

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 29, номер 6, 2021

---

---

**Тематический выпуск: “Изотопные исследования в петрологии:  
новые геологические данные, развитие аналитических и теоретических методов”  
(Isotope studies in Petrology: New geological data, progress in analytical and theoretical methods)**

Ответственный редактор: Е.О. Дубинина

Изотопный состав серы в оливиновых габброноритах рудоносного апофиза Йоко-Довыренского интрузива в Северном Прибайкалье <i>А. А. Аришкин, И. В. Пшеницын, Е. О. Дубинина, С. А. Коссова, С. Н. Соболев</i>	569
Рассеянный углерод в базальтах измененной океанической коры: изотопный состав и механизмы формирования <i>В. Б. Поляков, С. Н. Шилобреева</i>	588
Плиоценовый постколлизийный вулканизм Центральной Армении: изотопная геохронология и закономерности геохимической эволюции магматических расплавов <i>В. А. Лебедев, Ю. В. Гольцман, Т. И. Олейникова, А. В. Парфенов, А. И. Якушев</i>	603
Источники и эволюция флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива (Западная Сибирь): обобщение данных по изотопному составу He, Ne, Ar, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O, полученных методом ступенчатого дробления <i>А. И. Буйкин, J. Норр, А. Б. Верховский, Л. Н. Козарко, М. Trieloff</i>	636
U-Pb (ID-TIMS) датирование высокоурановых метамиктизированных цирконов: новые возможности известных подходов <i>А. А. Иванова, Е. Б. Сальникова, А. Б. Котов, Ю. В. Плоткина, Е. В. Толмачева, Л. Ф. Сырицо, В. Н. Бочаров</i>	656
β-факторы титанита и фракционирование изотопов кислорода в системе титанит–ильменит–рутил <i>Д. П. Крылов</i>	668
Авторский указатель Тома 29 за 2021 год	677

---

---



## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В ОЛИВИНОВЫХ ГАББРОНОРИТАХ РУДОНОСНОГО АПОФИЗА ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО ИНТРУЗИВА В СЕВЕРНОМ ПРИБАЙКАЛЬЕ

© 2021 г. А. А. Арискин<sup>a,b,\*</sup>, И. В. Пшеницын<sup>a,b</sup>, Е. О. Дубинина<sup>c</sup>, С. А. Коссова<sup>c</sup>, С. Н. Соболев<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

<sup>c</sup>Институт геологии рудных месторождений РАН, Москва, Россия

\*e-mail: ariskin@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 10.05.2021 г.

Высокоточный изотопный анализ серы проведен на фракциях сульфидов из 10 образцов оливиновых габброноритов, слагающих мощный (около 300 м) раздвиг рудоносного апофиза, параллельного основанию Йоко-Довыренского массива в Северном Прибайкалье (Россия). Установлены широкие вариации значений  $\delta^{34}\text{S}$  от +11 до  $-1.9\%$ . Максимальное обогащение сульфидов тяжелой серой наблюдается в породах из 10-метрового горизонта у нижнего контакта апофиза, а минимальное – в его прикровельной части. Сульфидные капли в пикродолерите непосредственно из нижнего контакта (Пшеницын и др., 2020) демонстрируют узкий диапазон значений величины  $\delta^{34}\text{S}$  ( $+8.65 \pm 0.34\%$ ,  $n = 5$ ). Для богатых сидеронитовых руд, рудоносного оливинового габбронорита и дайки лейкогаббро характерны незначительные вариации значений  $\delta^{34}\text{S}$  от +2.09 до +2.53%. Измерения изотопного состава серы в двух образцах пиритоносных пород из вмещающих карбонатно-терригенных толщ продемонстрировали дискретные значения  $\delta^{34}\text{S} = +2.20\%$  и  $\delta^{34}\text{S} = +9.40 \pm 0.14\%$  при валовом содержании серы до 3.5 мас. %. Показано, что простые схемы аддитивного смешения изотопно-контрастных резервуаров, отвечающих ювенильному магматическому источнику ( $\delta^{34}\text{S} = 0$  и  $+2\%$ ) и условному контаминанту ( $\delta^{34}\text{S} = +9.4\%$ ), требуют высокой степени ассимиляции вмещающих пород (до 60–80%) и полного изотопного уравнивания гибридной системы. В случае контактового пикродолерита с глобулярными сульфидными механизмом смешения несовместим с оценкой растворимости сульфидной серы в исходной магме – около 0.08 мас. % (Ariskin et al., 2016). Высокие значения  $\delta^{34}\text{S}$  в породах подошвы рудоносного апофиза находят объяснение, если предположить поступление в магматическую систему контактово-метаморфического  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащего флюида, образованного при термическом разложении пирита в процессе дегидратации вмещающих толщ. Этот механизм не требует объемной ассимиляции корового вещества и согласуется с устойчивым характером петрологических и геохимических характеристик довыренских магм и производных кумулатов.

**Ключевые слова:** Йоко-Довыренский массив, апофиз, сульфидные руды, плагиоперидотит, изотопный состав серы, контаминация, разложение пирита, флюидный перенос

**DOI:** 10.31857/S0869590321060029

### ВВЕДЕНИЕ

Проблемы образования Cu-Ni-ЭПГ сульфидных месторождений, связанных с крупными расчлененными интрузивами, включают расшифровку механизмов локализации скоплений и рудных залежей сульфидов, которые зависят от условий силикатно-сульфидной несмесимости как фактора зарождения протосульфидных жидкостей (Naldrett, 2004, 2011). При этом принимается, что источником основных металлов (Fe-Ni-Cu-Co) и платиноидов являются сами магмы, из которых эти элементы экстрагируются в сульфидную фазу.

Такое разделение на *динамический* (транспортные явления) и *физико-химический* ( $P$ - $T$  параметры, составы магм и т.п.) аспекты рудообразования предполагает взаимосвязь динамики интродуцирования магм в конкретной геолого-тектонической обстановке с процессами миграции несмесимых сульфидов в кристаллизующихся магмах и кумулатах (Радько, 1991, 2016; Maier, 2001, 2005; Лихачев, 2006; Song et al., 2011; Chung, Mungall, 2009; Barnes et al., 2016; Robertson et al., 2016; Mao et al., 2018; Wang et al., 2020; Yao, Mungall, 2021). В обоих случаях критически важное значение приобретает

оценка начала силикатно-сульфидной несмеси-мости, по существу — ответ на вопрос о факторах, определяющих относительно ранее или позднее появление в магмах первых сульфидных глобул. К главным факторам относятся понижение растворимости сульфидной серы (sulfur concentration at sulfide saturation, SCSS) по мере фракционирования мафит-ультрамафитовых магм и возможность коровой контаминации, включая эффекты понижения SCSS при их взаимодействии с более кислыми породами и/или привнос серы в магматические системы из вмещающих толщ. С середины 60-х годов прошлого столетия “фактор привноса серы” рассматривался как определяющий зарождение и накопление в магматических системах сульфидов, независимо от типа и масштабов Cu-Ni-ЭПГ месторождений (Naldrett, 2004, 2011). В последнее десятилетие эта позиция звучит не столь категорично.

С одной стороны, накоплен опыт экспериментального моделирования и термодинамических расчетов SCSS (Li, Ripley, 2009; Baker, Moretti, 2011; Ariskin et al., 2013, 2018a; Fortin et al., 2015; Kiseva, Wood, 2015), которые показывают, что влияние кислых контаминантов на растворимость серы незначительно. С другой — исследования различных рудоносных вулcano-плутонических комплексов приводят к выводу, что дополнительное поступление серы в магмоводы и магматические камеры не является условием, необходимым для начала сульфидной ликвации. Ювенильной серы, как правило, достаточно для насыщения магм протосульфидными расплавами уже после 20–30% кристаллизации силикатов (Maier, Groves, 2011; Ariskin et al., 2016, 2018a, 2018b). В итоге сформировалось мнение, что поступление коровой серы в ортомагматические системы определяет образование гигантских и других экономически важных Cu-Ni-сульфидных месторождений, тогда как менее крупные рудопроявления и залежи сульфидного вещества могут формироваться в нижних частях магматических камер и подводящих каналах как результат кристаллизации исходных магм (Ripley, Li, 2013; Karikovski et al., 2018; Ariskin et al., 2018). Некоторые авторы отрицают значение коровой контаминации, даже в случае гигантских месторождений (Krivolutskaya, 2016).

Эта ситуация предполагает разнообразие условий образования сульфидов для конкретных интрузивных комплексов, а решение генетических задач определяет возможность расчета линий эволюции SCSS по мере кристаллизации первичных и контаминированных мафит-ультрамафитовых магм, включая использование критериев контаминации при оценке масштабов явления. Настоящая статья посвящена анализу этих проблем на примере рудоносных плагиоперидотитов Байкальского Cu-Ni-сульфидного месторождения в Северном Прибайкалье — с использовани-

ем новых данных по изотопному составу серы в сульфидных.

## РУДОНОСНОСТЬ ДОВЫРЕНСКОГО ИНТРУЗИВНОГО КОМПЛЕКСА

**Байкальское месторождение** было открыто по результатам поисково-разведочных работ на Йоко-Довыренском массиве, которые проводились в 1963–1964 гг. Байкальской комплексной партией Северо-Байкальской экспедиции под руководством Л.М. Бабурина (Бабурин, 1964). Этот крупный расслоенный интрузив расположен примерно в 60 км от северной оконечности оз. Байкал и выражен в рельефе протяженным хребтом (голец Довырен), который разделяет бассейны рек Тья, Ондoko и Олокит и вытянут на северо-восток под углом 45°–50°. Река Ондoko прорывает интрузивные породы на юго-западном фланге, где замыкание массива представлено породами, слагающими другой менее высокий голец — Йоко. На геологических картах Йоко-Довыренский массив представляет круто падающее (80°–90°) линзовидное тело размером ~26 × 3.5 км, залегающее субогласно с вмещающими карбонатно-терригенными отложениями ондokoской серии Сыннырского рифта (Гурулев, 1965; Конников, 1986; Кислов, 1998; Рыцк и др., 2002). Возраст интрузивных пород Довыренского комплекса составляет 724–728 млн лет (Арискин и др., 2013; Ernst et al., 2016).

Результаты геофизических исследований показывают, что региональная площадь интенсивных положительных аномалий силы тяжести в редукции Буге в несколько раз превышает площадь выходов Йоко-Довыренского массива на дневную поверхность (Турутанов и др., 2013). Обработка гравиметрических данных с использованием методов трехмерного моделирования показывает, что в современном залегании интрузив представляет протяженное и уплощенное тело (шириной в 2–3 раза выше максимальной стратиграфической мощности пород массива) с обширной неэкспонированной кровлей на глубинах 500–1000 м. Судя по интенсивности гравитационных аномалий массив продолжается в северо-восточном направлении и на расстоянии около 10 км от северо-восточного замыкания на поверхности переходит на глубине в еще одно тело мощностью до 1–1.5 км (Турутанов и др., 2013). Можно предположить, что это промежуточная камера, связывающая главный интрузив с потоками низко-Ti андезитобазальтов сыннырской свиты, которые венчают ондokoскую серию в составе толщи вулcanoгенно-осадочных пород (Мануйлова, Зарубин, 1981).

В зависимости от принятой разницы между плотностью пород массива и вмещающих толщ глубина залегания подошвы массива варьирует от 1.5–2 до 3 км. Заметим, однако, что геофизические

реконструкции безотносительны к первичному залеганию и стратиграфии пород массива. Иными словами, гравиметрическое представление “кровли” и “подошвы” плохо согласуется с положением реальных контактов интрузива на поверхности, вследствие повернутой вертикально стратиграфической последовательности. Таким образом, изопахиты погребенной кровли массива захватывают участки, удаленные на несколько километров от экспонированных нижнего и верхнего контактов. Возможно, что положительные гравитационные аномалии по периферии главной камеры массива могут отражать распространение сопутствующих даек габброноритов и плагиоперидотитовых силлов<sup>1</sup>.

**Богатые руды Байкальского месторождения** сосредоточены за пределами главного интрузива — в силлах, подстилающих и смыкающихся с его гипербазитовым основанием в срединной части (Кислов, 1998; Орсоев и др., 2018; Пшеницын и др., 2020, 2022). Эти наблюдения согласуются с выводами о локализации сульфидов в промежуточных камерах и ответвлениях магмоводов (см. выше) и основаны на результатах выделения и детального изучения четырех рудных полигонов: Озерный (СВ окончание Довырена), Центральный и Большой (по названиям ручьев в наиболее мощной центральной части) и Рыбачий (ЮЗ окончание), см. (Бабурин, 1964). Последующие поисковые работы на Йоко-Довыренском массиве носили ограниченный характер (А.Г. Крапивин в 1976—1979 гг., В.В. Клеткин в 1986—1990 гг.); после доразведки А.Г. Степиным в 1989—1993 гг. прогнозные ресурсы Байкальского месторождения были оценены как 147 тыс. т Ni, 51.01 тыс. т Cu и 9.47 тыс. т Co (Kislov, Khudyakova, 2020). В итоге оно переведено в разряд забалансовых.

Тем не менее интерес к проблемам рудообразования на примере Довыренского интрузивного комплекса не снижается. В серии публикаций последних лет (см. работы А.А. Арискина, Е.В. Кислова, Д.А. Орсоева, И.В. Пшеницына, Э.М. Спиридонова) авторы вновь и вновь обращаются к сульфидоносным породам и рудам этого уникального объекта. Обусловлено это широким разнообразием типов Cu-Ni-ЭПГ-сульфидной минерализации, закономерностями распределения ареалов вкрапленности вблизи сульфидных руд, открытием новых участков ЭПГ-минерализации (Арискин и др., 2020). При этом получили развитие новые методы исследований, включая моде-

лирование кристаллизации сульфидонасыщенных магм и прикладные аспекты рентгеновской компьютерной томографии — КТ (Ariskin et al., 2016, 2018a, 2018b, 2018c; Корост и др., 2019). Особый интерес вызывают исследования пород, содержащих глобулярные сульфиды, которые установлены вблизи нижних контактов рудоносных силлов/апофиз и указывают на внутрикамерное зарождение несмесимых сульфидов на стадии, предшествующей их сегрегации и образованию крупных залежей (Пшеницын и др., 2020). Здесь были приведены результаты КТ-исследований сульфидных глобул и неправильных агломераций — вплоть до образования сидеронитовых структур, даются оценки состава протосульфидных расплавов с целью выявления возможных корреляций структурно-минералогических типов рудоносных пород и их изотопно-геохимических характеристик.

#### ПРЕДШЕСТВУЮЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ

Первые оценки изотопных отношений серы для сульфидоносных пород рудопроявления массива Довырен пришлось на середину 60-х годов прошлого столетия, когда для 10 представительных образцов пирротина был установлен диапазон —  $0.6 \leq \delta^{34}\text{S} \leq +3.4\text{‰}$ , в среднем  $+1.8\text{‰}$  (Виноградов, Гриненко, 1964). Эти измерения были проведены на одном из первых советских газовых масс-спектрометров МС-2М (1953 г.); затем в эксплуатацию были приняты более совершенные приборы серийной линии Сумского завода — МИ1201 (1969—1971 гг.) и МИ1305 (Израилевич и др., 2003). Внедрение этой техники совпало с развитием методов выделения серы из сульфидных минералов в виде  $\text{SO}_2$ , в ГЕОХИ РАН (г. Москва) — путем ступенчатого высокотемпературного нагрева в вакуумной установке смеси растертых проб и высокочистого пентаоксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  с последующей очисткой газовой смеси от  $\text{CO}_2$  и воды. Подобные методы получили распространение в других научных организациях бывшего Советского Союза. В частности, С.А. Гурулев с соавторами (1978) привели данные об изотопном составе серы в пирротине для семи образцов рудоносных плагиоперидотитов Йоко-Довыренского массива, которые показали более узкий диапазон  $-0.5 \leq \delta^{34}\text{S} \leq +1.05\text{‰}$ , в среднем  $+0.3 \pm 0.5\text{‰}$  (аналитик М.Ш. Кавиладзе, Республиканский центр изотопных исследований, г. Тбилиси). В диссертации (Гриненко, 1986) представлены результаты для 34 образцов убого минерализованных пород, представляющих зоны верхнего и нижнего эндоконтактов и пяти главных стратиграфических зон интрузива. Содержание серы для 2/3 части образцов не превышали 0.01 мас. %, остальные составляли менее 0.3 мас. %. Для прикровельных и зака-

<sup>1</sup> Термин “плагиоперидотит” используется здесь как дань традиции регионального геологического описания, например (Кислов, 1998). В действительности эти тела сложены оливиновыми габброноритами с сильно варьирующим содержанием оливина (Арискин и др., 2018) и, как правило, секутся дайками лейкократовых габброноритов. Подобные вариации состава точнее отражает название “габбро-перидотитовые силлы” (Орсоев и др., 2018).

ленных пород с нижнего контакта были установлены значительные вариации  $\delta^{34}\text{S}$ : от  $-3.8$  до  $+14.9\%$ , тогда как составы большинства пород расслоенной серии попали в более узкий диапазон  $+(0.2-4)\%$ , в среднем  $3.3 \pm 0.7\%$  (Гриненко, 1986).

Примерно в то же время в тбилисской лаборатории был получен представительный массив данных для 45 фракций пирротина и халькопирита (в одном случае сфалерита) из разных типов сульфидного оруденения (Качаровская и др., 1986). Новые образцы рудоносных плагиоперидотитов дали низкие значения  $\delta^{34}\text{S}$  (в среднем  $+0.12$ ), тогда как габбронориты с сульфидной вкрапленностью показали тенденцию обеднения тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$  ( $-0.38 \pm 0.95\%$ ). Средние оценки для массивных и брекчированных руд составили  $+0.89 \pm 1.32$  и  $+1.22 \pm 0.78\%$  соответственно. Последующие работы на довыренских образцах проводились в лаборатории изотопных исследований и геохронологии Аналитического центра ОИГГМ СО РАН (г. Новосибирск) на масс-спектрометре производства “Finnigan” в модификации “Д” (Глотов и др., 1998). Здесь были изучены 44 валовые пробы сульфидов из главных типов рудоносных плагиоперидотитов, массивных и вкрапленных руд, но, главным образом, – сульфидоносных габбронидов и анортозитов из двух платиноносных рифов Йоко-Довыренского массива (Дистлер, Степин, 1993; Кислов, 1998), распределенных по участкам Озерный, Центральный, Большой и Рыбачий. В дополнение, были представлены анализы нескольких вмещающих пород, кварцевой жилы с пиритом и галенит-баритового прожилка с участка Рыбачий.

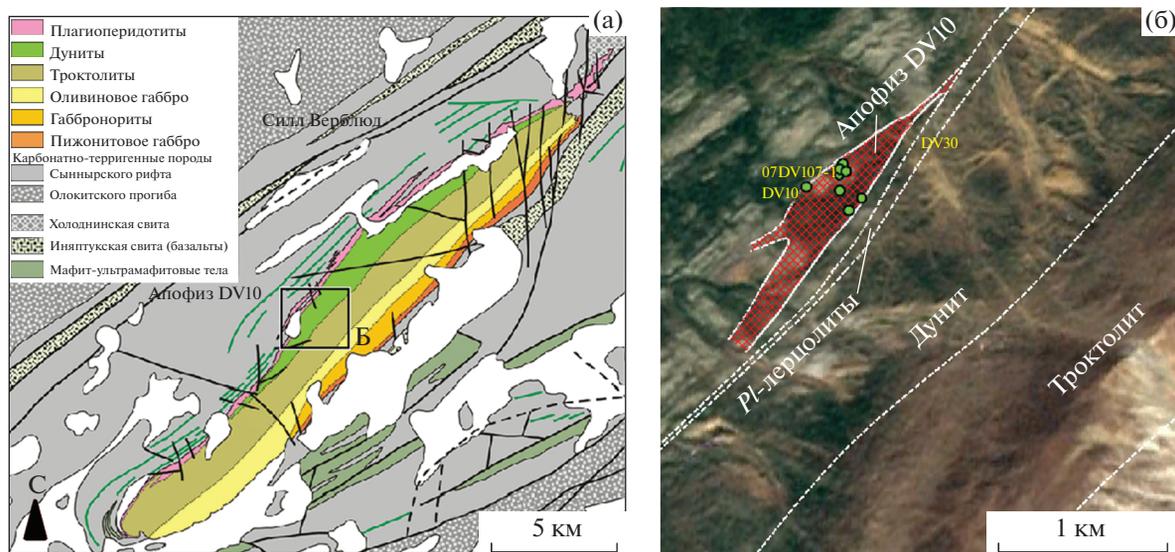
Ниже, на рис. 2, результаты 1964–1998 гг. показаны частично – для богатых руд, содержащих более 5% сульфидов ( $n = 32$ ), и ассоциирующих сульфидоносных плагиоперидотитов ( $n = 15$ ) из основания массива. Эти данные демонстрируют небольшое, но систематическое утяжеление изотопного состава серы в рудных образцах. При этом нет возможности проследить возможные пространственные вариации значений  $\delta^{34}\text{S}$  на выделенных участках, особенно по отношению к контактам интрузива с вмещающими породами или в разрезах рудоносных силлов/апофиз. Данные, представленные в настоящей статье, частично заполняют этот пробел – на примере известного рудоносного тела ниже контакта Йоко-Довыренского массива, которое включает несколько типов руд и сульфидной минерализации – апофиз DV10 (Пшеницын и др., 2022).

### ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

По результатам геолого-разведочных работ 1964–1979 гг., ниже основания Йоко-Довырен-

ского массива в районе руч. Большой были установлены богатовкрапленные (местами сидеронитовые) руды, приуроченные к хорошо раскристаллизованным породам безымянного плагиоперидотитового силла. По результатам картирования А.Г. Крапивиным и А.Г. Степиным (см. выше), в междуречье ручьев Большой и Центральный (северо-восточнее рудопроявления) этот силл смыкается с базальной зоной плутона и представляет фактически апофиз – протяженное ответвление, в целом параллельное генеральному простиранию структуры (рис. 1). По наблюдениям (Конников, 1986), рудная залежь приурочена к центральной части этого тела, а его “... краевая закаленная зона, образованная пикритами, лишена минерализации ...”. В 2006–2019 гг. нами были прослежены верхний и нижний контакты апофиза и проведено детальное опробование слагающих пород с опорой на разведочные шурфы и каналы вкост его простирания. Самому телу было присвоено название “апофиз DV10” – по исходной точке и координатам первого профиля 2006 г. Результаты этих работ показали, что выходы богатых руд на поверхность совпадают со своеобразным раздувом апофиза до 280 м; в юго-западном направлении мощность тела снижается примерно до 150 м (руч. Магнетитовый). Детали опробования, строение и сульфидная минерализация апофиза DV10 подробно описаны в (Пшеницын и др., 2022). Этот материал лежит в основе последующих изотопно-геохимических исследований: в табл. 1 приводится список, стратиграфическое положение и характеристики 10 образцов, для которых были проведены измерения изотопного состава серы.

Петрогеохимические характеристики пяти пород из табл. 1 приведены в (Пшеницын и др., 2022), составы других изученных образцов даны в табл. 2. На рис. 3 показаны вариации нормативного минерального состава, рассчитанные для всех проанализированных пород. Эти данные показывают, что практически весь разрез сложен оливиновыми габброноритами и только на нижнем контакте наблюдается узкая зона мощностью менее 5 м, где по структурным признакам породы можно отнести к пикродолеритам и переходным разностям. Пикродолериты закаленного контакта представляют массивные породы порфириформной структуры с офитовой основной массой. Крупные (до 1.5 мм) вкрапленники оливина составляют в них визуально не менее 15%, а офитовая структура отражает обилие мелких лейст андезина, лабрадора, удлиненных кристаллов авгита и гиперстена. Из второстепенных минералов преобладает флогопит (около 2.5%), локально установлено до 5% сульфидов. Акцессорные минералы представлены ильменитом (~1%) и алюмохромитом (~0.5%). Вверх по разрезу количество оливина возрастает, а первичная пористость оливиновых кумулатов снижается, что хорошо видно по обеднению по-



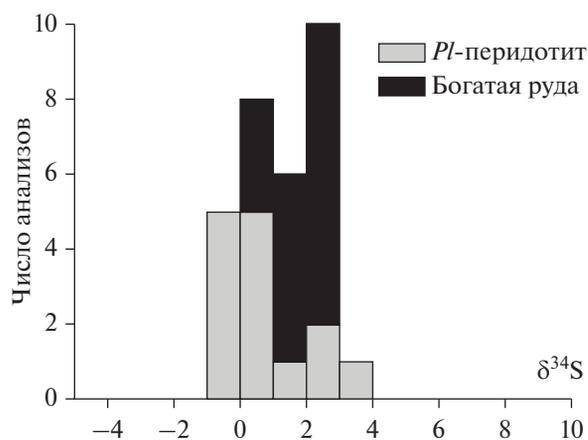
**Рис. 1.** Карта геологического строения Йоко-Довыренского массива (а) с положением и схемой опробования апофиза DV10 (б), по (Пшеницын и др., 2022). Точки опробования указаны только для сульфидоносных пород и руд, в которых измерялся изотопный состав серы сульфидов (табл. 1).

род несовместимыми элементами и увеличению отношения  $MgO/Zr$  (табл. 1). Размер зерен интеркумулусных фаз также возрастает, а структура приобретает пойкилитовый характер — за счет крупных ойкокритов плагиоклаза и пироксенов, цементирующих разноразмерные зерна оливина с включениями алюмохромита.

Таким образом, в изученном разрезе проявляется обогащение габброноритов оливином снизу вверх. Максимальное количество, около 70%,  $OI$  отмечается на стратиграфических уровнях 160–190 м (рис. 3). Эта тенденция нарушается в богатых сидеронитовых рудах и дайках оливинсодержащих и/или безоливиновых габброноритов, которые локально секут участки стратиграфического профиля апофиза. Другое важное наблюдение — породы зоны закалки и эндоконтакта не лишены сульфидной минерализации. Уже при первичном опробовании нижнего эндоконтакта нами обнаружен обр. DV10-4 с мелкими сульфидными глобулами размером до 1–2 мм. В последующем вблизи непосредственного контакта тела с черными сланцами были обнаружены пикродолериты, включающие округлые сульфидные глобулы диаметром от первых до 15 мм (Пшеницын и др., 2020).

**Сульфидная минерализация** проявлена во всех образцах апофиза DV10 и представлена глобулами (обычно неправильной формы до 2 см в поперечнике) или изолированными вкраплениями сульфидов, и только в нижней части тела, в интервале 10–20 м от контакта, наблюдаются глобулярные и богатые сидеронитовые руды с содержанием серы около 12 мас. % (или до ~35% сульфидного материала — табл. 1, рис. 3). По мере удаления от богатых

руд относительное количество и размер доменов сидеронитовой вкрапленности сокращаются при одновременном уменьшении размера и количества глобул. С учетом структурных особенностей рудоносных пород их можно разделить на четыре типа (Пшеницын и др., 2022): (1) пикродолериты эндоконтакта с сульфидными каплями (обр. 16DV627-1-2 и 19DV928-1); (2) оливиновые габбронориты с сульфидными каплями (обр. DV10-4, 16DV627-1-3); (3) рудоносные оливиновые габбронориты с неправильной формы глобулами,



**Рис. 2.** Гистограммы распределения изотопного состава серы для рудоносных плагиперидотитов и богатых сульфидных руд Довыренского интрузивного комплекса, по результатам работ 1964–1998 гг., сводка (Кислов и др., 1998) и с дополнениями (Глотов и др., 1998).

Таблица 1. Стратиграфическое положение и характеристики изученных пород апофиза DV10

Номер образца	<i>h</i> , м	Порода	CIPW, мас. %		<i>Fo</i> ( <i>Ol</i> )	MgO Zr	S, мас. %	Cu, ppm	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰
			<i>Ol</i>	<i>Pl</i>					
19DV920-1	279.7	Контактовый пикродолерит	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	-1.86
19DV903-3	274	Оливиновый габбронорит	49.9	28.2	н.д.	5964	0.05	64	1.00
19DV908-1*	190	Оливиновый габбронорит	70.2	18.9	83.6	13085	0.63	327	2.42
16DV629-1-2**	23	Рудоносное лейкогаббро (дайка)	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	2.50 ± 0.17 ( <i>n</i> = 3)
16DV628-2*	21	Рудоносный оливиновый габбронорит	32.6	23.9	80.6	4157	3.43	824	2.53 ± 0.15 ( <i>n</i> = 3)
07DV107-1*	12	Сидеронитовая руда	34.1	8.4	81	18240	9.11	6685	2.09
DV10-4*	11	Оливиновый габбронорит**	51.4	20.6	80	5103	0.82	1029	6.20
16DV627-1-3	8	Оливиновый габбронорит**	н.д.	н.д.	78.1	5027	0.54	676	10.33 ± 0.42 ( <i>n</i> = 3)
19DV928-1	3	Пикродолерит**	н.д.	н.д.	н.д.	2802	0.12	249	11.80
16DV627-1-2 (капля 1)	0.1	Пикродолерит**	25.5	35.5	75.5	2328	0.22	355	8.76 ± 0.25 ( <i>n</i> = 2)
16DV627-1-2 (капля 2)	0.1	Пикродолерит**	—	—	—	—	—	—	8.48 ± 0.35 ( <i>n</i> = 3)

Примечание. н.д. — нет данных.

\* По данным табл. 1 в работе (Пшеницын и др., 2022). \*\* Присутствуют сульфидные капли/глобулы.

переходящими в домены сидеронитовой вкрапленности (обр. 16DV628-2) и (4) сидеронитовые руды с матрицей оливиновых габброноритов (обр. 07DV107-1), см. табл. 1 и рис. 4. Образец 16DV629-1-2 выше главного рудоносного горизонта представляет дайку лейкогаббро с сульфидными каплями (рис. 4в, 4г).

Ассоциации сульфидных минералов не зависят от типа минерализации и включают пирротин/троилит + пентландит + халькопирит ( $\pm$ кубанит). В качестве второстепенных минералов наблюдаются сфалерит и галенит (Качаровская, 1986). Присутствие пирротина и троилита установлено во всех породах в виде характерных змееобразных lamelley распада *Mss* на пирротин (*Po*) и троилит (*Tr*, примерно в равной пропорции), с редкими зернами пентландита. Халькопирит (*Cpy*), как правило, не имеет кристаллографических очертаний и наблюдается в скоплениях и каплях сульфидов, формируя ксеноморфные выделения или сростания с пирротинном. Реже наблюдаются тонкие lamelleобразные выделения *Cpy* в *Po-Tr* матрице. Кубанит (*Cub*) встречается как продукт распада *Iss* в халькопирите — иногда в виде удлиненных lamelley или пластин с неровными краями по границам между пирротинном и пентландитом. Пентландит представлен двумя разновидностями: *Pn-I* образует субидиоморфные агрегаты размером от 0.1 до 3 мм, обычно на границах зерен пирротина и халькопирита, тогда как *Pn-II* представлен пла-

меневидными lamelley в пирротине. Зачастую он приурочен к границам между сульфидными зернами и к трещинам в сульфидных агрегатах. Иногда наблюдается одинаковая ориентировка lamelley пентландита, находящегося в одном зерне пирротина. Различия в составах между этими генерациями выражаются в том, что состав *Pn-I* более выдержан (31.5–33 мас. % Ni), а концентрация *Co* максимальна — от 1.5 до 2.6 мас. %. Для *Pn-II* характерен некоторый размах по содержанию Ni (~30–33.5 мас. %) при концентрации *Co* менее 1 мас. % (Пшеницын и др., 2022).

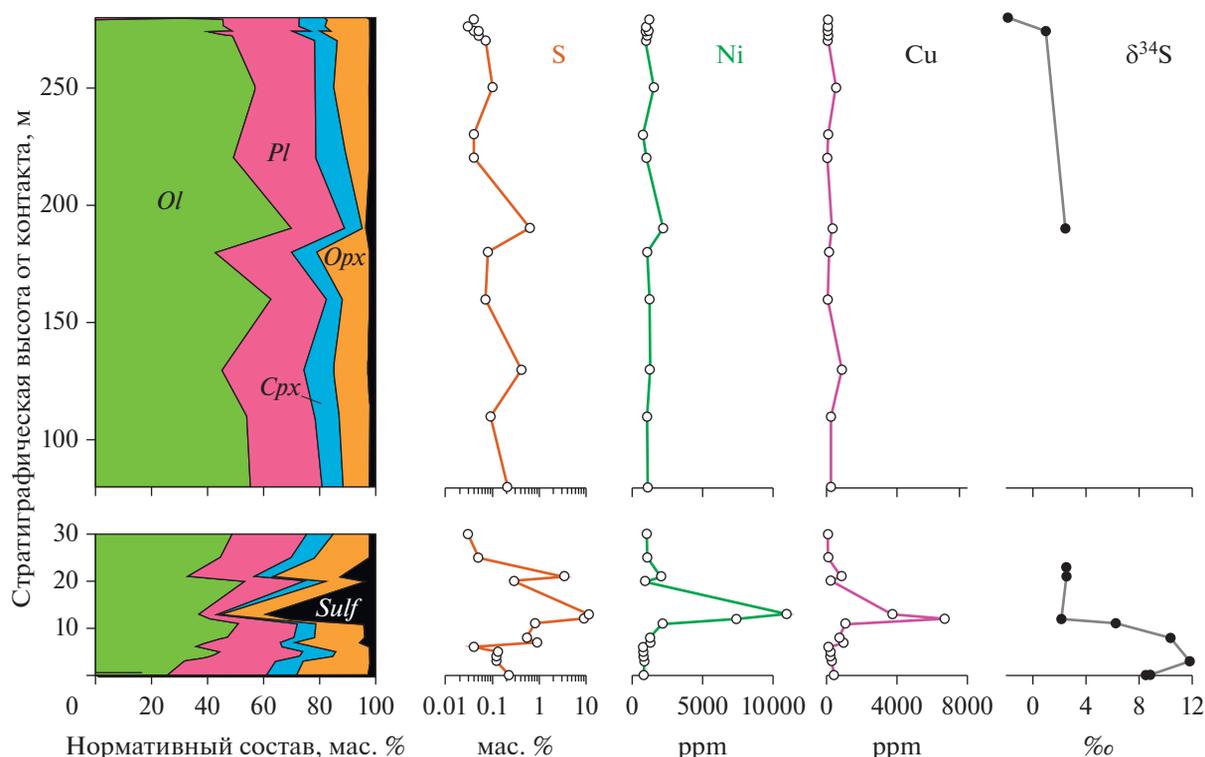
## ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ

**Изотопный состав серы** изучен в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН (г. Москва) в микрофракциях сульфидов. Локальный отбор сульфидного вещества проводился алмазной иглой с полированной поверхности аншлифов или непосредственно из фрагментов пород. Всего изучено 10 образцов; в случае пикродолерита, обр. 16DV627-1-2 — две относительно крупные капли (рис. 5). Большинство сульфидных образцов представлено смесью пирротина и троилита. Из каждой капли обр. 16DV627-1-2, удалось выделить по одной фракции с преобладанием халькопирита и пентландита. Полученные навески содержали 30–50 мкг в пересчете на чистую

Таблица 2. Химические составы пород апофиза DV10, изученных в настоящей работе

Компоненты	19DV921-2*	19DV902-1	19DV903-1	19DV923-1	19DV906-2	19DV910-1	19DV916-1	16DV629-M	16DV629-I	19DV911-2	19DV912-1
	279**	276	274	230	220	30	25	23	23	20	5
Основные компоненты, мас. %											
SiO <sub>2</sub>	44.81	44.04	45.20	45.92	44.13	44.57	44.87	40.22	47.47	40.89	45.78
TiO <sub>2</sub>	0.35	0.39	0.42	0.48	0.38	0.42	0.39	0.36	0.43	0.32	0.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.76	7.65	8.38	9.72	7.87	7.29	7.12	7.63	8.40	6.32	8.76
FeO	11.04	11.65	11.58	12.42	11.69	12.09	12.27	18.34	12.27	11.84	12.90
MnO	0.17	0.18	0.18	0.22	0.18	0.17	0.18	0.17	0.22	0.18	0.19
MgO	25.41	24.82	22.97	20.12	24.12	25.36	25.33	11.51	11.44	27.21	21.58
CaO	5.75	5.56	5.78	7.17	5.70	4.91	5.05	12.08	14.98	4.62	6.38
Na <sub>2</sub> O	0.84	0.79	1.06	0.65	1.11	1.12	0.78	1.00	1.45	0.40	1.18
K <sub>2</sub> O	0.50	0.48	0.52	0.58	0.67	0.52	0.57	0.33	0.19	0.37	0.69
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.08	0.09	0.07	0.07	0.09	0.09	0.05	0.07	0.06	0.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57	0.48	0.45	0.15	0.49	0.50	0.54	0.60	0.33	0.62	0.21
NiO	0.15	0.13	0.12	0.09	0.12	0.12	0.13	0.28	0.08	0.11	0.10
S	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	4.19	1.01	0.29	0.12
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
П.п.п.	2.54	3.72	3.20	2.36	3.44	2.80	2.63	3.23	1.66	6.78	1.56
Халькофильные металлы											
Zn	80	86	78	99	75	83	89	59	62	74	96
Cu	47	28	39	48	36	31	46	1179	1336	176	183

Примечание. Содержание петрогенных оксидов определены методом РФА по схеме НСАМ ВИМС 439-РС на вакуумном спектрометре Axios mAX Advanced (PANalytical, Нидерланды) в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН (аналитик А.И. Якушев). Для обр. 16DV629-1-2 индексы DV629-М и -I отвечают фрагментам рудоносного лейкогаббро – бедным и относительно богатым халькопиритом соответственно.  
\* Номер образца, \*\* глубина, км.



**Рис. 3.** Вариации нормативного состава пород, содержаний S, Ni, Cu и изотопного состава серы по стратиграфическому разрезу апофиза DV10. Построено по данным табл. 1 и 2 и валовым составам пород, представленных в (Пшеницын и др., 2022).

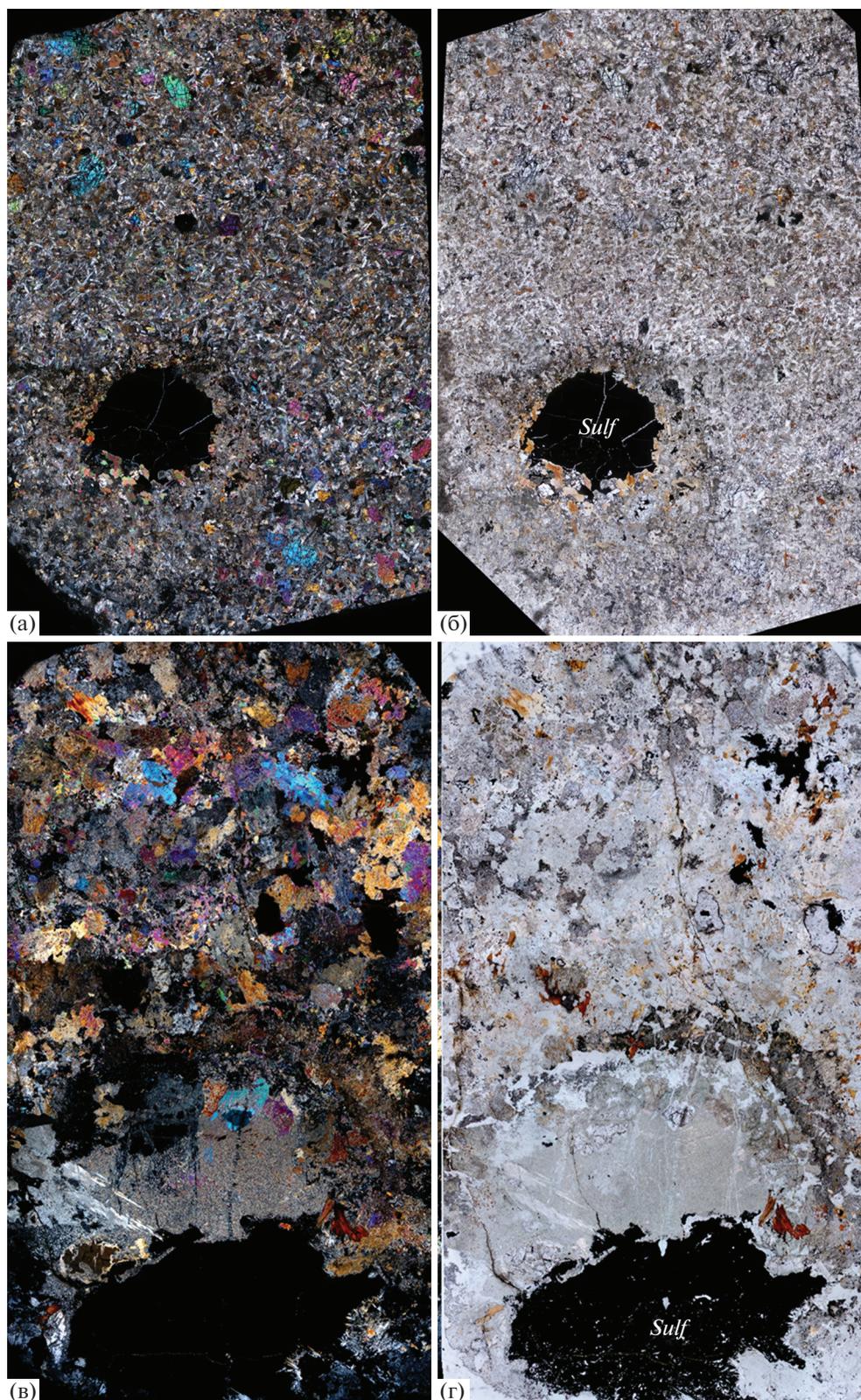
серу; в двух случаях пришлось ограничиться меньшим количеством вещества – 8 мкг (обр. 19DV908-1) и 23 мкг (обр. 19DV928-1). Для проведения изотопного анализа серы навески сульфидных минералов были конвертированы в  $\text{SO}_2$  с помощью элементного анализатора FlashEA HT 1112 при  $1020^\circ\text{C}$  в реакторе, заполненном  $\text{CuO}$  и  $\text{WO}_3$ . Образцы и стандарты в оловянных капсулах последовательно помещались в реактор с помощью автосэмплера. Изотопный состав серы в газе  $\text{SO}_2$  измерялся методом CF-IRMS в постоянном потоке гелия на масс-спектрометре DELTA V + (Finnigan, Германия). В конце и начале каждой серии образцов измерялись международные стандарты (IAEA-S-1, IAEA-S-2), референтные значения которых ( $-0.3$  и  $+22.67\text{‰}$  соответственно) использовались для калибровки данных в шкале VCDT (Vienna Canyon Diablo Troilite):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{образец}} = \left( \frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{образец}} / \left( \frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{VCDT}} - 1.$$

Воспроизводимость данных, полученных вышеописанным методом, составляет  $\pm 0.2\text{‰}$ .

