условиях мигрирует преимущественно в составе фторсодержащих комплексов, поэтому наличие фтора во флюиде является главным условием экстракции бериллия во флюидную фазу. В этом случае значение коэффициента разделения флюид–расплав также будет значительно увеличиваться. Как показали экспериментальные исследования в системе NaF–H₂O, фторидные растворы являются растворами второго (P–Q) типа, для которых характерно наличие двух областей фазовой несмесимости (Котельникова, Котельников, 2008). При P–T параметрах начала кристаллизации гранитоидного расплава, фторидный водно-солевой флюид распадается на концентрированный щелочной натрий-фторидный флюид и низкоконтентрированный NaF-содержащий водный флюид. Изучение расплавных и флюидных включений в рудогенерирующих гранитоидах Оротского и Ермаковского бериллиевых месторождений доказали существование таких несмесимых флюидных фаз (Рейф, Ишков, 2003; Рейф, 2008). При этом общая концентрация солевых компонентов в высококонцентрированных флюидах, представленных фторсодержащими сульфатно-хлоридными фазами, может достигать 70–75 мас. %. Эта фаза максимально экстрагирует некогерентные элементы, в том числе Ве, из гранитоидного расплава. Впоследствии бериллийсодержащие растворы натровой спецификации с высоким содержанием фтора проникают во вмещающие карбонатно-силикатные породы и дают характерные парагенезисы минералов Ве, фенакита и берtrandита (Be₄[Si₂O₇](OH)₂), с флюоритом:



Одним из главных факторов формирования богатых бериллиевых руд является благоприятный литологический состав пород, вмещающих рудоносный интрузив, а также щелочно-кислотные условия миграции металлоносных флюидов (Дамдинова, Рейф, 2004, 2008).

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что растворимость фенакита в алюмосиликатных расплавах различного состава увеличивается с ростом щелочности (коэффициента алкалитности) расплава, температуры и давления, при этом содержание ВеО

в стекле в присутствии водного флюида выше, чем в сухих условиях.

2. Показано, что бериллий характеризуется высокой растворимостью в гранитных расплавах, где содержание BeO может быть значительным, достаточным для образования богатых месторождений.

3. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу концентрирования Be в остаточных щелочных водосодержащих расплавах, которые образуются при явлениях гетерогенизации во флюидно-магматических системах, связанных с декомпрессией при эволюции гранитных расплавов.

4. Экспериментальные данные обобщены в виде уравнения, описывающего растворимость BeO в водосодержащих щелочно-гранитных расплавах в “насыщенных” по Be условиях (в равновесии с кристаллическими фазами Be) в зависимости от коэффициента агрегатности, температуры и давления.

Благодарности. Авторы благодарят академика РАН Арановича Л.Я., доктора геол.-мин. наук профессора Сафонова О.Г. и доктора геол.-мин. наук Чевычелова В.Ю. за конструктивные замечания и обсуждение статьи.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России проекта №13.1902.24.44, соглашения №075-15-2024-641, проекта Фундаментальных научных исследований ГИН СО РАН гос. рег. № АААА-А21-121011390003-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беус А.А., Диков Ю.П. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования (на основе гидротермального эксперимента). М.: Недра, 1967. 160 с.
- Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия // Под. ред. А.И. Гинзбурга. М.: Недра, 1975. 248 с.
- Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г. Особенности формирования разнотипной прожилковой бериллиевой минерализации на Ермаковском F-Be месторождении (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 8. С. 979–991.
- Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г. Происхождение кварц-флюоритовой залежи с низким содержанием бериллия на Ермаковском месторождении богатых F-Be руд // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 11. С. 1084–1097.
- Дамдинова Л.Б., Дамдинов Б.Б., Брянский Н.В. Процессы формирования флюорит-лейкофан-мелинофан-эвдимитовых руд Ермаковского F-Be месторождения (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2018. № 8. С. 1271–1291.
- Дамдинов Б.Б., Сук Н.И., Котельников А.Р. и др. Экспериментальные исследования растворимости фенакита в щелочно-гранитных расплавах // Докл. АН. 2021. Т. 498. № 2. С. 146–151.
- Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах. Новосибирск: Наука, 1990. 93 с.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р. Na-F-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500–800°C и $P = 2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия. 2008. № 1. С. 54–68.
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А. и др. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование) // Петрология. 2019. Т. 27. № 2. С. 206–224.
- Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Бериллиевые месторождения России. М.: ГЕОС, 2011. 353 с.
- Лыхин Д.А., Ярмолюк В.В. Западно-Забайкальская бериллиевая провинция: месторождения, рудоносный магматизм, источники вещества. М.: ГЕОС, 2015. 256 с.
- Прокофьев В.Ю., Перетяжко И.С., Смирнов С.З. и др. Бор и борные кислоты в эндогенных рудообразующих флюидах. М.: Изд-во «Пасья», 2003. 192 с.
- Рейф Ф.Г. Щелочные граниты и бериллиевое (фенакит-берtrandитовое) оруденение на примере Оротского и Ермаковского месторождений // Геохимия. 2008. № 3. С. 243–263.
- Рейф Ф.Г., Ишков Ю.М. Be-носные сульфатно-фторидные рассолы – продукт дистилляции остаточных пегматитов щелочно-гранитной интрузии (Ермаковское F-Be месторождение, Забайкалье) // Геохимия. 1999. № 10. С. 1096–1111.
- Рейф Ф.Г., Ишков Ю.М. Несмесимые фазы гетерогенного магматического флюида, их рудная специализация и раздельная миграция при формировании Ермаковского F-Be месторождения // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 3. С. 1–3.
- Сук Н.И., Дамдинов Б.Б., Котельников А.Р. и др. Растворимость фенакита в алюмосиликатных расплавах // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2024). М.: ГЕОХИ РАН, 2024. С. 92–96.
- Шпанов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И. и др. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным) // Петрология. 2019. Т. 27. № 5. С. 577–597.
- Barton M.D., Young S. Non-pegmatitic deposits of Beryllium: Mineralogy, geology, phase equilibria and

origin // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. V. 50. № 1. P. 591–692.

Evensen J.M., London D., Wendlandt R.F. Solubility and stability of beryl in granitic melts // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. P. 733–745.

Grew E.S. Mineralogy, petrology and geochemistry of Beryllium: An introduction and list of Beryllium minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. V. 50. № 1. P. 1–76.

Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences // Ed. P.J. Sylvester. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*. 2008. V. 40. P. 204–207.

London D., Evensen J.M. Beryllium in Silicic magmas and origin of beryl-bearing pegmatites // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. V. 50. № 1. P. 445–486.

London D., Hervig R.L., Morgan G.B. Melt-vapor solubilities and elements; partitioning in peraluminous

granite-pegmatite systems: Experimental results with Macusani glass at 200 MPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1988. V. 99. P. 360–373.

Reyf F.G. Direct evolution of W-rich brines from crystallizing melt within the Mariktikan granite pluton, west Transbaikalia // *Mineralium Deposita*. 1997. V. 32. P. 475–490.

Reyf F.G. Immiscible phases of magmatic fluid and their relation to Be and Mo mineralization at the Yermakovka F-Be deposit, Transbaikalia, Russia // *Chemical Geology*. 2004. V. 210. P. 49–71.

Suk N.I., Damdinov B.B., Kotelnikov A.R. et al. Solubility of phenakite in aluminosilicate melts // *Experiment in GeoSciences*. 2024. V. 30. № 1. P. 163–165.

Wood S.A. Theoretical prediction of speciation and solubility of beryllium in hydrothermal solutions to 300°C at saturated vapor pressure: Application to bertrandite/phenakite deposits // *Ore Geology Reviews*. 1992. V. 7. P. 249–278.

Experimental Study of Phenakite Solubility in Aluminosilicate Melts: Implication for the Genesis of Be-deposits

**N. I. Suk¹, B. B. Damdinov², A. R. Kotelnikov¹, L. B. Damdinova³,
V. B. Khubanov⁴, and N. S. Bortnikov⁵**

¹*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow district, Russia*

²*Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals Moscow, Russia*

³*Geological Institute, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia*

⁴*O.Yu. Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

⁵*Institute of the Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

The solubility of phenakite (Be_2SiO_4) in granite melts was experimentally studied at temperatures of 1000 and 1100°C and pressures of 1 and 4 kbar in dry conditions and in the presence of 10 wt. % H_2O . The starting materials were granite glasses with agpaitic coefficient of 1–2.5 and natural phenakite. It was found that the solubility of phenakite increases with increasing agpaitic coefficient ($\text{Na} + \text{K}$)/Al of the melt, and the solubility of BeO is higher in hydrous melts than in dry ones. The solubility of phenakite also increases with pressure. The obtained experimental data were generalized with the previous data in the form of an equation describing the solubility of BeO in alkaline-granite melts coexisting with crystalline phases of Be, depending on the agpaitic coefficient, temperature and pressure. The results of the experiments and their generalizations support the model of Be concentration in alkaline water-containing melts – products of differentiation of granite magmas.

Keywords: phenakite, beryllium, aluminosilicate melt, experiment