**Результаты измерений** приведены в табл. 1 и показаны на рис. 3. Главная особенность, которая прослеживается в поведении изотопной системы

серы, – сильное обогащение тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$  сульфидов из придонной части апофиза DV10, расположенной ниже главного рудоносного горизонта. Все четыре образца на стратиграфических уровнях в интервале 0–11 м от нижнего контакта демонстрируют значения  $\delta^{34}\text{S}$  от  $+6$  до  $+12\text{‰}$ , причем максимальное обогащение изотопом  $^{34}\text{S}$  характерно для базального пикродолерита с минимальным содержанием серы ( $0.12\%$  S или  $\sim 0.3\%$  сульфидов), тогда как минимальное для этого горизонта значение  $\delta^{34}\text{S} = +6.2\text{‰}$  наблюдается в оливиновом габбронорите, содержащем  $0.82\%$  S ( $\sim 2.3\%$  сульфидов). В сульфидах вышележащих богатых руд изотопный состав серы не показывает значимого обогащения тяжелым изотопом – величины  $\delta^{34}\text{S}$  варьируют в интервале  $+2.1\text{‰}$ ... $+2.5\text{‰}$ . Выше по разрезу содержание серы в породах редко превышает  $0.1$  мас. %, а значения величины  $\delta^{34}\text{S}$  снижаются до  $+1\text{‰}$  и даже до отрицательного значения на верхнем контакте апофиза (рис. 3). Величины  $\delta^{34}\text{S}$ , измеренные в пяти пробах, отобранных из двух сульфидных глобул из пикродолерита на нижнем контакте (пробы 10 и 11 в табл. 1), оказались неразличимы в рамках аналитической погрешности и в среднем составляют  $+8.65 \pm 0.34\text{‰}$  ( $n = 5$ ).



**Рис. 4.** Панорамные изображения шлифов для двух пород с сульфидными каплями. Фото слева при скрещенных николях, справа – в проходящем свете. (а), (б) – пикродолерит, обр. 16DV627-1-2; (в), (г) – рудоносное лейкогаббро, обр. 16DV629-1-2 (табл. 1).

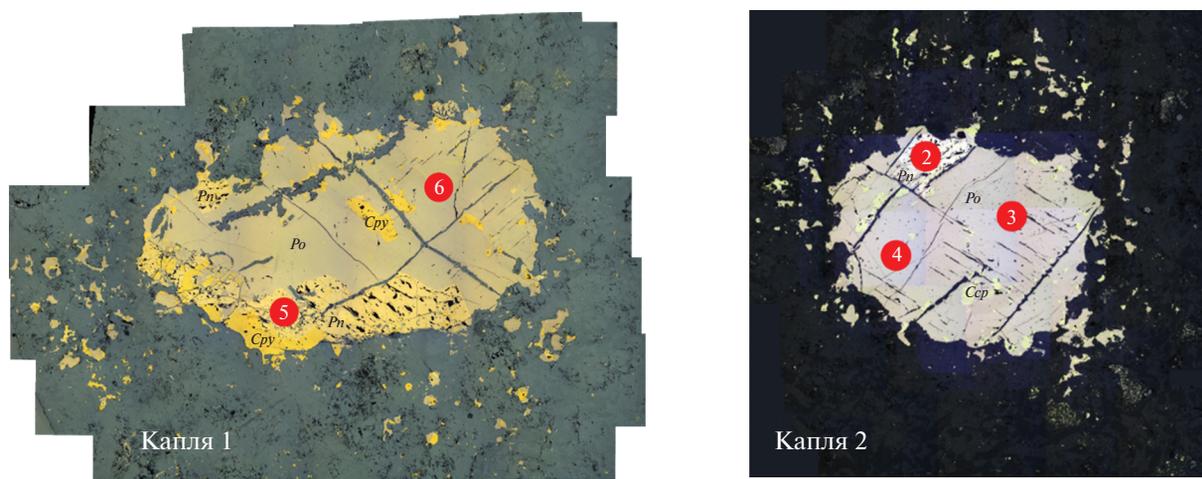


Рис. 5. Микроизображения двух срезов сульфидной капли из пикродолерита, обр. 16DV627-1-2. Номерами обозначены участки механического отбора микропроб сульфидов при помощи алмазной иглы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Неоднородное распределение рудоносных пород по вертикальному разрезу апофиза DV10 указывает на накопление сульфидного материала в нижней части субкамеры из основного объема габроноритовой магмы, находящейся в области силикатно-сульфидной несмесимости. Уникальное расположение главной рудной залежи, приуроченной к раздву апофиза, позволяет предполагать, что наряду с вертикальным транспортом сульфидов с более высоких стратиграфических уровней (Пшеницын и др., 2020) имели место горизонтальные перемещения сульфидоносных масс в виде гетерогенных магм или кашеобразных неконсолидированных кумулатов — вдоль нижнего контакта с вмещающими породами. Эти процессы, очевидно, сопровождалось отложением сульфидов в локальных карманах и депрессиях (Пшеницын и др., 2022). При этом происходило выдавливание интеркумулусных расплавов из порового пространства субкотектических ( $OI \pm PI$ ) существенно оливиновых кумулатов, о чем свидетельствует резкое обеднение нормативным клинопироксеном богатых руд (см. распределение  $Cpx$  на рис. 3).

Ключевой вопрос касается источника серы для образования сульфидов, находящихся в виде рассеянной минерализации и глобулярно-сидеронитовых образований. Представляет этот материал ювенильную серу или образовался как результат экстракции изотопно-тяжелой серы из вмещающих толщ? Казалось бы, ответ очевиден — ведь сульфиды базального горизонта демонстрируют обогащение тяжелой серой. Здесь обращает внимание, что максимальные значения  $\delta^{34}S$ , отвечающие примерно  $+(8-12)\%$ , характерны для пород с низким содержанием сульфидов вблизи

непосредственного контакта, тогда как изотопный состав сульфидных руд и сульфидов, рассеянных по породам большей части апофиза DV10, не превышает значений  $+2.5\%$  (табл. 1). Этот предел согласуется с результатами предыдущих исследований, показанных на рис. 2.

Таким образом, механизм аддитивной контаминации довыренских магм должен учитывать взаимодействие магматического резервуара с мантийными значениями  $\delta^{34}S$  ( $0...+2\%$ ) с вмещающими породами, имеющими более широкий диапазон изотопного состава серы. Среди возможных сценариев такого взаимодействия можно выделить два. Первый предполагает взаимодействие магм с сульфидами вмещающих толщ, обогащенными тяжелым изотопом серы ( $\delta^{34}S$  выше примерно  $+10\%$ ); а второй — с породами, содержащими сульфиды с бимодальным распределением величин  $\delta^{34}S$  — около  $+2.5\%$  и выше  $+10\%$ . В ситуации, когда условный контаминант представляет гетерогенную смесь источников серы с разным изотопным составом, требуется анализ множества моделей смешения, с вариациями пропорций магма/порода. Для решения подобной задачи необходимо оценить диапазон изотопных характеристик серы во вмещающих породах.

Среди первых оценок приводилось значение  $\delta^{34}S = +3.2\%$ , полученное для пирротина из кварц-пироксен-плагиоклазового роговика с густой  $Po-Cpy$  вкрапленностью в подошве Йоко-Довыренского массива (Виноградов, Гриненко, 1964). Позднее С.А. Гурулев и др. (1978) представили значение  $\delta^{34}S = -0.18\%$  для пирротина, характеризующего минерализацию песчаных прослоев в толщах тонкого флишеподобного переслаивания ондокской свиты в основании плутона (Конников, 1986). Более обогащенные изо-

**Таблица 3.** Составы и изотопные характеристики вмещающих пород

Компоненты	07DV104-2	07DV105-1	17DV815-1	17DV842-1
SiO <sub>2</sub>	58.59	57.30	81.92	32.22
TiO <sub>2</sub>	0.77	0.69	0.31	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.46	12.89	3.08	1.39
FeO	5.01	5.22	4.90	6.23
MnO	0.08	0.05	0.01	0.35
MgO	2.36	2.41	1.60	9.28
CaO	9.39	10.97	0.24	21.19
Na <sub>2</sub> O	1.34	0.70	0.08	<0.05
K <sub>2</sub> O	3.55	3.05	0.32	0.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.08	0.05	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.012	0.010	0.020	0.002
NiO	0.005	0.004	0.004	
S	1.96	3.08	3.26	0.16
П.п.п.	1.60	2.79	3.58	27.97
Сумма	99.23	99.24	99.38	99.17
δ <sup>34</sup> S, ‰	н.д.	н.д.	9.40 ± 0.14 (n=2)	2.20

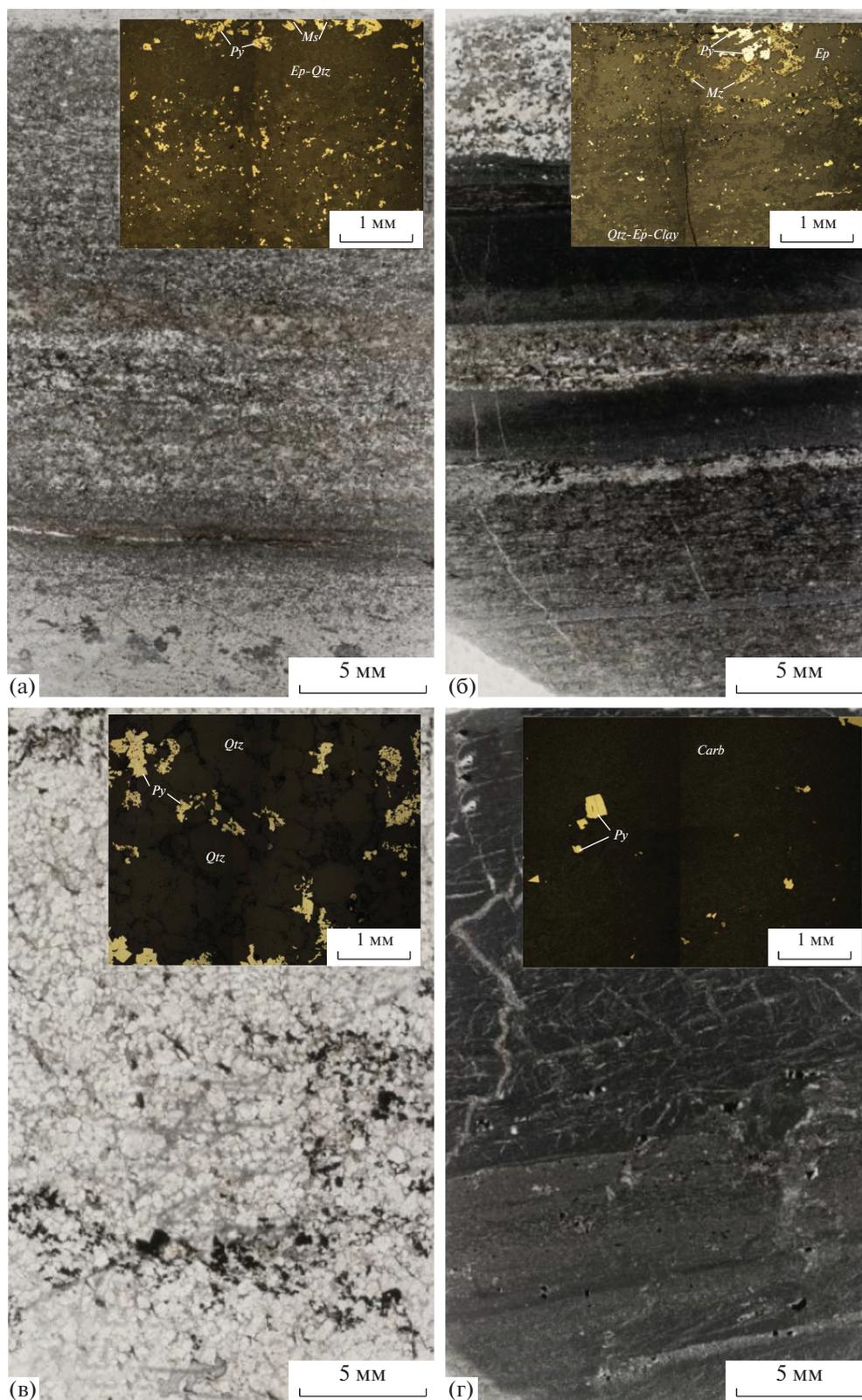
топом <sup>34</sup>S сульфиды были обнаружены Готовым и др. (1998) в алевролите с пирит-пирротинowymi жилками и доломите с пирит-сфалеритовой минерализацией – в обоих случаях δ<sup>34</sup>S = +7.8‰. Наиболее широкие вариации изотопного состава серы сульфидов из вмещающих пород были представлены в диссертации Л.Н. Гриненко (1986): результаты изучения около 30 образцов продемонстрировали широкий диапазон величин δ<sup>34</sup>S от –10‰ до почти +27‰ с модой δ<sup>34</sup>S ≅ +2‰ при среднем содержании серы 0.54 ± 0.15 мас. %. Петрографические характеристики изученных образцов и их геологическое положение в этой работе не приводятся.

Новые данные о вмещающих сульфидоносных породах были получены нами для четырех образцов (рис. 6), в которых изучен макроэлементный и минеральный состав (табл. 3). Образцы полосчатых черных сланцев по алевролиту 07DV104-2 и 07DV105-1 были отобраны из толщ, подстилающих срединную часть Йоко-Довыренского массива – на расстоянии 340 и 300 м от нижнего контакта (участок Большой). Образец кварцевого песчаника 17DV815-1 отобран в северо-восточном замыкании плутона в южной оконечности оз. Иняптук (участок Озерный), примерно в 500 м от его нижнего контакта. Образец слабо минерализованного кварцсодержащего доломита 17DV842-1

представляет участок Рыбачий и отобран в долине р. Ондоко на расстоянии ~1700 м к северо-западу от нижнего контакта. Разновидности отобранных пород характеризуют разнообразие верхнепротерозойских песчано-сланцевых толщ ондококой серии, включающих прослой карбонатных пород (Конников, 1986). Сульфидная минерализация во всех образцах представлена, главным образом, пиритом (рис. 6). Несмотря на обилие сульфидов в обр. 07DV104-2 и 07DV105-1 (примерно 5.5 и 10% соответственно) отобрать достаточно чистые тонкозернистые фракции не удалось. Можно только предположить, что значения δ<sup>34</sup>S для этих образцов близки +8.0, полученным для пиритносного алевролита Готовым и др. (1998). Мы изучили изотопный состав серы в образцах 17DV815-1 и 17DV842-1 (табл. 3).

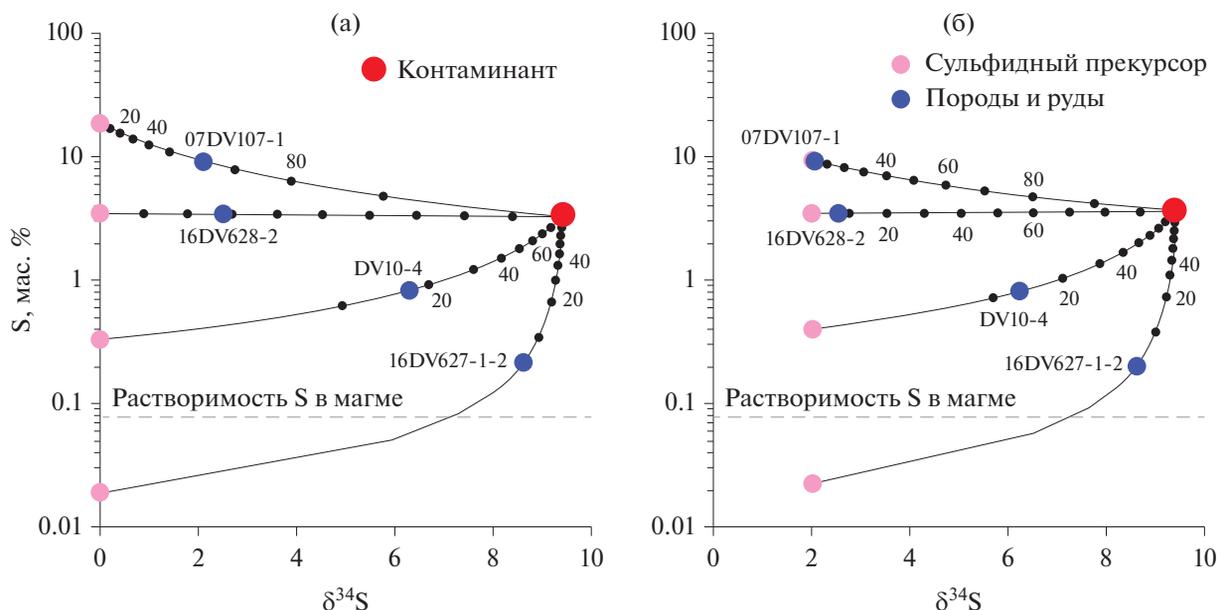
**Массбалансовые расчеты смешения источников серы.** Традиционный подход к оценке масштабов контаминации ортомагматических систем коровым материалом включает использование массбалансовых уравнений, описывающих смешение двух резервуаров (компонентов), которые применительно к изотопному составу серы имеют вид (Ripley, Li, 2003):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{смеси}} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{кон}} f_{\text{кон}} C_{\text{кон}}^{\text{S}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{маг}} f_{\text{маг}} C_{\text{маг}}^{\text{S}}}{f_{\text{кон}} C_{\text{кон}}^{\text{S}} + f_{\text{маг}} C_{\text{маг}}^{\text{S}}}, \quad (1)$$



**Рис. 6.** Микроизображения изученных вмещающих пород (в проходящем свете) с примерами пиритовой минерализации (вставки в отраженном свете).

Образцы полосчатых черных сланцев по алевролиту: (а) – обр. 07DV104-2, (б) – обр. 07DV105-1 (с прослоями кварцевых песчаников); (в) – кварцевый песчаник, обр. 17DV815-1; (г) – пиритонесный кварцсодержащий доломит, обр. 17DV842-1.



**Рис. 7.** Расчетные линии контаминации исходных сульфидоносных систем (сульфидных прекурсоров) компонентом с характеристиками пиритиносного кварцита, обр. 17DV815-1 (табл. 3). Синие кружки представляют реальные сульфидоносные породы и руды (табл. 1). Цифры вдоль линий смешения характеризуют пропорцию контаминанта. Серый пунктир отвечает растворимости серы в довыренической магме (Ariskin et al., 2016).

где  $\delta^{34}S_{кон}$  и  $\delta^{34}S_{маг}$  – изотопные составы,  $f_{кон}$  и  $f_{маг} = 1 - f_{кон}$  – пропорции смешения,  $C_{кон}^S$  и  $C_{маг}^S$  – концентрации серы для ассимилированного компонента (контаминанта) и исходной сульфидоносной магмы. В знаменателе этого выражения стоит валовое содержание серы в контаминированной системе (финальной смеси компонентов). Аналогичный расчет валовых содержаний для главных и примесных элементов в смеси позволяет оценить реалистичность модельных значений  $f_{кон}$  и  $f_{маг}$ . Это нередко упускается из виду, когда обсуждение эффектов ассимиляции вмещающих пород сводится исключительно к анализу изотопных, но не химических характеристик.

При использовании уравнения (1) не принимается во внимание степень гомогенизации изотопного отношения серы в контаминированной магматической системе и предполагается, что продукты смешения представляют собой совокупность сульфидных кластеров с равновероятным распределением значений  $\delta^{34}S_{смеси}$  по объему. Эта проблема остро встает при попытках интерпретации данных по рудоносным породам и рудам, которые изначально могли образоваться в результате предшествующего накопления сульфидов с ювенильными характеристиками серы. Поэтому при однородном распределении изотопных характеристик серы в зернах рудных минералов (особенно при высокой пропорции контаминанта) масс-ба-

лансовые расчеты необходимо дополнять аргументами о возможных механизмах изотопного уравновешивания в смеси.

На рис. 7 показаны расчетные линии смешения в системах рудоносная магма–контаминант, где в качестве последнего выбрана условно-вмещающая порода с характеристиками пиритиносного кварцита, обр. 17DV815-1, содержащего 3.26 мас. % относительно тяжелой серы состава  $\delta^{34}S_{кон} = +9.4\text{‰}$  (табл. 3). Объектом моделирования явились четыре образца из апофиза DV10: (1) пикродолерит 16DV627-1 с крупными сульфидными каплями и средними характеристиками, отвечающими  $\delta^{34}S = +8.65\text{‰}$  при 0.22% S в породе, (2) оливиновый габбронорит DV10 с мелкими сульфидными каплями ( $\delta^{34}S = +6.2\text{‰}$ , 0.82% S), (3) рудоносный оливиновый габбронорит 16DV628-2 ( $\delta^{34}S = +2.53\text{‰}$ , 3.43% S) и (4) сидеронитовая руда 07DV107-1 ( $\delta^{34}S = +2.09\text{‰}$ , 9.11% S). С учетом отмеченных выше неопределенностей, эти расчеты носят полуколичественный характер, а возможность контаминации пород с еще более утяжеленной серой не рассматривается (см. данные для образцов 16DV627-1-3 и 19DV928-1 в табл. 1).

Если каждый из выбранных образцов представляет результат смешения, согласно уравнению (1), то неизвестными являются состав одного из компонентов смеси – исходной сульфидоносной магмы (включая  $\delta^{34}S_{маг}$  и содержание серы

$C_{\text{маг}}^S$ ) и пропорция контаминанта  $f_{\text{кон}}$ , который надо добавить к этому сульфидному прекурзору, чтобы состав продукта смешения совпал с реальной рудой или породой. Задача упрощается, если известен или задан изотопный состав прекурсора: в нашем случае изучены два варианта, отвечающие ювенильной сере со значениями  $\delta^{34}S_{\text{маг}} = 0$  (рис. 7а) и  $\delta^{34}S_{\text{маг}} = +2$  (рис. 7б). Тогда решение можно найти аналитически, если к уравнению (1) добавить соотношения для оценки валового состава серы:

$$S_{\text{смеси}} = f_{\text{кон}} C_{\text{кон}}^S + f_{\text{маг}} C_{\text{маг}}^S \quad \text{и} \quad f_{\text{маг}} = 1 - f_{\text{кон}} \quad (2, 3)$$

или численно – путем подбора оптимальных значений  $\delta^{34}S_{\text{маг}}$ ,  $C_{\text{маг}}^S$  и  $f_{\text{кон}}$  из серии произвольных параметров. Показанные на рис. 7 данные получены вторым способом.

В случае  $\delta^{34}S_{\text{маг}} = 0$  для богатой сидеронитовой руды имеем прекурсор с содержанием серы, вдвое превышающим рудную – 18.5 мас. % S. Это отвечает примерно 50% сульфидов в исходной системе. Такая оценка носит виртуальный характер, показывая, что для образования руды с наблюдаемыми изотопно-химическими характеристиками существенное количество сульфидов должно быть заранее аккумулировано из основного объема магмы. Для рудоносного оливинового габбронорита, обр. 16DV628-2, виртуальное содержание серы в прекурсоре практически совпадает с возможным контаминантом, а в случае пород-капельников, содержащих менее 1 мас. % S, но демонстрирующих высокие значения  $\delta^{34}S_{\text{маг}} > +6$ , необходимо постулировать исходную магму с более низким (0.33 мас. % S для обр. DV10) и крайне низким содержанием серы (обр. 16DV627-1). Решение задачи для сидеронитовой руды требует максимальной пропорции контаминанта около 60%. В случае обр. 16DV628-2 имеем около 30% ассимилированного материала, а для образцов пород с глобулярными сульфидами – DV10 и 16DV627-1 – 17 и 6% соответственно (рис. 7а).

Высокие пропорции контаминанта для рудных образцов предполагают аномальные петрохимические характеристики гибридных систем, указывая на то, что смещение изотопного состава  $\delta^{34}S_{\text{маг}}$  от 0 до примерно +2 должно произойти при гораздо более низком содержании сульфидов в исходной магме, еще до их аккумуляции в камере. Тогда как крайне низкое содержание серы в возможном прекурсоре пикродолерита, обр. 16DV627-1 (рис. 7а), несет другой сигнал. Очевидно, что сам факт наличия сульфидных капель в этом образце указывает на насыщение магмы сульфидной фазой, т.е. содержание серы в магме не ниже 0.08 мас. %

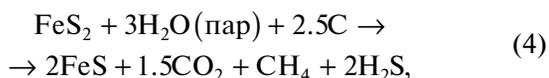
(Ariskin et al., 2016), см. пунктир на рис. 7. Если такую концентрацию принять за исходную (по прежнему полагая  $\delta^{34}S_{\text{маг}} = 0$ ), ассимиляция пород того же изотопного состава ( $\delta^{34}S_{\text{кон}} = +9.4\%$ ) предсказывает содержание в них серы порядка 0.25 мас. %, но долю контаминанта около 80%. Здесь вновь встает проблема аномально высокой степени контаминации исходной магматической системы. Подобные оценки противоречат устойчивым петрохимическим трендам и геохимическим характеристикам приконтактных пород Довыренского комплекса, а также результатам термодинамического моделирования, указывающим в целом на незначительные вариации температуры и состава родительских магм (Ariskin et al., 2018b).

Допуская исходную магму со значением  $\delta^{34}S_{\text{маг}} = +2$  (близким изотопному составу руд апофиза DV10, табл. 1), удастся минимизировать проблему избыточной ассимиляции для богатых сульфидами пород (рис. 7б). Однако она остается для пикродолерита, обр. 16DV627-1, если, подобно предыдущему случаю, допустить, что содержание серы в исходной магме отвечает ее растворимости. Условие  $S_{\text{маг}} = 0.08$  мас. % совместимо с решением задачи для этого образца, если контаминант содержит только 0.45 мас. % S, а степень ассимиляции составляет около 70%. Мы полагаем, что решение этой дилеммы лежит в плоскости геологических наблюдений, показывающих, что наиболее богатые изотопом  $^{34}\text{S}$  сульфиды встречаются именно в зоне эндоконтакта пластового апофиза (рис. 3). Это предполагает важную роль контактовых процессов, которые могли влиять на обмен изотопами серы между магматическим резервуаром и вмещающими породами.

#### Изотопный обмен посредством газовой фазы?

По нашим данным, температуры исходных магм Йоко-Довыренского массива варьировали в диапазоне ~1300–1200°C, причем минимальные оценки характерны для его краевых частей и ассоциирующих силлов/апофиз (Ariskin et al., 2016, 2018b). По данным (Кислов, 1998), ореол термического воздействия на вмещающие толщи колеблется от 100–200 до 400 м, а алевриты экзоконтакта преобразованы в существенно кварц-биотитовые и плагиоклаз-амфибол-пироксеновые роговики, мощность которых может достигать 3–5 м, реже 10 м. Подобный контактовый метаморфизм предполагает крупномасштабную дегидратацию с возможностью термохимического разложения сульфидов в осадочных породах, примыкающих к интрузивному контакту. На важность этих процессов одним из первых указал Э. Рипли (Ripley, 1981) применительно к проблемам сульфидной минерализации месторождения Dunka Road (Дулут-

ский комплекс, Миннесота). Он предложил реакцию разложения пирита по схеме:



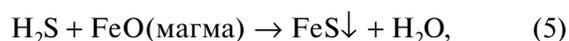
допустив, что новообразованный  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащий флюид может взаимодействовать с троктолитовой магмой, продуцируя сульфиды с переменным изотопным составом серы. В работе (Poulson, Ohmoto, 1989) представлен термодинамический анализ ситуации, когда термохимическое воздействие проявляется в сильно-восстановительных условиях на контактах плутонов с графитосодержащими и сульфидоносными пелитами. При этом было установлено, что в условиях низких давлений, высоких температур и пониженного потенциала кислорода основными компонентами флюида действительно являются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Причем появление в паровой фазе сероводорода при высоких температурах снижает активность  $\text{H}_2\text{O}$ , расширяя диапазон условий дегидратации сульфидоносных осадочных пород. Позднее (Tomkins, 2010) представил серию расчетов для более широкого спектра редокс-условий и давлений, используя программы TERMOCALC и PerpleX.

Таким образом, генерация  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащих флюидов по периферии интрузивного тела несет потенциал для селективного переноса серы из графитоносных пелитов в магматическую камеру, не требуя полного плавления и объемной ассимиляции вмещающих пород (Poulson, Ohmoto, 1989). Данный механизм идеально подходит для геологических условий формирования Довыренского комплекса, включающего интрузивные тела и апофизы, внедрившиеся в толщи углеродсодержащих карбонатно-терригенных пород Ондокской серии (Гурулев, 1965; Конников, 1986). Косвенным подтверждением такого переноса является понижение содержаний (вплоть до полного исчезновения) органического углерода в терригенных породах по направлению к контакту с интрузивом (Кислов, 1998).

Возможность эффективного переноса изотопов серы через зону контакта двух сульфидоносных резервуаров с разными величинами  $\delta^{34}\text{S}$  связана с тем, что сероводородная компонента флюида наследует изотопный состав серы вступающего в реакцию разложения пирита. В силу высоких температур протекания однонаправленной реакции (4), изотопное фракционирование серы между продуктами реакции – пирротинном и сероводородом – можно считать ничтожно малым. Согласно уравнению фракционирования  $\text{Po-H}_2\text{S}$  (Li, Liu, 2006), при  $1000^\circ\text{C}$  (максимальная температура, для которой приводятся оценки изотопного

фракционирования авторами работы) коэффициент фракционирования серы в данной системе составляет  $0.15\text{‰}$ . Эта оценка является минимальной и соответствует максимальным температурам контактовых процессов, сопровождавших становление Довыренского комплекса. Максимальная оценка, соответствующая началу массового термического разложения пирита ( $\approx 500^\circ\text{C}$ , Yan et al., 2008), составляет  $0.42\text{‰}$ . Интервал данных оценок сопоставим по величине с точностью изотопного анализа серы. Таким образом, величина  $\delta^{34}\text{S}$  сероводорода, образующегося при термическом разложении пирита, должна быть близка к таковой в исходном пирите.

Взаимодействие флюида, содержащего сероводород, с двухвалентным железом сульфидоносной магматической расплава можно представить в виде реакции:



в результате которой формируются сульфиды, с изотопным составом серы, унаследованным от исходной магмы и приобретенным при разложении сульфидов окружающих пород. Данный механизм объясняет присутствие пикродолеритов с высокими величинами  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах и низкими содержаниями серы на контакте апофиза, а также отсутствие или незначительные сигналы контаминации в оливиновых кумулатах, удаленных от интрузивного контакта. Кроме того, реакция (4) предполагает экстракцию серы из определенного объема вмещающих пород в единую флюидную фазу, что обеспечивает гомогенизацию изотопных характеристик серы, извлеченной из вмещающих пород до начала протекания реакции (5). Это также помогает снять противоречия, возникающие при рассмотрении простой аддитивной контаминации.

Приведенная схема требует экстракции из магматического расплава железа в весовой пропорции, примерно вдвое превышающей количество привнесенной серы. Для пикродолерита, обр. 16DV627-1, содержащего  $\sim 0.2$  мас. % S (табл. 1), это эквивалентно обеднению расплава FeO примерно на  $0.5\%$ . Подобные соотношения снимают проблему объемной ассимиляции осадочных пород при образовании сульфидных капель, обогащенных тяжелым изотопом серы  $^{34}\text{S}$ . Таким образом, в качестве фактора, приводящего к значительному утяжелению изотопного состава серы в подошве апофиза DV10 при магматических температурах, можно рассматривать взаимодействие расплава с  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащим флюидом, по сути метаморфогенной природы (Tomkins, 2010). В случае продолжительной экстракции сероводорода из большего

объема осадков или осадочных пород, а также при более низких температурах взаимодействия возможен дополнительный изотопный сдвиг серы в сульфидном веществе, не превышающий 0.5–1‰.

**Экспериментальные доказательства.** Недавно представлены результаты экспериментов по частичному плавлению черных сланцев (пелитов) формации Вирджиния (Virginia Formation), отобранных за пределами ореола термического воздействия магм Дулутского комплекса на вмещающие породы (Virtanen et al., 2020). Опыты проводились при давлении 2 кбар в температурном интервале 700–1000°C. Они показали, что при 700°C происходит дегидратация гидросиликатов с выделением большей части серы и углерода из сланцев во флюидную фазу, а при 1000°C исходные сульфиды преобразуются в капельки Cu-Ni-содержащего пирротина. Это интересное наблюдение подтверждает эффективность контактово-метаморфических процессов, основанных на реакции (4).

## ВЫВОДЫ

(1) Высокоточный изотопный анализ серы с применением методов локального механического отбора во фракциях сульфидов проведен для 10 образцов плагиоперидотитов, представляющих стратиграфический разрез мощного (около 300 м) раздува рудоносного апофиза Йоко-Довыренского массива в Северном Прибайкалье. Установлены широкие вариации значений  $\delta^{34}\text{S}$  от +11 до –1.9‰, причем максимальное обогащение сульфидов тяжелой серой наблюдается в породах, слагающих ~10-метровый горизонт у нижнего контакта апофиза, а минимальные – в его прикрьельной части.

(2) Сульфидные капли из пикродолерита непосредственно из нижнего контакта апофиза (Пшеницын и др., 2020) демонстрируют узкий диапазон величин  $\delta^{34}\text{S}$  ( $+8.65 \pm 0.34\text{‰}$ ,  $n = 5$ ). Богатые сидеронитовые руды, рудоносные оливиновый габбронорит и дайка лейкогаббро характеризуются устойчивыми значениями  $\delta^{34}\text{S}$  в пределах от +2.09 до +2.53‰.

(3) Методом рентгенофлюоресцентного анализа изучены составы четырех образцов из вмещающих карбонатно-терригенных толщ, при этом установлены достаточно высокие содержания серы – до 3–3.5 мас. %, отвечающие присутствию около 10% сульфидов. Для образца пиритиноносного кварцита (17DV815-1) получена оценка  $\delta^{34}\text{S} = +9.40 \pm 0.14\text{‰}$ ; в пиритиносном доломите –  $\delta^{34}\text{S} = +2.20\text{‰}$ .

(4) Показано, что простые схемы аддитивного смешения изотопно-контрастных резервуаров,

отвечающих ювенильному магматическому источнику ( $\delta^{34}\text{S} = 0$  и +2‰) и пириту с тяжелой серой ( $\delta^{34}\text{S} = +9.4\text{‰}$ ), требуют высокой степени ассимиляции вмещающих пород (до 60–80%), с необходимостью изотопного уравнивания гибридной системы. В случае контактового пикродолерита с сульфидными глобулами подобный механизм смешения несовместим с оценкой растворимости сульфидной серы в магме Йоко-Довыренского массива – около 0.08 мас. % (Ariskin et al., 2016).

(5) Для объяснения высоких значений  $\delta^{34}\text{S}$  в породах подошвы плагиоперидотитового апофиза предложен альтернативный механизм контаминации сульфидонасыщенной магмы, основанный на термическом разложении пирита из вмещающих толщ. Этот процесс сопровождается образованием контактово-метаморфического  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащего флюида (Poulson, Ohmoto, 1989), взаимодействие которого с магматическим расплавом по периферии интрузивного тела приводит к образованию небольшого количества сульфидов с повышенными и высокими значениями  $\delta^{34}\text{S}$ . Подобная схема не требует объемной ассимиляции вмещающих пород и согласуется с петролого-геохимическими характеристиками магм массива и производных кумулатов.

*Благодарности.* Авторы благодарны Г.С. Николаеву (ГЕОХИ РАН) и Е.В. Кислову (ГИН СО РАН) за помощь при полевых исследованиях и консультации, касающиеся представленных материалов. Физико-химическая трактовка полученных результатов в значительной мере стимулирована их обсуждением с В.Б. Поляковым (ИЭМ РАН). Особая признательность рецензентам – М.А. Юдовской (ИГЕМ РАН) и А.С. Мехоношину (ИГХ СО РАН) – за ценные замечания по содержанию рукописи.

*Финансовые источники.* Статья представляет результаты проектов Российского Научного Фонда (гранты № 16-17-10129 и №18-17-00126). Подготовка препаратов для отбора сульфидных фракций и минералогических исследований проводилась в рамках Госзадания ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН. Исследование состава минеральных фаз проведено в лаборатории локальных методов исследования вещества на кафедре петрологии МГУ им. М.В. Ломоносова (аналитики В.О. Япаскурт и Н.Н. Кортаева).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В. и др. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в Неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // Геохимия. 2013. № 11. С. 955–972.

- Арискин А.А., Николаев Г.С., Данюшевский Л.В. и др. Геохимические свидетельства фракционирования платиноидов иридиевой группы на ранних стадиях дифференциации довыренских магм // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 5. С. 573–588.
- Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Фиорентини М.Л. и др. Петрология, геохимия и происхождение сульфидоносных и ЭПГ-минерализованных троктолитов из зоны Конникова в Йоко-Довыренском расслоенном интрузиве // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 5–6. С. 748–773.
- Бабурин Л.М. Геологическое строение и металлонность Довыренского базит-гипербазитового массива. Окончательный отчет о результатах поисково-разведочных работ Байкальской комплексной партии за 1960–1963 гг. Улан-Удэ: Бурятское геологическое управление, 1964. 429 с.
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н. О влиянии вмещающих пород на изотопный состав серы сульфидов // Геохимия. 1964. № 2. С. 491–499.
- Глотов А.И., Кислов Е.В., Орсов Д.А. и др. Геохимия изотопов серы в различных типах сульфидного оруденения Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 2. С. 228–233.
- Гриненко Л.Н. Источники серы базит-гипербазитовых пород и связанных с ними сульфидных медно-никелевых руд. Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М.: ГЕОХИ РАН, 1986. 422 с.
- Гурулев С.А. Геология и условия формирования Йоко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М.: Наука, 1965. 122 с.
- Гурулев С.А., Трунева М.Ф., Кавиладзе М.Ш., Мелашвили Т.А. Изотопный состав серы медно-никелевых месторождений Северного Прибайкалья в связи с процессами магматического замещения // Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузивах. М.: Наука, 1978. С. 125–135.
- Дистлер В.В., Степин А.Г. Малосульфидный платиноносный горизонт Йоко-Довыренского расслоенного гипербазит-базитового интрузива (Северное Прибайкалье) // Докл. РАН. 1993. Т. 328. № 4. С. 498–501.
- Израилевич И.С., Калашников В.А., Залесов Ю.Н., Бажин А.Ф. Из истории масс-спектрометрической лаборатории ЦЗЛ УЭХК // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 4. С. 316–318.
- Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: Изд. БНЦ, 1998. 265 с.
- Конников Э.Г. Дифференцированные гипербазит-базитовые комплексы докембрия Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1986. 127 с.
- Корост Д.В., Арискин А.А., Пишеницын И.В., Хомяк А.Н. Рентгеновская компьютерная томография как метод реконструкции 3D-характеристик рассеянных сульфидов и шпинелида в плагиодунитах Йоко-Довыренского интрузива // Петрология. 2019. Т. 27. № 4. С. 401–419.
- Качаровская Л.Н., Конников Э.Г., Кавиладзе М.Ш. Изотопный состав серы и генезис сульфидных руд Йоко-Довыренского базит-гипербазитового массива // Геология и геофизика. 1986. № 5. С. 52–57.
- Лихачев А.П. Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения. М.: Эслан, 2006. 496 с.
- Мануйлова М.М., Зарубин В.В. Вулканогенные породы докембрия Северного Прибайкалья. Л.: Наука, 1981. 88 с.
- Орсов Д.А., Мехоношин А.С., Э.Г. Канакин С.В. и др. Габбро-перидотитовые силлы верхнерифейского Довыренского интрузивного комплекса (Северное Прибайкалье, Россия) // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 5. С. 589–605.
- Пишеницын И.В., Арискин А.А., Николаев Г.С. и др. Морфология, минералогия и состав сульфидных капель в пикродолеритах из придонных апофиз Йоко-Довыренского расслоенного интрузива // Петрология. 2020. Т. 28. № 3. С. 280–297.
- Пишеницын И.В., Арискин А.А., Николаев Г.С. и др. Протосульфидные расплавы в рудоносных габброперидотитовых силлах Йоко-Довыренского интрузива // Геохимия. 2022. (в печати).
- Радько В.А. Модель динамической дифференциации интрузивных траппов Сибирской платформы // Геология и геофизика. 1991. № 11. С. 19–27.
- Радько В.А. Фации интрузивного и эффузивного магматизма Норильского района. СПб.: ВСЕГЕИ, 2016 г. 226 с.
- Рыцк Е.Ю., Шалаев В.С., Ризванова Н.Г. и др. Олоkitская зона Байкальской складчатой области: новые изотопно-геохронологические и петрохимические данные // Геотектоника. 2002. № 1. С. 29–41.
- Турутанов Е.Х., Степаненко А.В., Буянтогтох Б. Объемная модель Йоко-Довыренского габбро-перидотитового массива (Северное Прибайкалье) по гравиметрическим данным // Вестник ИрГТУ. 2013. № 2(73). С. 88–95.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A. et al. Modeling solubility of Fe-Ni sulfides in basaltic magmas: The effect of Ni in the melt // *Econom. Geol.* 2013. V. 108. № 8. P. 1983–2003.
- Ariskin A.A., Kislov E.V., Danyushevsky L.V. et al. Cu-Ni-PGE fertility of the Yoko-Dovyren layered massif (Northern Transbaikalia, Russia): Thermodynamic modeling of sulfide compositions in low mineralized dunites based on quantitative sulfide mineralogy // *Mineral. Deposita.* 2016. V. 51. P. 993–1011.
- Ariskin A.A., Bychkov K.A., Nikolaev G.S., Barmina G.S. The COMAGMAT-5: Modeling the effect of Fe-Ni sulfide immiscibility in crystallizing magmas and cumulates // *J. Petrol.* 2018a. V. 59. № 2. P. 283–298.
- Ariskin A., Danyushevsky L., Nikolaev G. et al. The Dovyren Intrusive Complex (Southern Siberia, Russia): Insights into dynamics of an open magma chamber with implications for parental magma origin, composition, and Cu-Ni-PGE fertility // *Lithos.* 2018b. V. 302–303. P. 242–262.

- Ariskin A.A., Nikolaev G.S., Danyushevsky L.V. et al.* Genetic interpretation of the distribution of PGE and chalcogens in sulfide-mineralized rocks from the Yoko-Dovyren layered intrusion // *Geochem. Int.* 2018c. V. 56. № 13. P. 1322–1340.
- Baker D.R., Moretti R.* Modeling the solubility of sulfur in magmas: A 50-year old geochemical challenge // *Rev. Mineral. Geochem.* 2011. V. 73. P. 167–213.
- Barnes S.J., Cruden A.R., Arndt N., Saumur B.M.* The mineral system approach applied to magmatic Ni-Cu-PGE sulphide deposits // *Ore Geol. Rev.* 2016. V. 76. P. 296–316.
- Chung H.-Y., Mungall J.E.* Physical constraints on the migration of immiscible fluids through partially molten silicates, with special reference to magmatic sulfide ores // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2009. V. 286. P. 14–22.
- Ernst R.E., Hamilton M.A., Söderlund U. et al.* Long-lived connection between southern Siberia and northern Laurentia in the Proterozoic // *Nat. Geosci.* 2016. V. 9. P. 464–469.
- Fortin M.-A., Riddle J., Desjardins-Langlais Y., Baker D.R.* The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 160. P. 100–116.
- Karykowski B.T., Maier W.D., Groshev N.Y. et al.* Critical controls on the formation of contact-style PGE-Ni-Cu mineralization: Evidence from the Paleoproterozoic Monchegorsk Complex, Kola Region, Russia // *Econom. Geol.* 2018. V. 113. P. 911–935.
- Kiseeva E.S., Wood B.J.* The effects of composition and temperature on chalcophile and lithophile element partitioning into magmatic sulphides // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 424. P. 280–294.
- Kislov E.V., Khudyakova L.I.* Yoko-Dovyren layered massif: Composition, mineralization, overburden and dump rock utilization // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 682. <https://doi.org/10.3390/min10080682>
- Krivolutskaya N.A.* Siberian traps and Pt-Cu-Ni deposits in the Noril'sk Area. Cham–Heidelberg–New York–Dordrecht–London: Springer, 2016.
- Li Y.B., Liu J.M.* Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 1789–1795.
- Li C., Ripley E.M.* Sulfur contents at sulfide-liquid or anhydrite saturation in silicate melts: Empirical equations and example applications // *Econom. Geol.* 2009. V. 104. P. 405–412.
- Mao Y.-J., Barnes S.J., Duan J. et al.* Morphology and particle size distribution of olivines and sulphides in the Jinchuan Ni-Cu sulphide deposit: Evidence for sulphide percolation in a crystal mush // *J. Petrol.* 2018. V. 59. № 9. P. 1701–1730.
- Maier W.D.* Why are there no major Ni-Cu sulfide deposits in large layered mafic-ultramafic intrusions? // *Canad. Mineral.* 2001. V. 39. P. 547–556.
- Maier W.D.* Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences: Mineralization styles, genetic concepts, and exploration criteria // *J. African Earth Sci.* 2005. V. 41. P. 165–191.
- Maier W.D., Groves D.I.* Temporal and spatial controls on the formation of magmatic PGE and Ni-Cu deposits // *Mineral. Deposita.* 2011. V. 46. P. 841–857.
- Naldrett A.J.* Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2004. 727 p.
- Naldrett A.J.* Fundamentals of magmatic sulfide deposits // Eds. C. Li and E.M. Ripley. Magmatic Ni-Cu and PGE deposits: Geology, geochemistry and genesis. Reviews in economic geology. Denver: Soc. Econom. Geol. 2011. V. 17. P. 1–50.
- Poulson S.R., Ohmoto H.* Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrrhotite bearing pelites with application to magma-pelite interaction // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1989. V. 101. P. 418–425.
- Ripley E.M.* Sulfur isotopic studies of the Dunka Road Cu-Ni deposit, Duluth Complex, Minnesota // *Econom. Geol.* 1981. V. 76. P. 610–620.
- Ripley E. M., Li C.* Sulfur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu-Ni-PGE deposits // *Econom. Geol.* 2003. V. 98. P. 635–641.
- Ripley E.M., Li C.* Sulfide saturation in mafic magmas: is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-PGE ore genesis? // *Econom. Geol.* 2013. V. 108. P. 45–58.
- Robertson J.C., Barnes J.S., Le Vaillant M.* Dynamics of magmatic sulphide droplets during transport in silicate melts and implications for magmatic sulphide ore formation // *J. Petrol.* 2016. V. 56. P. 2445–2472.
- Song X., Wang Y., Chen L.* Magmatic Ni-Cu-PGE deposits in magma plumbing systems: Features, formation and exploration // *Geosci. Front.* 2011. V. 2. № 3. P. 375–384.
- Tomkins A.G.* Windows of metamorphic sulfur liberation in the crust: Implications for gold deposit genesis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. P. 3246–3259.
- Virtanen V. J., Heinonen J.S., Molnár F. et al.* Black shale partial melting experiments provide insight into S, C, and Cu assimilation processes in Duluth Complex, Minnesota // Abstract Vol. 14th International Nickel Symposium and to Prof. A.J. Naldrett (Virtual Meeting held August–September, 2020; Eds. S.-J. Barnes, E. Mansur). 2020. Part A. P. 42.
- Wang Z., Jin Z., Mungall J.E., Xiao X.* Transport of coexisting Ni-Cu sulfide liquid and silicate melt in partially molten peridotite // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2020. V. 536. P. 116162.
- Yao Z., Mungall J.E.* Linking the Siberian flood basalts and giant Ni-Cu-PGE sulfide deposits at Norilsk // *JGR Solid Earth Res. Article.* 2021. <https://doi.org/10.1029/2020JB020823>
- Yan J., Long Xu L., Yang J.* A study on the thermal decomposition of coal-derived pyrite // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. V. 82. P. 229–234.

## Sulfur Isotope Composition in Olivine Gabbronorites from Ore-Bearing Apophysis of the Yoko-Dovyren Intrusion (Northern Transbaikalia)

A. A. Ariskin<sup>1,2</sup>, I. V. Pshenitsyn<sup>1,2</sup>, E. O. Dubinina<sup>3</sup>, S. A. Kossova<sup>3</sup>, and S. N. Sobolev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

High-precision S-isotope analysis was carried out for sulfide fractions from 10 samples of olivine gabbronorite, composing a thick (as much as 300 m) bulge of ore-bearing apophysis positioned in parallel to the basement of the Yoko-Dovyren massif in Northern Transbaikalia (Russia). Widely varying values of  $\delta^{34}\text{S}$  (from +11 to  $-1.9\text{‰}$ ) were determined. Maximum enrichment in the heavy sulfur was established within a 10-m thick basal horizon, whereas minimum values of  $\delta^{34}\text{S}$  were observed near the upper contact of the intrusive body. Sulfide globules in the chilled picrodolerite directly from the lower contact (Pshenitsyn et al., 2020) demonstrate a narrow range of  $\delta^{34}\text{S}$  ( $+8.65 \pm 0.34\text{‰}$ ,  $n = 5$ ). Lower values of  $\delta^{34}\text{S}$  ranging from +2.09 to +2.53‰ are characteristic of sulfide-rich net-textured ores, ore-bearing olivine gabbronorite and cutting dyke of leucogabbro. Measurements of sulfur isotope compositions in two samples of pyrite-containing rocks from hosting carbonaceous-terrigenous strata display discrete values of  $\delta^{34}\text{S} = +2.20\text{‰}$  and  $\delta^{34}\text{S} = +9.40 \pm 0.14\text{‰}$  at whole-rock concentration of sulfur up to 3.5 wt. %. It is shown, that simple schemes of an additive mixing of isotope-contrasting reservoirs, corresponding to juvenile magmatic source ( $\delta^{34}\text{S} = 0$  and +2‰) and a conditional contaminant ( $\delta^{34}\text{S} = +9.4\text{‰}$ ) result in a high degree of assimilation of hosting rocks, as much as 60–80%, as well as completed isotope equilibration of the hybrid system. In case of the contact picrodolerite with rare globular sulfides, the mixing mechanism is inconsistent with estimates of the sulfur solubility in its parental magma, near 0.08 wt. % (Ariskin et al., 2016). High values of  $\delta^{34}\text{S}$  in the basal rocks of the apophysis may be explained, if one suggests an input in the magmatic system of a contact-metamorphic  $\text{H}_2\text{S}$ -containing fluid, originated due to thermal decomposition of pyrite coupled with dehydration of the hosting rocks. The proposed mechanism does not require a volume assimilation of the crustal materials being consistent with petrological and geochemical characteristics of the Dovyren magmas and derivative cumulates.

**Keywords:** Yoko-Dovyren massif, apophysis, sulfide ores, plagioperidotite, sulfur isotope composition, contamination, pyrite decomposition, fluid transfer

## РАССЕЯННЫЙ УГЛЕРОД В БАЗАЛЬТАХ ИЗМЕНЕННОЙ ОКЕАНИЧЕСКОЙ КОРЫ: ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2021 г. В. Б. Поляков<sup>a, b, \*</sup>, С. Н. Шилобреева<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,  
Москва, Черноголовка, Московская обл., Россия

\*e-mail: vpolyakov@mail.ru

\*\*e-mail: shilobre@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 14.05.2021 г.

Принята к публикации 15.05.2021 г.

Проведен сравнительный анализ данных по содержанию углерода и его изотопного состава для базальтового матрикса разновозрастной океанической коры в зоне Восточно-Тихоокеанского поднятия. В образцах базальтового матрикса древней океанической коры (~270 млн лет, скв. 801C ODP), в которых обнаружена карбонатная фаза, изотопный состав окисленной компоненты углерода ( $\delta^{13}\text{C} = \pm 1.5\text{‰}$ ) свидетельствует о ее образовании за счет осаждения растворенного в морской воде неорганического углерода. В образцах, где карбонатная фаза отсутствует, низкая концентрация (<0.1 мас. %  $\text{CO}_2$ ) окисленного рассеянного углерода и его изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C} < -7\text{‰}$ ) лежат в области значений, характерных для углерода, растворенного в нераскристаллизованных базальтовых стеклах. Это позволяет связать окисленный рассеянный углерод с остаточным углеродом, растворенным в магматическом расплаве после дегазации  $\text{CO}_2$ . Осаждение растворенного неорганического углерода морской воды, наряду с образованием карбонатной фазы, ведет к положительной корреляции между концентрацией углерода и значениями величины  $\delta^{13}\text{C}$ . Применение этого критерия к образцам базальтового матрикса молодой коры (~15 млн лет, скв. 1256D ODP) показало, что окисленная компонента рассеянного углерода в молодой океанической коре не образована за счет осаждения растворенного неорганического углерода из морской воды, вопреки общепринятой парадигме. Постоянство концентрации и значений  $\delta^{13}\text{C}$  восстановленной компоненты рассеянного углерода в базальтовом матриксе молодой и древней океанической коры, в том числе в зонах, где микробиальная активность не зафиксирована, приводит к модели абиогенного формирования восстановленного рассеянного углерода вблизи оси хребта при высокой температуре. Синтез Фишера–Тропша и/или реакция Белла–Будуара являются возможной основой для абиогенной модели. Реакция Белла–Будуара  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$  приводит к формированию адсорбированного слоя элементарного углерода на свежесформированных поверхностях минералов в ходе изменения океанической базальтовой коры. Газо-фазное равновесие  $\text{CO}_2$ –CO обеспечивает необходимое обеднение образующегося элементарного углерода изотопом  $^{13}\text{C}$  до значений  $\delta^{13}\text{C} < -20\text{‰}$ . Абиогенные модели не требуют присутствия в магматическом расплаве рассеянного углерода с низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  для формирования в базальтовом матриксе рассеянного углерода, обогащенного легким изотопом  $^{12}\text{C}$ .

**Ключевые слова:** рассеянный углерод, базальты измененной океанической коры, изотопный состав углерода, реакция Белла–Будуара

**DOI:** 10.31857/S0869590321060066

### ВВЕДЕНИЕ

Происхождение рассеянного углерода в изверженных и измененных породах, а также его связь с углеродом в мантии является фундаментальной проблемой геохимии углерода. Ее решение невозможно без привлечения изотопных данных и понимания механизмов формирования изотопного состава рассеянного углерода. Эта проблема

исследуется в течение многих лет, начиная с классических трудов (Трофимов, 1950, 1952; Craig, 1953; Виноградов, 1958, 1959; Галимов, 1968), и не утратила своей актуальности в наши дни. Рассеянный углерод характеризуется низкой концентрацией (до 1000 ppm C) и обычно не образует углеродсодержащих фаз (за возможным исключением нанофаз). Изотопный состав рассеянного углерода в базальтах изменяется в широких пре-

делах ( $\delta^{13}\text{C} = -30\text{...}-3\text{‰}$ ) (Галимов, 1968; Sakai et al., 1984; Pineau et al., 2004; Delacour et al., 2008; Alt et al., 2013). Столь большие вариации значений  $\delta^{13}\text{C}$  в рассеянном углероде ставят вопрос о возможном наличии в мантии Земли источников углерода с различным изотопным составом, который напрямую примыкает к проблеме изотопной неоднородности углерода в мантии Земли. Таким образом, решение проблемы происхождения рассеянного углерода и механизмов формирования его изотопного состава имеет принципиальное значение для понимания геохимического цикла углерода Земли.

Гипотезы формирования в интрузивных породах рассеянного углерода, обогащенного легким изотопом ( $\delta^{13}\text{C} < -20\text{‰}$ ), можно разделить на две группы: первая группа связывает его наличие с присутствием в мантии Земли углерода с низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ ; вторая группа объясняет легкий изотопный состав рассеянного углерода в изверженных породах процессами изотопного фракционирования, проходящими в ходе формирования пород (кристаллизация и дегазация магм и др.). К первой группе относятся, в частности, гипотезы, связывающие наличие легкого рассеянного углерода с реликтовым углеродом метеоритного вещества, попавшим в мантию в процессе аккреции Земли (Галимов, 1968); с органическим веществом, поступившим в мантию в результате субдукции (Cartigny, 2005; Cartigny et al., 2014); с процессами рэлеевской дистилляции при окислении метана до  $\text{CO}_2$  в мантийных условиях (Galimov, 1991). Ко второй группе относятся модели формирования восстановленного рассеянного углерода по реакции Фишера–Тропша с образованием органических молекул (Shilobreeva et al., 2011); модели образования углеродных и/или карбидных пленок на свежесформированных поверхностях минералов (Tingle, Hochella, 1993; Mathez et al., 2008); модели, связывающие образование восстановленного рассеянного углерода с бактериальными процессами (Menez et al., 2012; Alt, Shank, 2011). В середине 80-х годов XX столетия в литературе развернулась дискуссия о наличии углерода в атомарном состоянии в кристаллах оксидов и породообразующих минералах. Основанием для дискуссии явились работы Ф. Фреунда с соавторами (Freund, 1981, 1987; Freund et al., 1977, 1978, 1980; Wengeler et al., 1982; Kathrein et al., 1983), свидетельствующие о способности углерода в значительных количествах (до 1000 ppm) растворяться в кристаллической решетке оксидов и силикатов. В последние годы появились сведения о возможности растворения углерода только в небольших количествах (1–50 ppm) в мантийных минералах (Tingle, Green, 1987; Tingle et al., 1988; Keppler et al., 2003; Ni, Keppler, 2011). Столь большая разница в содержании растворенного углерода

между ранними и более поздними работами группы Ф. Фреунда, по-видимому, связана с методическими трудностями, в частности с определением контаминационного углерода. Современное представление о форме растворенного углерода в силикатных минералах предполагает нахождение его в виде  $\text{C}^{4+}$  при изоморфном замещении кремния в кремнекислородных тетраэдрах, а не в восстановленной форме (Shcheka et al., 2006). В расплавах также превалирует окисленная форма углерода; восстановленный углерод может растворяться только в при очень низких значениях  $f\text{O}_2$ , соответствующих буферу железо–вюстит (Kadik et al., 2004). Основываясь на результатах группы Ф. Фреунда (Freund, 1981; Freund et al., 1977, 1978, 1980; Wengeler et al., 1982; Kathrein et al., 1983), Э.М. Галимов (1984) предположил, что обогащение восстановленного рассеянного углерода легким изотопом  $^{12}\text{C}$  связано с его растворением в кристалле в атомарной нуль-валентной форме, которой соответствует бета-фактор, равный единице. Это предположение, очевидно, не согласуется с моделью растворения углерода в мантийных минералах в виде  $\text{C}^{4+}$ , который при анализе выделяется в окисленной компоненте рассеянного углерода.

Интенсивный обмен веществом между корой и мантией проходит в зоне океанических хребтов/поднятий при формировании океанической коры в процессе спрединга. Изучение рассеянного углерода в базальтах океанической коры и механизмов формирования его изотопного состава, с одной стороны, дает информацию о рассеянном углероде в мантии Земли, а с другой – является необходимым элементом для понимания глобального геохимического цикла углерода. В последние десятилетия, благодаря бурению океанической коры, массив данных о концентрации углерода и его изотопном составе в океанических базальтах значительно вырос, что обеспечило лучшее понимание физико-химических процессов, связанных с изменением океанической коры (см., например, Alt et al., 2003; Früh-Green et al., 2004; Delacour et al., 2008; Shilobreeva et al., 2011). Изменение океанической коры вызывает химические и минералогические преобразования вещества, содержащего углерод. Общий углерод в измененной океанической коре включает окисленную и восстановленную компоненты, однако происхождение этих компонентов все еще не совсем ясно. С точки зрения изучения рассеянного углерода, первоочередной интерес представляет углерод в базальтовом матриксе, в отличие от углерода, сосредоточенного в жилах, гало, межзерновых полостях и т.п., где он существенно контаминирован. Именно такие образцы базальтовой измененной коры разного возраста были исследованы в (Shilobreeva et al., 2011; Martinez et al., 2021). В настоящей статье проведено сравнительное рассмотрение результатов, по-

лученных в этих работах, в свете происхождения рассеянного углерода и возможных моделей формирования его изотопного состава в базальтах измененной океанической коры.

### ОТБОР ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы базальтового матрикса из скважин 1256D и 801C, пробуренных в рамках проекта ODP (Ocean Drilling Program), были исследованы в работах (Shilobreeva et al., 2011; Martinez et al., 2021). Скважина 1256D (6°44.20' с.ш., 91°56.10' з.д.) пробурена на восточном склоне Восточно-Тихоокеанского поднятия в базальтовой коре, возраст которой составляет ~15 млн лет. Литостратиграфия измененной океанической коры, вскрытой этой скважиной, включает (Teagle et al., 2006): 1) 250-метровую толщу осадков; 2) вулканическую (лавовую) зону на глубинах от 250 до 1004 м, отсчитываемых от морского дна (Meters Below Sea Floor – mbsf); 3) переходную зону (1004–1061 mbsf); 4) комплекс слоистых даек (1061–1407 mbsf); 5) plutonic complex (1407–1507 mbsf), состоящий из двух тел габбро мощностью 52 и 24 м, которые разделены гранобластовой дайкой, мощностью 24 м. Нижнее габбровое тело до конца не пройдено.

Скважина 801C (18°38.538' с.ш., 156°21.588' в.д.) пробурена в юрской базальтовой океанической коре, возраст которой 270 млн лет, в западной части Тихого океана, в акватории бассейна Пигафетта. Глубина морского дна – 5674 м, скважина прошла сквозь осадочный чехол (461.6 м) и 474 м вулканической (лавовой) зоны кристаллического фундамента. Литостратиграфия скв. 801C детально изучена (Lancelot et al., 1990; Plank et al., 2000; Alt, Teagle, 2003). Пройденный базальтовый фундамент разделен на восемь литологических единиц (блоков), отсчитываемых сверху вниз от границы осадков и кристаллического фундамента. Блок I представляет собой 60.2 м щелочных базальтовых силосов, возраст которых составляет 157 млн лет. Блоки II и V – это гидротермальные отложения, обогащенные Si и Fe. Блок II (мощностью 10–20 м) разделяет щелочные и толеитовые базальты, а блок V (мощностью 1 м) находится в базальтовом фундаменте на глубине 150 м от его верхней границы. Пройденная 400 м толща толеитовых базальтов представлена массивными, слоистыми или подушечными лавами (блоки III, IV, VI и VIII) и включает 10-метровый слой брекчии на глубине 360 м от верхней границы базальтового фундамента. В целом литология вулканической части базальтового фундамента, вскрытого скв. 801C, типична для океанической коры за исключением присутствия более молодых щелочных базальтов (блок I), образовавшихся вне оси поднятия, и гидротермальных отложений (блоки II и V), которые сформированы потоками низкотемпера-

турных гидротермальных флюидов непосредственно на оси спрединга (Alt, Teagle, 2003; Alt, 2003). До 300-метровой глубины от верхней границы базальтового фундамента средняя пористость базальтов составляет  $11 \pm 4\%$ ; на больших глубинах –  $7 \pm 1\%$  (Jarrard et al., 2003). Мы соотнесли глубины базальтового фундамента менее 300 м с верхней вулканической зоной (ВВЗ), а нижележащую пробуренную часть фундамента с нижней вулканической зоной (НВЗ).

Было исследовано 19 образцов из скв. 1256D, характеристика и локализация которых представлены в Tabl. 1 и 2 в статье (Shilobreeva et al., 2011). Образцы были взяты из всех литологических зон базальтового фундамента, в которых пробурена эта скважина. Из скв. 801C было исследовано 11 образцов толеитовых базальтов с глубин более 143.5 м от верхней границы фундамента (Tabl. 1, Martinez et al., 2021), шесть образцов из ВВЗ и 5 – из НВЗ (Tabl. 1, Martinez et al., 2021). В образцах из скважин 1256D и 801C тщательным образом отделяли от базальтового матрикса жилы, гало и области, содержащие полости. Основное внимание было уделено именно изучению образцов матрикса, хотя в отдельных случаях для сравнения анализировали изотопный состав углерода и кислорода в жилах (Shilobreeva et al., 2011; Martinez et al., 2021).

Методика исследования образцов из скважин 1256D и 801C была различна. Образцы из скв. 1256D последовательно подвергали термической обработке: 1) при 100°C в вакууме в течение одного часа для удаления поверхностной контаминации; 2) при 250°C в течение одного часа при парциальном давлении кислорода 4 мбар для окисления и удаления органических соединений; 3) при 900°C в течение одного часа при давлении кислорода  $\sim 5 \times 10^{-4}$  мбар; 4) при 1170°C в течение одного часа при давлении кислорода  $\sim 5 \times 10^{-4}$  мбар; 5) при 1170°C в течение 30 мин и давлении кислорода 4 мбар (Shilobreeva et al., 2011). Выделяющиеся газы CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O вымораживали, измеряли их количество и изотопный состав углерода и водорода. Суммарное количество и изотопный состав углерода, выделившегося при температурах 900 и 1170°C, принимали за общее количество углерода в базальтовом матриксе (Shilobreeva et al., 2011). Разделить окисленный и восстановленный углерод таким образом не удалось.

Образцы из скв. 801C анализировали по новой схеме (Martinez et al., 2021). Образцы измельчали до размера < 150 мкм и прогревали при 100°C в вакууме в течение одного часа. После этого каждый измельченный образец делили на три части. Первую часть использовали для измерения общего количества и изотопного состава углерода в образце. Это осуществляли путем прогрева не менее 100 мг образца при температуре 1100°C в течение

одного часа при давлении кислорода 4 мбар. В результате этой процедуры весь выделившийся углерод окислялся до  $\text{CO}_2$ , количество и изотопный состав которого измеряли методом, описанным ранее в работе (Javoy, Pineau, 1991). Погрешности измерений составляли 5% и 0.2‰, соответственно. Выделившийся водород также окисляли до  $\text{H}_2\text{O}$ , далее вымораживали, а затем измеряли его количество и изотопный состав (погрешность измерения изотопного состава водорода ~2‰). Вторую часть образца использовали для измерения изотопного состава восстановленного углерода, для чего ее предварительно обрабатывали 6-нормальным раствором  $\text{HCl}$  с целью удаления окисленной компоненты углерода. После обработки эту часть образца промывали свободной от  $\text{CO}_2$  деионизованной водой, а затем высушивали при 50°C в течение одной недели. После этого проводили термическую обработку и измерение количества выделяющегося  $\text{CO}_2$  и изотопного состава углерода аналогично тому, как это было сделано для первой части образца. Третью часть образца использовали для измерения количества и изотопного состава окисленной части углерода. Для этого проводили обработку фосфорной кислотой в соответствии с методикой, предложенной в (McCrea, 1950). Эту обработку проводили при комнатной (25°C) и повышенной (80°C) температурах. При комнатной температуре преимущественно разлагался  $\text{CaCO}_3$ , а при повышенной – другие карбонаты ((Ca, Mg, Fe) $\text{CO}_3$ ). Погрешности измерений составляли  $\pm 0.1\%$  для  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\pm 0.5\%$  для  $\delta^{18}\text{O}$ . Относительная погрешность содержания окисленной части составляла 10%. Подробное описание методики измерений можно найти в (Martinez et al., 2021).

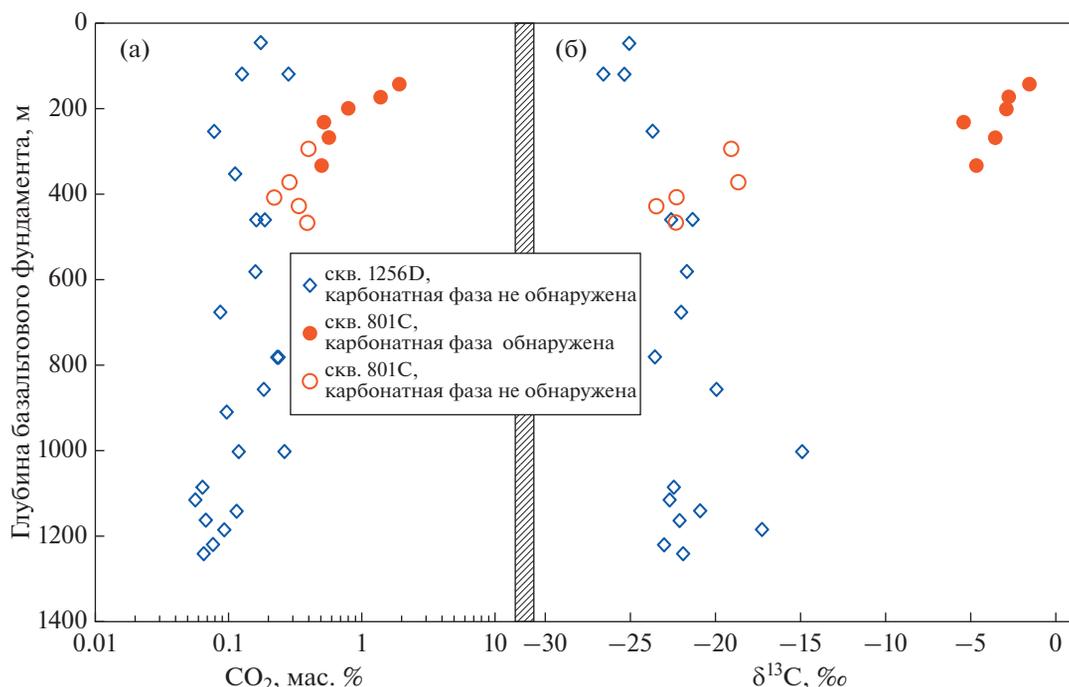
#### СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО СКВАЖИНАМ 801С И 1256D И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости содержания углерода и его изотопного состава от глубины в базальтовом фундаменте скважин 801С и 1256D по данным (Martinez et al., 2021; Shilobreeva et al., 2011). Как видно из рис. 1, профили скважин 801С и 1256D отличаются друг от друга. Для образцов базальтового матрикса из скв. 801С, в которых обнаружена карбонатная фаза, в основном из ВВЗ характерны сравнительно высокие содержания углерода и обогащенность тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ . Для образцов базальтов из скважин 801С и 1256D, в которых не обнаружена карбонатная фаза, характерны низкие содержания углерода и низкие значения  $\delta^{13}\text{C} < -15\%$  (рис. 1а, 1б). По содержанию углерода и отсутствию наблюдаемых карбонатных фаз именно эти образцы и следует рассматривать как рассеянный углерод. Дальнейшее понимание

природы рассеянного углерода может быть получено при анализе результатов исследования окисленной и восстановленной компонент углерода в образцах базальтового матрикса из скв. 801С.

#### *Окисленная компонента рассеянного углерода в базальтах измененной океанической коры*

Вышеописанная схема, примененная при анализе образцов из скв. 801С (Martinez et al., 2021), дает значительно больше информации, чем методика, использованная для скв. 1256D (Shilobreeva et al., 2011), и позволяет понять происхождение и особенности поведения углерода в базальтах измененной океанической коры. На рис. 2 показаны профили содержания и изотопного состава окисленной и восстановленной компонент углерода в образцах скв. 801С. Там же для сравнения показаны содержание и изотопный состав углерода в жилах. Как видно из рис. 2, профили этих компонент различны. Для окисленной компоненты в образцах, в которых обнаружена карбонатная фаза, наблюдается отчетливый тренд изменения содержания углерода и значений  $\delta^{13}\text{C}$  с глубиной. В то же время для образцов, в которых таковая фаза не обнаружена, отсутствует какая-либо корреляция указанных параметров и глубины их локализации в базальтовом фундаменте. Следует также отметить, что изотопный состав окисленного углерода в образцах матрикса, содержащих и не содержащих карбонатную фазу, существенно различается. Если значения  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-0.4\text{...}+1.5\%$ ) для окисленной части образцов, в которых наблюдается карбонатная фаза, лежат в том же диапазоне значений  $\delta^{13}\text{C}$ , что и окисленный углерод в карбонатных жилах (рис. 2), и характерны для изотопного состава углерода в кальцитах, осаждающихся из морской воды (Hoefs, 2018), то изотопный состав окисленного рассеянного углерода образцов, в которых карбонатная фаза не наблюдается ( $\delta^{13}\text{C} = -7.1\text{...}-10.7\%$ ), не может быть объяснен осаждением карбонатного углерода (рис. 3). Столь низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  для карбонатного углерода ранее были обнаружены в жилах на глубинах, меньших 260 м от границы осадочного слоя и фундамента, и объяснялись окислением органического углерода (Alt, Teagle, 2003). Однако в данном случае все образцы базальтового матрикса, содержащие окисленный углерод с низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , приурочены к большим глубинам. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  окисленного рассеянного углерода в силикатных жилах (в пределах погрешности измерений) совпадают с соответствующими значениями окисленного рассеянного углерода в базальтовом матриксе. Для выяснения генезиса наблюдаемого окисленного рассеянного углерода в базальтовом матриксе, мы

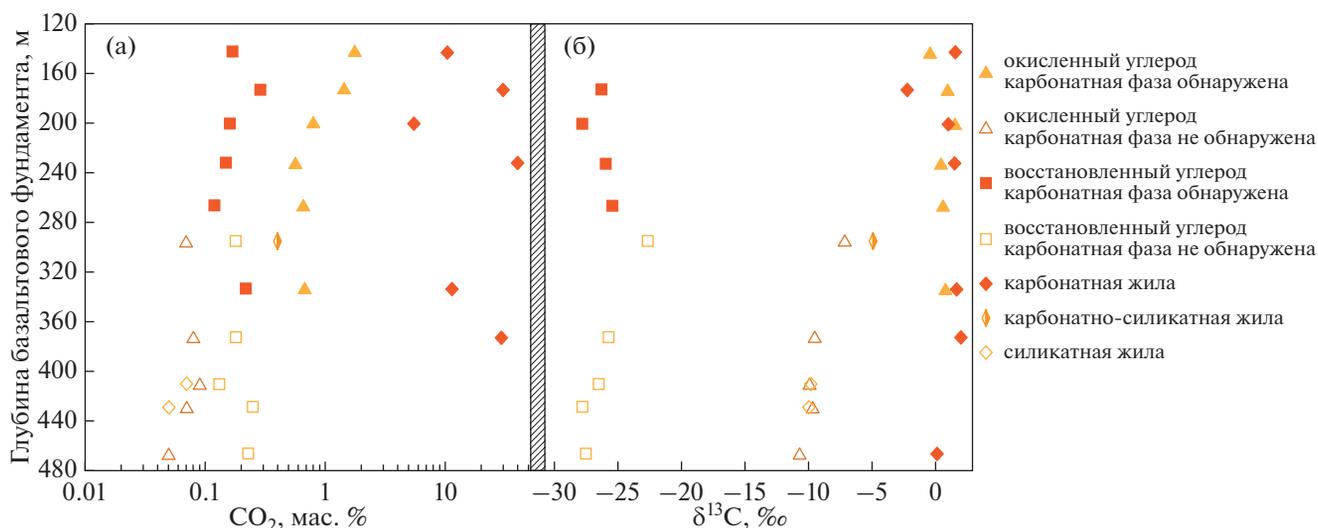


**Рис. 1.** Зависимость концентрации общего углерода и его изотопного состава от глубины для базальтового матрикса измененной океанической коры по данным (Martinez et al., 2021; Shilobreeva et al., 2011). Образцы из скв. 801С, пробуренной в древней океанической коре (~270 млн лет), образцы из скв. 1256D – в молодой коре (~15 млн лет). Концентрация углерода и значения величины  $\delta^{13}\text{C}$  для образцов базальтового матрикса, в которых обнаружена (залитые значки) и не обнаружена (незалитые значки) карбонатная фаза, различны. При этом концентрация и изотопный состав общего углерода в образцах, в которых не обнаружена карбонатная фаза, находятся в одном диапазоне значений для молодой и древней океанической коры. Образцы, в которых обнаружена карбонатная фаза, показывают закономерное изменение с глубиной.

сравнили данные по изотопному составу и содержанию углерода в скв. 801С (рис. 2а, 2б; Martinez et al., 2021) с соответствующими данными в базальтовых стеклах (рис. 3). Как показано на рис. 3, содержание и изотопный состав окисленного рассеянного углерода в базальтовом матриксе в изученных образцах из скв. 801С (Martinez, 2021), в которых не обнаружена карбонатная фаза, находятся в тех же диапазонах значений, что и соответствующие величины в базальтовых стеклах срединно-океанических хребтов, океанических островов, островных дуг и активных континентальных окраин (Des Marais, Moore, 1984; Matthey et al., 1984; 1989; Sakai et al., 1984; Blank et al., 1993; Pineau et al., 2004; Aubaud et al., 2004). Значения величины  $\delta^{13}\text{C}$  рассеянного углерода из силикатных жил в скв. 801С находятся в той же области координатной плоскости “содержание углерода—изотопный состав” (рис. 3). Это обстоятельство свидетельствует об общем генезисе рассеянного углерода в указанных объектах. Рассеянный углерод, растворенный в базальтовых стеклах, представляет остаточный магматический углерод, сохранившийся в магматическом расплаве в виде

$\text{CO}_3^{2-}$  групп после дегазации  $\text{CO}_2$  (Javoy et al., 1982; Pineau et al., 2004).

Таким образом, в образцах базальтового матрикса из скв. 801С присутствует окисленный углерод двух типов: (1) углерод, высадившийся в виде карбонатной фазы из морской воды, и (2) остаточный (после дегазации  $\text{CO}_2$ ) магматический углерод, не образующий отдельной фазы. Именно этот углерод может рассматриваться как рассеянный углерод. Углерод первого типа в основном приурочен к ВВЗ (глубины менее 300 м от верхней границы фундамента), его источником является растворенный в океанической воде неорганический углерод. В принятой парадигме именно этот углерод считается *единственным* источником окисленного углерода в образцах измененной базальтовой коры (см., например, Delacour et al., 2008; Shilobreeva et al., 2011; Alt et al., 2013). Очевидно, что различное содержание и изотопный состав окисленного углерода в ВВЗ и НВЗ при малых вариациях восстановленного углерода (рис. 2) обуславливают изменение концентрации и изотопного состава общего углерода в скв. 801С с глубиной (рис. 1). Осаждение карбоната из морской воды приводит



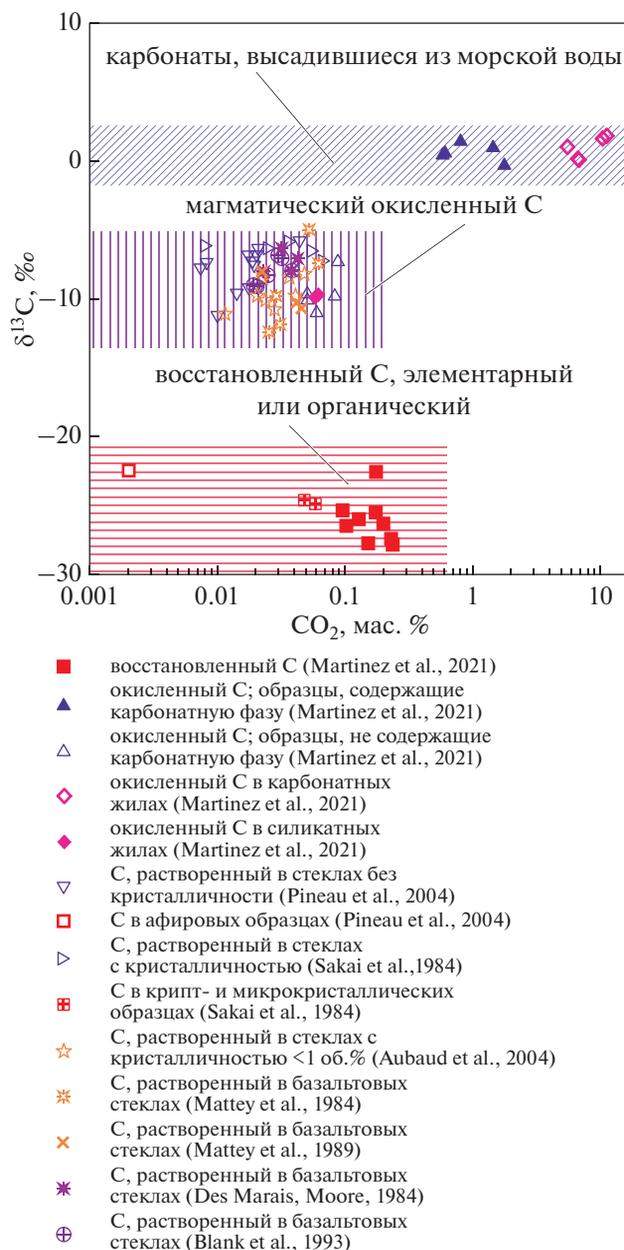
**Рис. 2.** Зависимость концентрации окисленного и восстановленного углерода (а) и их изотопного состава (б) от глубины для базальтового матрикса древней измененной океанической коры (скв. 801С) по данным (Martinez et al., 2021). Образцы базальтового матрикса, в которых обнаружена карбонатная фаза (залитые треугольники), отличаются от образцов, в которых карбонатная фаза не обнаружена (незалитые треугольники), не только по концентрации окисленного углерода, но и по его изотопному составу. Изотопный состав окисленного углерода в образцах базальтового матрикса при наличии карбонатной фазы находится в том же диапазоне значений, что и изотопный состав окисленного углерода в карбонатных жилах (залитые ромбы). Концентрация и изотопный состав окисленного углерода в образцах матрикса, где карбонатная фаза отсутствует, совпадают (в пределах ошибки измерений) с концентрацией и изотопным составом окисленного углерода в силикатных жилах (незалитые ромбы). В образце, в котором присутствовали и силикатная, и карбонатная жилы, наблюдаются промежуточные значения концентрации и  $\delta^{13}\text{C}$ . Концентрация и изотопный состав восстановленного углерода в базальтовом матрице (залитые и незалитые квадраты) отличаются постоянством по глубине и не зависят от наличия/отсутствия в образце карбонатной фазы.

к корреляции между изотопным составом общего углерода и его содержанием (рис. 4). Так, для образцов из скв. 801С, где проходило осаждение растворенного неорганического углерода в виде карбонатов, наблюдается положительная корреляция между содержанием общего углерода и его изотопным составом (коэффициент корреляции  $R = 0.862$ ). В то время как для образцов, в которых окисленный углерод представлен остаточным магматическим углеродом и карбонатная фаза не наблюдается, сколь-либо заметная корреляция между содержанием общего углерода и его изотопным составом отсутствует ( $R = 0.124$ ). Таким образом, вхождение осажженного из морской воды карбонатного углерода в базальтовый матрикс в ходе изменения базальтовой океанической коры приводит к появлению в матрице карбонатной фазы и положительной корреляции между содержанием общего углерода и его изотопным составом. Если применить эти критерии к изученным (Shilobreeva et al., 2011) образцам базальтового матрикса из скв. 1256D (рис. 4), в которых не наблюдается карбонатная фаза и отсутствует корреляция между содержанием общего углерода и его изотопным составом ( $R = 0.100$ ), то следует признать, что сколь-либо значимая инфильтрация

карбонатного углерода из морской воды в базальтовый матрикс за пределы гало в этой скважине не имела места. Этот вывод согласуется с результатами исследования обр. 123 (Tabl. 4 в статье Shilobreeva et al., 2011) по методике, аналогичной использованной при изучении образцов из скв. 801С (Martinez et al., 2021). Содержание окисленного углерода в этом образце составляет  $0.039 \text{ мас. } \% \text{ CO}_2$ , а  $\delta^{13}\text{C} = -15.2\text{‰}$  и разительно отличается от окисленного углерода в содержащем кальцит обр. 149 ( $6.7 \text{ мас. } \% \text{ CO}_2$ ;  $\delta^{13}\text{C} = -4.5\text{‰}$ ), данные по которому представлены там же (Tabl. 4 в статье (Shilobreeva et al., 2011)). Проведенный анализ происхождения окисленного углерода ставит под сомнение общепринятую парадигму, согласно которой окисленная компонента углерода в базальтах измененной океанической коры представлена исключительно углеродом, высадившимся из морской воды.

#### *Восстановленная компонента рассеянного углерода в базальтах измененной океанической коры*

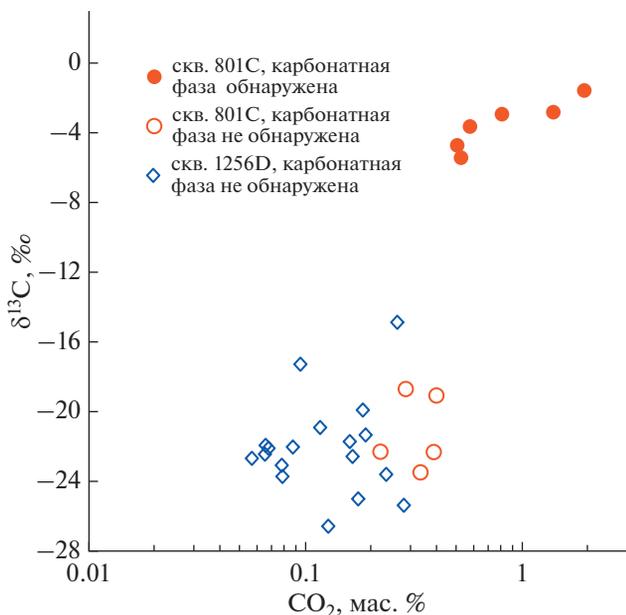
В отличие от окисленного углерода вариации концентрации и изотопного состава восстановленного углерода в базальтовом матриксе в скв. 801С малы (рис. 2). Средние значения этих ве-



**Рис. 3.** Анализ генезиса окисленного и восстановленного углерода в образцах (скв. 801С) базальтового матрикса древней измененной океанической коры (модифицированный рисунок из работы (Martinez et al., 2021)). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  для окисленного углерода в образцах матрикса при наличии карбонатной фазы соответствуют диапазону, который характерен для высадившего в виде карбонатов растворенного в морской воде неорганического углерода, что свойственно и для окисленного углерода карбонатных жил. Окисленный углерод в образцах матрикса, в которых карбонатная фаза отсутствует, находится в том же диапазоне значений концентрации и  $\delta^{13}\text{C}$ , что и углерод, растворенный в базальтовых стеклах, что свидетельствует об их общем источнике. Этот же диапазон характерен и для окисленного углерода в силикатных жилах. Восстановленный углерод находится в том же диапазоне значений  $\delta^{13}\text{C}$ , что и углерод органических соединений, имеющих биогенное или абиогенное (синтез Фишера–Тропша) происхождение. В этом же диапазоне лежат значения изотопного состава и концентрации углерода в стеклах, в которых наблюдается крипто- и микрокристалличность. Это обстоятельство является аргументом в пользу образования восстановленного элементарного углерода на свежесформированных поверхностях минералов по реакции Белла–Будуара (см. текст).

личин в ВВЗ ( $0.18 \pm 0.07$  мас. %  $\text{CO}_2$ ;  $\delta^{13}\text{C} = -25.7 \pm 1.7\text{‰}$ ) и НВЗ ( $0.20 \pm 0.05$  мас. %  $\text{CO}_2$ ;  $\delta^{13}\text{C} = -27.0 \pm 0.9\text{‰}$ ) совпадают в пределах погрешности оценок (Martinez et al., 2021). Для скв. 1256D

доступны данные по общему углероду, которые также отличаются высоким постоянством по всему разрезу (рис. 1). С учетом того, что восстановленный углерод доминирует над окисленным в



**Рис. 4.** Анализ данных по общему углероду в образцах базальтового матрикса измененной океанической коры.

Для образцов базальтового матрикса, в которых обнаружена карбонатная фаза (залитые кружки), наблюдается отчетливая положительная корреляция между концентрацией углерода и значением  $\delta^{13}\text{C}$  (коэффициент корреляции  $R = 0.862$ ), в то время как для образцов, в которых карбонатная фаза не наблюдалась, такая корреляция отсутствует. Наличие карбонатной фазы и положительная корреляция между концентрацией и значением  $\delta^{13}\text{C}$  общего углерода может служить критерием того, что окисленный углерод в базальтовом матриксе сформирован за счет осаждения карбонатов из морской воды.

образцах базальтового матрикса из скв. 1256D (Shilobreeva et al., 2011), можно заключить, что вариации концентрации и изотопного состава восстановленного углерода также малы<sup>1</sup>.

В качестве возможных источников восстановленного углерода могут быть (1) привнесенный с морской водой растворенный органический углерод; (2) углерод, являющийся результатом микробной активности, включая сами бактерии; (3) восстановленный углерод, формирующийся в результате абиогенных процессов. Постоянство концентрации и изотопного состава восстановленного углерода в базальтовом матриксе по все-

<sup>1</sup> Доминирование восстановленного углерода в изученных образцах согласуется с изотопным составом общего углерода и концентрацией окисленного углерода в обр. 123, доля которого в общем углероде составляет 4.5% (Shilobreeva et al., 2011). Это также находится в согласии с нашим анализом в предыдущем разделе, по которому окисленный рассеянный углерод в базальтовой матрице в скв. 1256D представляет собой остаточный (после дегазации  $\text{CO}_2$ ) углерод, растворенный в магматическом расплаве, концентрация которого менее 0.1 мас. %  $\text{CO}_2$ .

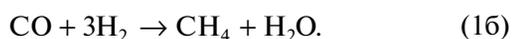
му разрезу скважин 801С и 1256D свидетельствует в пользу единого источника восстановленного углерода в каждой из скважин. Как показывают численные оценки (Martinez et al., 2021), для скв. 801С наблюдаемая концентрация углерода (среднее значение  $\text{CO}_2 = 0.19 \pm 0.06$  мас. %) может быть достигнута при высоком отношении вода/порода ( $>860$ ), сохраняющемся постоянным по всему разрезу скважины. Однако, как отмечено в (Martinez et al., 2021), это не согласуется с большими вариациями потоков воды в различных зонах базальтового фундамента (Alt, Teagle, 2003). Именно это обстоятельство делает маловероятным образование восстановленного углерода в базальтовом матриксе в образцах из скв. 801С за счет внедрения растворенного в морской воде органического углерода (Martinez et al., 2021). Аналогичные соображения, основанные на постоянстве концентрации восстановленного углерода по разрезу скв. 1256D, позволяют исключить растворенный в морской воде органический углерод из источников образования восстановленного рассеянного углерода в образцах базальтового матрикса из скв. 1256D (Shilobreeva et al., 2011).

Вопрос о микробной составляющей в восстановленном углероде в образцах базальтового матрикса требует более внимательного рассмотрения. Микробная активность в образцах из скв. 1256D была оценена по изотопному составу серы ( $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) вторичных сульфидов, образовавшихся в ходе изменения океанической коры (Rouxel et al., 2008). Исходя из того, что сера, являющаяся результатом бактериальной сульфатредукции, характеризуется низкими значениями  $\delta^{34}\text{S}$  ( $<-30\text{‰}$ ), в то время как первичная сера в базальтах имеет изотопный состав  $\delta^{34}\text{S} \sim 0\text{‰}$ , авторы этой работы пришли к выводу, что бактериальная сульфатредукция имеет место по всему разрезу скв. 801С даже на глубине базальтового фундамента 340 м. При анализе образцов, относящихся к базальтовому матриксу (basalt groundmass) и являющихся аналогами образцов из скв. 801С, в которых измерены концентрация и изотопный состав восстановленного углерода (Martinez et al., 2021), следует отметить, что на глубинах базальтового фундамента, меньших 260 м, для пирита  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}} = -27.1 \pm 16.3\text{‰}$ , в то время как эта величина для глубин, больших 260 м, равна  $-5.1 \pm 4.4\text{‰}$ <sup>2</sup>. Таким образом, микробная активность, оцененная по изотопному составу серы в пирите в образцах базальтового матрикса, уменьшается с глубиной. Поскольку при этом

<sup>2</sup> Эта величина включает результаты по пириту, расположенному вблизи полостей размером несколько миллиметров. Такие части образцов удалялись при подготовке измерений изотопного состава углерода. Исключение таких образцов еще более приближает  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}}$  к мантийным значениям для серы.

изотопный состав восстановленного углерода остается практически постоянным, то можно заключить, что микробиальный углерод не является существенным источником для восстановленного углерода в образцах базальтового матрикса из скв. 801С. Еще более явно это выводит следуют для скв. 1256D. В образцах из этой скважины был также исследован изотопный состав серы и установлено, что микробиальная активность наблюдалась только в вулканической части разреза и затухала по достижению границы вулканической и переходной зон на глубине базальтового фундамента 750 м (Alt, Shank, 2011). Концентрация общего углерода в базальтовом матриксе в вулканической зоне ( $0.153 \pm 0.062$  мас. %  $\text{CO}_2$ ) с учетом погрешности совпадает с концентрацией углерода ( $0.142 \pm \pm 0.077$  мас. %  $\text{CO}_2$ ) в нижележащих переходной и дайковой зонах (Shilobreeva et al., 2011). Поскольку общий углерод в базальтовом матриксе содержит в основном восстановленную компоненту, то совпадение концентрации в 750-метровой вулканической зоне и последней 400-метровой толще (сумма переходной и дайковой зон) базальтового фундамента убедительно свидетельствуют о незначительном вкладе микробиальной составляющей в восстановленный углерод в скв. 1256D.

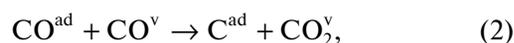
Наблюдаемое постоянство концентрации и изотопного состава углерода в скв. 1256D хорошо согласуется с моделью формирования восстановленного углерода вблизи оси хребта при относительно высоких температурах (Shilobreeva et al., 2011). Для этой модели подходит абиогенный синтез восстановленного углерода. Обычно в качестве основы для абиогенного образования восстановленного углерода рассматривают процесс Фишера–Тропша (Shock, Schulte, 1998; Seewald et al., 2006; McCollom, Seewald, 2007)<sup>3</sup>:



Эти реакции в условиях QFM (кварц–фаялит–магнетит) буфера термодинамически разрешены до температур 400°C (McCollom, Seewald, 2007; McCollom, Bach, 2009), достигая максимальной интенсивности при температурах <250–300°C (Shock, 1990; Rhusdi, Simoneit 2001). Реакции Фишера–Тропша (1a и 1b) проходят с большим изотопным эффектом и приводят к обогащению образующихся углеводородов легким изотопом (McCollom, Seewald, 2006; Taran et al., 2007, 2010) до значений  $\delta^{13}\text{C} < -20\%$ , наблюдаемых для восстановленного углерода (Delacour et al., 2008; Shilobreeva et al., 2011; Martinez et al., 2021). Однако эффективность процесса Фишера–Тропша в

условиях повышенных (>350°C) температур, характерных для дайковой и плутонической (габбро) зон скв. 1256D (Alt et al., 2010), представляется сомнительной. Кроме того, эффективность реакций Фишера–Тропша снижается в присутствии воды даже при больших значениях соотношения  $\text{CO}_2/\text{CO}$  (Shock, 1990; Shock, Schulte, 1998; McCollom, Seewald, 2006, 2007).

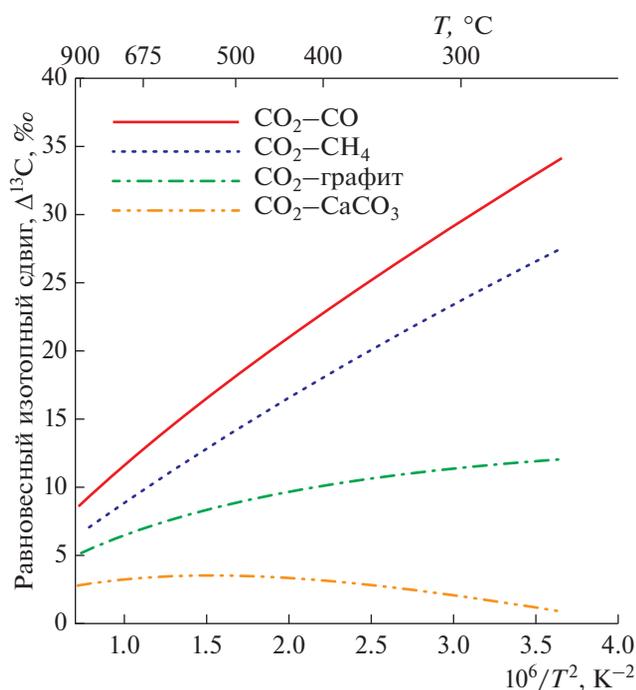
Другой механизм формирования восстановленного углерода, основанный на реакции Белла–Будуара:  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ , интенсивно исследовался экспериментально и теоретически (Mathez, Delaney, 1981; Mathez, 1984, 1987; Pineau, Mathez, 1990; Mathez, Mogk, 1998). Было показано, что этот механизм приводит к образованию восстановленного углеродистого вещества (графита, других форм элементарного углерода, карбинов и т.п.) на свежесформированных поверхностях минералов и стенках пор, которые являются катализаторами реакции Белла–Будуара (Mathez, Delaney, 1981). В этом случае реакция Белла–Будуара может быть записана как (Mathez, Delaney, 1981):



где верхние индексы ad и v обозначают реагенты и продукты реакции, адсорбированные на поверхности и находящиеся в газовой фазе соответственно. Эта реакция смещена в сторону образования продуктов при температурах ниже 950°C и может протекать одновременно с реакциями Фишера–Тропша, причем присутствие воды смещает реакции (1a) и (1b) влево, что делает реакцию (2) более вероятной (Липидус и др., 2011).

Несмотря на убедительность доказательств присутствия элементарного углерода и представленные соответствующие микрофотографии (Mathez, Delaney, 1981), механизм формирования восстановленного углерода в базальтовом матриксе не приобрел большой популярности. Это, по-видимому, связано с трудностью объяснения обеднения элементарного углерода изотопом  $^{13}\text{C}$  до значений  $\delta^{13}\text{C} < -20\%$  на основе равновесной модели изотопного фракционирования. Действительно, равновесное фракционирование между графитом и  $\text{CO}_2$  не превышает 14‰ (рис. 5) и не может обеспечить наблюдаемый изотопный состав восстановленного углерода в образцах базальтового матрикса в скважинах 801С и 1256D. Чтобы обойти эту трудность, был предложен многостадийный механизм с использованием умножения изотопных эффектов на каждой из стадий (Pineau, Mathez 1990), который нельзя признать реалистичным. Между тем анализ различных механизмов реакции Белла–Будуара (2), учитывающих температуру, химический состав и структуру каталитических поверхностей, наличие примесей и водяных паров в газовой фазе и т.п. (Haas et al.,

<sup>3</sup> Брутто-реакция записывается в виде:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_n\text{H}_{n+2} \dots + \text{H}_2\text{O}$ .



**Рис. 5.** Температурная зависимость равновесного фракционирования между  $\text{CO}_2$  и некоторыми углеродсодержащими соединениями.

Равновесный сдвиг между углеродсодержащими соединениями рассчитан по значениям углеродных  $\beta$ -факторов по формуле:  $\Delta_{A-B} (\text{‰}) \approx 1000(\ln\beta_A - \ln\beta_B)$ , где  $\beta$  —  $\beta$ -фактор, индексы А и В обозначают углеродсодержащие соединения, между которыми рассчитывается изотопный сдвиг.  $\beta$ -факторы  $\text{CO}_2$ , кальцита и графита взяты из статьи (Mironenko et al., 2018),  $\text{CO}$  из (Richet et al., 1977).

1968; Turkdogan, Vinters, 1974; Olsson, Turkdogan, 1974; Renshaw et al., 1970; Tsao et al., 1977; Лapidус и др., 2011), показывает, что все они включают стадию образования  $\text{CO}$  в равновесии с  $\text{CO}_2$ , адсорбцию образовавшегося  $\text{CO}$  на каталитической поверхности и необратимую стадию диспропорционирования адсорбированного  $\text{CO}$  в элементарный углерод (графит) и  $\text{CO}_2$  по реакции Белла–Будуара (2). При этом важно отметить, что графит является крайне инертным веществом в отношении изотопного обмена, который между графитом и  $\text{CO}_2$  при температурах ниже  $600^\circ\text{C}$  практически не происходит (Kitchen, Valley, 1995; Polyakov, Kharlashina, 1995; Deines, Eggler, 2009). Эта принципиальная схема формирования изотопного состава углерода на основе реакции Белла–Будуара обеспечивает обеднение образующегося восстановленного углерода изотопом  $^{13}\text{C}$ . Действительно, согласно литературным данным, коэффициент равновесного фракционирования между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  существенно превосходит таковой между  $\text{CO}_2$  и графитом (Bottinga, 1969; Richet et al., 1977; Chacko et al., 1991, 2001; Polyakov, Kharlashina, 1995) и в равновесии  $\text{CO}$  намного сильнее обеднен тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  относительно углекислоты, чем графит (рис. 5). В интервале температур  $500\text{--}200^\circ\text{C}$  равновесный изотопный сдвиг между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  изменяется от 18 до  $40\text{‰}$ . Последующий кинетический изотопный эффект на стадии диспропорционирования  $\text{CO}$  может только несколько увеличить общее обеднение образующегося графита тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ , однако основной эффект достигается за счет равновесия  $\text{CO}_2\text{--CO}$  в газовой фазе. При температурах  $500\text{--}300^\circ\text{C}$  изотопный сдвиг между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  изменяется от  $18.0$  до  $29.6\text{‰}$ , что в предположении равновесия с магматическим  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} \approx -6 \pm 2\text{‰}$ ) обеспечивает обеднение восстановленного углерода до наблюдаемых значений  $\delta^{13}\text{C} < -20\text{‰}$  (рис. 2; Martinez et al., 2021), причем на нижнем температурном пределе даже при сравнительно высоком проценте конверсии  $\text{CO}_2$ . Таким образом, механизм образования восстановленного углерода на основе реакции Белла–Будуара согласуется с предложенной (Shilobreeva et al., 2011) моделью, согласно которой это формирование происходит вблизи оси хребта на ранних стадиях формирования океанической коры и не сильно изменяется в ходе ее дальнейшего изменения.

Абиогенное происхождение восстановленной компоненты рассеянного углерода наилучшим образом отвечает его наблюдаемым концентрациям и изотопному составу в базальтовом матриксе в скважинах 801С и 1256D. При высоких температурах ( $>350^\circ\text{C}$ ) механизм, основанный на реакции Белла–Будуара, является, по-видимому, доминирующим; при температурах ниже  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  становится эффективным процесс Фишера–Тропша.

#### Применение к циклу углерода

Рассеянный углерод в базальтовом матриксе измененной океанической коры в скважинах 801С и 1256D имеет магматический генезис за исключением ВВЗ в древней океанической коре (скв. 801С). Окисленная компонента рассеянного углерода представляет собой остаточный после  $\text{CO}_2$ -дегазации углерод, растворенный в магматическом расплаве. Восстановленная компонента рассеянного углерода представлена элементарным углеродом, формирующимся на свежесформированных в ходе изменения пород кристаллических поверхностях по реакции Белла–Будуара из дегазированного  $\text{CO}_2$ , и/или органическими соединениями в результате синтеза Фишера–Тропша. Рассмотренные данные по скв. 1256D позволяют оценить концентрацию и изотопный состав рассеянного углерода магматического происхождения в базальтовом фундаменте измененной океанической коры<sup>4</sup>. Результаты такой оценки для вскры-

**Таблица 1.** Средние значения концентрации и изотопного состава общего углерода в базальтовом матриксе молодой (~15 млн лет) океанической коры, вскрытой скв. 1256D ODP (рассчитано по данным (Shilobreeva et al., 2011))

Литологическая единица	Мощность, км	Скважина 1256D	
		концентрация углерода (CO <sub>2</sub> , мас. %)	δ <sup>13</sup> C, ‰
Вулканическая зона	0.75	0.153 ± 0.062	-23.5 ± 2.0
Переходная зона	0.2	0.237 ± 0.010	-23.6 ± 1.0
Зона даек	1.2	0.129 ± 0.073	-20.9 ± 2.6
Габбро	0.1	0.076 ± 0.013	-20.8 ± 0.5
По разрезу в целом	2.25	0.144 ± 0.061	-22.2 ± 2.1

той части базальтового фундамента в скв. 1256D, сделанные по методике, предложенной в (Alt, Teagle, 1999), представлены в табл. 1. Концентрация магматического рассеянного углерода во вскрытом разрезе базальтового фундамента составляет  $0.144 \pm 0.061$  мас. % CO<sub>2</sub>, а величина  $\delta^{13}\text{C} = -22.2 \pm 2.1\text{‰}$ . Можно оценить среднюю по всей океанической коре концентрацию общего углерода для верхней части фундамента той же мощности, если воспользоваться данными по концентрации углерода для литологических зон (Alt, Teagle, 1999). Такая оценка дает значение  $0.668$  мас. % CO<sub>2</sub>. Таким образом, во вскрытой части базальтового фундамента на долю магматического рассеянного углерода приходится приблизительно  $21.8 \pm 8.1\%$  общего углерода. Скв. 1256D вскрыла только первые 100 м зоны 5-километровой толщи зоны габбро. Поэтому нельзя использовать значения концентрации общего углерода и величины  $\delta^{13}\text{C}$ , приведенные в табл. 1, для всей зоны габбро. Если согласиться с оценкой  $0.05$  мас. % CO<sub>2</sub> для концентрации рассеянного углерода в нижней части зоны габбро (Alt, Teagle, 1999), то средняя по всей измененной океанической коре концентрация магматического рассеянного углерода составит  $0.059 \pm 0.030$  мас. % CO<sub>2</sub>. Сравнивая это значение с  $0.21$  мас. % CO<sub>2</sub> для средней концентрации общего углерода в океанической коре (Alt, Teagle, 1999), получим, что магматический рассеянный углерод составляет  $28 \pm 14\%$  от общего углерода, содержащегося в измененной океанической базальтовой коре. Очевидно, что доля магматического рассеянного углерода уменьшается по мере увеличения доли жил, галл, полостей и т.п. в общем объеме океанической базальтовой коры, инфильтрации карбонатного и органического углерода, растворенных с морской воде, в базальтовый матрикс и увеличения микробиальной активности. Очевидно, для древней коры эти процессы оказываются более развитыми, чем для молодой. По этой причине доля магматического рассеянного углерода в молодых

скважинах может быть намного более значительной, чем приведенная средняя оценка.

Основываясь на сделанных оценках, можно сравнить поток магматического рассеянного углерода, поступающего в океаническую кору, с потоком углерода, поступающего в атмосферу через газовую фазу в зоне формирования базальтовой океанической коры. Скорость наращивания океанической коры составляет  $6.0 \pm 0.8 \times 10^{16}$  г/год (Mottl, 2003). С учетом вышеприведенных оценок это дает  $8.1 \pm 4.2 \times 10^{11}$  мольС/год. Оценки потока углерода через газовую фазу также варьируют в широких пределах от  $2.0 \times 10^{12}$  до  $2.0 \times 10^{12}$  мольС/год (Javoy et al., 1982; Des Marais, 1985; Javoy, Pineau, 1991; Marty, Tolstikhin, 1998; Cartigny et al., 2001, 2008). Столь большие вариации в оценке потока углерода через газовую фазу приводят, естественно, к большой неопределенности в доле, которую составляет рассеянный углерод в измененной базальтовой океанической коре, в общем потоке углерода, поступающего из магматического расплава в зоне формирования базальтовой океанической коры. Эта доля колеблется от 2 до 38%. Небольшая доля (~10–15%) потока магматического углерода через конденсированную фазу хорошо согласуется с обогащением восстановленного рассеянного углерода до значений  $\delta^{13}\text{C} < -20\text{‰}$  за счет реакций Белла–Будуара и/или Фишера–Тропша.

## ВЫВОДЫ

Проведенный анализ содержания и изотопного состава окисленного углерода в образцах базальтового матрикса из скв. 801C показал, что окисленный углерод в них имеет разный генезис. Окисленный углерод в образцах, в которых обнаружена карбонатная фаза, характеризуется изотопным составом  $\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 1.5\text{‰}$  (рис. 2) и представляет собой высидившейся из морской воды растворенный в ней неорганический углерод.

Окисленный углерод в образцах, в которых карбонатная фаза отсутствует, отличается низким содержанием CO<sub>2</sub> < 0.1 мас. % и значениями

<sup>4</sup> Данные по скв. 801C относятся только к вулканической зоне и недостаточны для таких оценок.

$\delta^{13}\text{C} < -6\%$ . Концентрации и изотопный состав этого окисленного рассеянного углерода находятся в том же диапазоне значений, что и концентрации и изотопный состав углерода, растворенного в базальтовых стеклах океанических хребтов и океанических островов (рис. 3), что свидетельствуют об их общем генезисе. Окисленный углерод в этих образцах (как и в базальтовых стеклах) есть не что иное, как остаточный после  $\text{CO}_2$ -дегазации углерод, растворенный в магматическом расплаве в виде  $\text{CO}_3^{2-}$  групп.

Показано, что положительная корреляция между концентрацией общего углерода и его изотопным составом при наличии карбонатной фазы в базальтовом матриксе является критерием инфильтрации в базальтовый матрикс высадившегося из морской воды карбонатного углерода. Применение этого критерия к образцам базальтового матрикса молодой океанической коры (~15 млн лет; скв. 1256D) показало, что инфильтрация карбонатного углерода не имела места и окисленная компонента рассеянного углерода является остаточной после  $\text{CO}_2$  дегазации магматическим углеродом.

Модели биогенного происхождения восстановленного рассеянного углерода не позволяют корректно описать особенности наблюдаемых в скважинах 801C и 1256D профилей концентрации углерода и его изотопного состава в базальтовом матриксе. Высокое постоянство концентрации и изотопного состава восстановленного рассеянного углерода с глубиной наиболее адекватно описывается моделью его абиогенного синтеза вблизи оси хребта при высоких температурах.

Показано, что предложенный ранее (Mathez, Delaney, 1981) механизм формирования восстановленного рассеянного углерода на свежесформированных кристаллических поверхностях минералов по реакции Белла–Будуара обеспечивает обогащение образующегося элементарного углерода изотопом  $^{12}\text{C}$  до значений  $\delta^{13}\text{C} < -20\%$  за счет изотопного фракционирования при равновесии  $\text{CO}_2\text{--CO}$  в газовой фазе.

На основании имеющихся данных проведена оценка доли магматического углерода, содержащегося в измененной базальтовой океанической коре. Согласно этой оценке,  $28 \pm 14\%$  общего углерода, запасенного в базальтовой океанической коре, составляет магматический углерод. Это дает  $8.1 \pm 4.2 \times 10^{11}$  моль С/год для потока магматического углерода через конденсированную базальтовую кору, что составляет от 2 до 38% в общем потоке магматического углерода.

Представленные абиогенные модели формирования рассеянного углерода, обогащенного легким изотопом, в базальтовом матриксе не требуют присутствия углерода с низкими значения-

ми  $\delta^{13}\text{C}$  в магматическом расплаве. Обогащение остаточного окисленного рассеянного углерода легким изотопом  $^{12}\text{C}$  ( $-15\% < \delta^{13}\text{C} < -7\%$ ) происходит в процессе дегазации мантийного расплава, а обогащение восстановленного рассеянного углерода изотопом  $^{12}\text{C}$  – в ходе постмагматических изменений базальтовой океанической коры на основе образования элементарного рассеянного углерода на свежих поверхностях минералов по реакции Белла–Будуара и/или синтеза органических соединений в процессе Фишера–Тропша.

*Благодарности.* Авторы признательны своим коллегам Dr. Isabelle Martinez, Prof. Jeffrey C. Alt и Prof. Pierre Agrinier за долгие, плодотворные дискуссии. С.Н. Шиловцева благодарит своих французских коллег Isabelle Martinez и Pierre Agrinier за приглашение в Université de Paris, Institut de physique du globe de Paris, CNRS и возможность проведения экспериментальных работ. Авторы благодарят чл.-корр. Е.О. Дубинину и д-ра геол.-мин. наук С.А. Силантьева за доброжелательную критику и комментарии, которые были чрезвычайно полезны и способствовали улучшению текста статьи.

*Источники финансирования.* Исследование выполнено в рамках Государственного задания ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0015.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов А.П. Изотопный состав пород Земли и метеоритов // Атомная энергия. 1958. № 4. Вып. 5. С. 409–416.
- Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 49 с.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода М.: Недра, 1968. 226 с.
- Галимов Э.М. Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования // Геохимия. 1984. № 8. С. 1091–1117.
- Лapidус А.Л., Елисеев О.Л., Крючков М.В. Реакции Белла–Будуара и водяного газа в условиях синтеза Фишера–Тропша // Химия твердого топлива. 2011. № 5. Р. 26–28. (Перевод: Lapidus A.L., Eliseev O.L., Kryuchkov M.V. Bell–Boudoir and Water Gas Shift Reactions under Conditions of the Fischer–Tropsch Synthesis // Solid Fuel Chem. 2011. V. 45. P. 313–314. <https://doi.org/10.3103/S0361521911050041>)
- Трофимов А.В. Соотношение изотопов углерода в метеоритах // Докл. АН СССР. 1950. Т. 72. № 4. С. 663–666.
- Трофимов А.В. Изотопный состав углерода магматических пород // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 1. С. 169–172.
- Alt J.C. Stable isotopic composition of upper oceanic crust formed at a fast spreading ridge, ODP Site 801 // Geochem. Geophys. Geosyst. 2003. V. 4. № 5. Q8908. <https://doi.org/10.1029/2002GC000400>
- Alt J.C., Shank W.C. Microbial sulfate reduction and the sulfur budget for a complete section of altered oceanic ba-

- salts, IODP Hole 1256D (eastern Pacific) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 310. P. 73–83.
- Alt J.C., Teagle D.A.H.* The uptake of carbon during alteration of ocean crust // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 1527–1535.
- Alt J.C., Teagle D.A.H.* Hydrothermal alteration of upper oceanic crust formed at fast spreading ridge: mineral, chemical, and isotopic evidence from ODP Site 801 // *Chem. Geol.* 2003. V. 201. P. 191–211.
- Alt J.C., Davidson G.J., Teagle D.A.H., Karson J.A.* Isotopic composition of gypsum in the Macquarie Island ophiolite: Implications for the sulfur cycle and the subsurface biosphere in oceanic crust // *Geology.* 2003. V. 31. P. 549–552.
- Alt J. C., Laverne C., Coggon R.M. et al.* Subsurface structure of a submarine hydrothermal system in ocean crust formed at the East Pacific Rise, ODP/IODP Site 1256 // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2010. V. 11. Q10010.
- Alt J.C., Schwarzenbach E.M., Früh-Green G.L. et al.* The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinization and subduction metamorphism // *Lithos.* 2013. V. 178. P. 40–54.  
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.12>
- Aubaud C., Pineau F., Jambon A., Javoy M.* Kinetic disequilibrium of C, He, Ar and carbon isotopes during degassing of mid-ocean ridge basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 222. P. 391–406.
- Blank J.G., Delaney J.R., Des Marais D.J.* The concentration and isotopic composition of carbon in basaltic glasses from the Juan de Fuca Ridge, Pacific Ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 875–887.
- Bottinga Y.* Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1969. V. 5. P. 301–306.
- Cartigny P.* Stable isotopes and the origin of diamond // *Elements.* 2005. V. 1. № 2. P. 79–84.
- Cartigny P., Palot M., Thomassot E., Harris J.W.* Diamond formation: A stable isotope perspective // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 2014. V. 42. P. 699–732.
- Cartigny P., Pineau F., Aubaud C., Javoy M.* Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H<sub>2</sub>O/Ce,  $\delta$ D, CO<sub>2</sub>/Nb) in the North Atlantic mantle (14° N and 34° N) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 265. P. 672–685.
- Cartigny P., Jendrzewski N., Pineau F. et al.* Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: The case of the Southwest Indian Ridge // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 194. P. 241–257.
- Chacko T., Cole D.R., Horita J.* Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2001. V. 43. P. 1–81.
- Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N., Goldsmith J.R.* Oxygen and carbon isotope fractionation between CO<sub>2</sub> and calcite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 2867–2882.
- Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1953. V. 3. P. 53–92.
- Deines P., Eggler D.H.* Experimental determination of carbon isotope fractionation between CaCO<sub>3</sub> and graphite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 7256–7274.
- Delacour A., Früh-Green G.L., Bernasconi S.M. et al.* Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydrothermal System (30° N, MAR) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. V. 72. P. 3681–3702.
- Des Marais D.J.* Carbon exchange between the mantle and the crust, and its effect upon the atmosphere: Today compared to Archean time // Eds. E.T. Sundquist, W.S. Broecker. *The carbon cycle and atmospheric CO<sub>2</sub>: natural variations from Archean to present.* AGU Geophysical Monograph. 1985. Series V. 32. P. 602–611.  
<https://doi.org/10.1029/GM032p0602>
- Des Marais D.J., Moore J.G.* Carbon and its isotopes in mid-oceanic basaltic glasses // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 5. P. 43–57.
- Freund F.* Hydrogen and carbon in solid solution in oxides and silicates // *Phys. Chem. Mineral.* 1987. V. 15. P. 1–18.
- Freund F.* Mechanism of the water and carbon dioxide solubility in oxides and silicates and the role of O<sup>-</sup> // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1981. V.76. P. 474–482.
- Freund F., Debras G., Demortier G.* Carbon content of high-purity alkaline earth oxide single crystals grown by arc fusion // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1978. V. 61. P. 429–434.
- Freund F., Debras G., Demortier G.* Carbon content of magnesium oxide single crystals grown by the arc fusion method // *J. Cryst. Growth.* 1977. V. 38. P.277–80.
- Freund F., Kathrein H.W., Knobel H.R., Heinen H.J.* Carbon in solid solution in forsterite; a key to the untracable nature of reduced carbon in terrestrial and cosmogenic rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. P. 1319–1334.
- Früh-Green G.L., Connolly J.A.D., Plas A. et al.* Serpentinization of oceanic peridotites: Implications for geochemical cycles and biological activity // *The seafloor biosphere at MORs.* AGU Geophysical Monograph Series. 2004. V. 144. P.119–136.
- Galimov E.M.* Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 1697–1708.
- Haas L.A., Khalafalla S.E., Weston, Jr, P.L.* Kinetics of formation of carbon dioxide and carbon from carbon monoxide in presence of iron pellets // *U.S. Bur. Mines. Dep. Invest.* 1968. P. 7064–7092.
- Hoefs J.* Stable isotope geochemistry. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature. 2018. 437 p.
- Jarrard R.D., Abrams L.J., Pockalny R. et al.* Physical properties of upper oceanic crust: Ocean Drilling Program Hole 801C and the waning of hydrothermal circulation // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. № B4. 2188.
- Javoy M., Pineau F.* The volatile record of a “popping” rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14° N: Chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1991. V. 107. P. 598–611.
- Javoy M., Pineau F., Allègre C.* The carbon geodynamic cycle // *Nature.* 1982. V. 300. P. 171–173.
- Kadik A.A., Pineau F., Litvin Y.A. et al.* Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity during fluidabsent melting of carbonbearing mantle // *J. Petrol.* 2004. V. 45. P. 1297–1310.
- Kathrein H., Gonska H., Freund F.* Subsurface segregation and diffusion of carbon in magnesium oxide // *Applied Physics.* 1983. V. 30. P. 33–41.

- Kepler H., Wiedenbeck M., Shcheka S.S.* Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle // *Nature*. 2003. V. 424. P. 414–416.
- Kitchen N.E., Valley J.M.* Carbon isotope thermometry in marbles of the Adirondack mountains, New York // *J. Metamorphic. Geol.* 1995. V. 13. P. 577–594.
- Lancelot Y., Larson R.L., Fisher A.* Ocean Drilling Program Leg 129 preliminary report: Old Pacific Crust // *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*. 1990. V. 129. P. 1–28.
- Martinez I., Shilobreeva S.N., Alt J. et al.* The origin and fate of C during alteration of the oceanic crust // *Insitut de France. Academie des Scienses. Les Comptes Rendus–Géoscience*. 2021. V. 353 (in press).
- Marty B., Tolstikhin I.N.* CO<sub>2</sub> fluxes from MORs, arcs and plumes // *Chem. Geol.* 1998. V. 145. P. 233–248.
- Mathez E.A.* Carbonaceous matter in mantle xenoliths: Composition and relevance to the isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. P. 2339–2347.
- Mathez E.A.* Influence of degassing on oxidation states of basaltic magmas // *Nature*. 1984. V. 310. P. 371–375.
- Mathez E.A., Delaney J.R.* The nature and distribution of carbon in submarine basalts and peridotite nodules // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1981. V. 56. P. 217–232.
- Mathez E.A., Mogk D.M.* Characterization of carbon compounds on a pyroxene surface from a gabbro xenolith in basalt by time-of-flight secondary ion mass spectrometry // *Amer. Mineral.* 1998. V. 83. P. 918–924.
- Mathez E.A., Roberts J.J., Duba A.G. et al.* Carbon deposition during brittle rock. Deformation: Changes in electrical properties of fault zones and potential geoelectric phenomena during earthquakes // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. B12201.
- Mattey D.P., Carr R.H., Wright I.P., Pillinger C.T.* Carbon isotopes in submarine basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 70. P. 196–206.
- Mattey D.P., Exley R.A., Pillinger C.T.* Isotopic composition of CO<sub>2</sub> and dissolved carbon species in basalt glass // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 2377–2386.
- McCollom T., Bach W.* Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. P. 856–875.
- McCollom T., Seewald J.S.* Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 382–401.
- McCollom T., Seewald J.S.* Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 243. P. 74–84.
- McCrea J.M.* On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. P. 849–857.
- Menez B., Pasini V., Brunelli D.* Life in the hydrated suboceanic mantle // *Nat. Geosci.* 2012. V. 5. № 2. P. 133–137.
- Mironenko M.V., Polyakov V.B., Alenina M.V.* Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the GEOCHEQ\_isotope software: Carbon isotopes // *Geochem. Intern.* 2018. V. 56. P. 1354–1367.
- Mottl M.J.* Partitioning of energy and mass fluxes between MOR axes at high and low temperature // *Eds. P.E. Halbach et al. Energy and Mass Transfer in Marine Hydrothermal Systems*. Dahlem University Press, 2003. P. 271–286.
- Ni H., Kepler H.* Carbon in silicate melts // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 75. P. 251–287.
- Olsson R.G., Turkdogan E.T.* Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide, II. Effect of additions of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S // *Metall. Trans.* 1974. V. 5. P. 21–26.
- Pineau F., Mathez E.A.* Carbon isotopes in xenoliths from the Hualalai Volcano, Hawaii, and the generation of isotopic variability // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 211–227.
- Pineau F., Shilobreeva S., Hekinian R. et al.* Deep-sea explosive activity on the Mid-Atlantic Ridge near 34°50' N: A stable isotope (C, H, O) study // *Chem. Geol.* 2004. V. 211. P. 159–175.
- Plank T., Ludden J.N., Escutia C.* Leg 185: 3. Site 801 // *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports*. 2000. V. 185. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.ir.185.2000>
- Polyakov V.B., Kharlashina N.N.* The use of heat capacity data to calculate carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide: A new approach // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 2561–2572.
- Renshaw G.D., Roscoe C., Walker P.L., Jr.* Disproportionation of CO: I. Over iron and silicon-iron single crystals // *J. Catal.* 1970. V. 18. P. 164–183.
- Rhusdi A.I., Simoneit B.T.* Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400°C // *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. 2001. V. 31. P. 103–118.
- Richet P., Bottlinga Y., Javoy M.* A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 1977. V. 5. P. 65–110.
- Rouxel O., Ono S., Alt J. et al.* Sulfur isotope evidence for microbial sulfate reduction in altered oceanic basalts at ODP Site 801 // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 268. P. 110–123.
- Sakai H., Des Marais D. J., Ueda A., Moore J. G.* Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 2433–2441.
- Seewald J.S., Zolotov M.Y., McCollom T.* Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 446–460.
- Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D., Kepler H.* Carbon solubility in mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 245. P. 730–742.
- Shilobreeva S., Martinez I., Busigny V. et al.* Insights into C and H storage in the altered oceanic crust: Results from ODP/IODP Hole 1256D // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. P. 2237–2255
- Shipboard Scientific Party Site 1256 // *Proc. ODP, Init. Repts.*, 206: College Station, TX (Ocean Drilling Program). Eds. D.S. Wilson, D.A.H. Teagle, G.D. Acton. 2003. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.ir.206.103.2003>
- Shock L.E.* Geochemical constraints on the origin of organic compounds in hydrothermal systems // *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. 1990 V. 20. P. 331–367.

- Shock L.E., Schulte M.D.* Organic synthesis during fluid mixing in hydrothermal systems // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. P. 28513–28527.
- Taran Y.A., Kliger G.A., Cienfuegos E., Shuykin A.N.* Carbon and hydrogen isotopic compositions of products of open-system catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>: Implications for abiogenic hydrocarbons in Earth's crust // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74 P. 6112–6125.
- Taran Y.A., Kliger G.A., Sevastianov V.S.* Carbon isotope effects in the open-system Fischer–Tropsch synthesis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 4474–4487.
- Teagle D.A.H., Alt J.C., Umino S. et al.* Superfast spreading rate crust 2 and 3 // *Integrated Ocean Drilling Program Management International.* 2006. V. 309/312. 50 p. <https://doi.org/10.2204/iodp.-proc.309312.2006>
- Tingle T.N., Green H.W.* Carbon solubility in olivine: Implications for upper mantle evolution // *Geology.* 1987. V. 15. P. 324–326.
- Tingle T.N., Green H.W., Finnerty A.A.* Experiments and observations bearing on the solubility and diffusivity of carbon in olivine // *J. Geophys. Res.* 1988. V. 93. P. 15289–15304.
- Tingle T.N., Hochella M.F.* Formation of reduced carbonaceous matter in basalts and xenoliths: Reaction of C–O–H gases on olivine crack surfaces // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 3245–3249.
- Tsao T.C. Li K., Philbrook W.O.* Kinetics of dissociation of carbon monoxide on  $\alpha$ -iron // *Can. Metall. Q.* 1977. V. 16. P. 93–103.
- Turkdogan E.T., Vinters J.V.* Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide: I. Carbon deposition in H<sub>2</sub>-CO mixtures // *Metall. Trans.* 1974. V. 5. P. 11–20.
- Wengeler H., Knobel R., Katherin H. et al.* Atomic carbon in magnesium oxide single crystals – depth profiling? Temperature- and time-dependent behavior // *J. Phys. Chem. Solids.* 1982. V. 43. P. 5971.

## Dispersed Carbon in Basalts of the Altered Oceanic Crust: Isotope Composition and Mechanisms of Formation

V. B. Polyakov<sup>1,2</sup> and S. N. Shilobreeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

A comparison of the data on the carbon content and its isotopic composition for the basalt groundmass of the oceanic crust of different ages in the zone of the East Pacific Rise has been carried out. In the basalt groundmass samples of the ancient oceanic crust (~270 Ma, ODP Site 801C), in which a carbonate phase was found, the isotopic composition of the oxidized carbon ( $\delta^{13}\text{C} = \pm 1.5\text{‰}$ ) indicates its formation due to the precipitation of the seawater dissolved inorganic carbon. In the samples in which the carbonate phase was not observed, the low concentration (<0.1 wt. % CO<sub>2</sub>) of oxidized dispersed carbon and its isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C} < -7\text{‰}$ ) are in the range of values which are typical for carbon dissolved in basalt glasses without crystallinity. This makes it possible to associate oxidized dispersed carbon with residual carbon dissolved in the magmatic melt after CO<sub>2</sub> degassing. The precipitation of dissolved inorganic carbon along with the formation of a carbonate phase results in a positive correlation between the concentration of oxidized carbon and  $\delta^{13}\text{C}$  values. The application of this criterion to basalt groundmass samples of the young crust (~15 Ma, ODP Site 1256D) showed that, in the young oceanic crust groundmass, the oxidized dispersed carbon was not formed due to the precipitation of seawater dissolved inorganic carbon, contrary to the generally accepted paradigm. Constant concentration and  $\delta^{13}\text{C}$  values of the reduced dispersed carbon in the basalt groundmass of young and ancient oceanic crusts, including lithological zones where microbial activity has not been recorded, makes a model of high-temperature abiogenic formation of the reduced dispersed carbon near the ridge axis the most likely scenario. The Fischer–Tropsch synthesis and/or Bell–Boudouard reaction are a possible basis for the abiogenic model. The Bell–Boudouard reaction  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$  leads to the formation of an adsorbed layer of elemental carbon on fresh surfaces of minerals during background alteration of the oceanic basalt crust. The CO<sub>2</sub>–CO gas-phase equilibrium provides the necessary depletion of the formed elemental carbon in the <sup>13</sup>C isotope to  $\delta^{13}\text{C} < 20\text{‰}$ . Abiogenic models of the isotopically light reduced dispersed carbon formation in the basalt groundmass do not assume presence of carbon depleted in heavy <sup>13</sup>C isotope in the magmatic melt.

**Keywords:** dispersed carbon, basalts of altered oceanic crust, isotopic composition of carbon, Bell–Boudouard reaction

УДК 550.93;552.11

## ПЛИОЦЕНОВЫЙ ПОСТКОЛЛИЗИОННЫЙ ВУЛКАНИЗМ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АРМЕНИИ: ИЗОТОПНАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ<sup>1</sup>

© 2021 г. В. А. Лебедев<sup>а</sup> \*, Ю. В. Гольцман<sup>а</sup>, Т. И. Олейникова<sup>а</sup>, А. В. Парфенов<sup>а</sup>, А. И. Якушев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

\*e-mail: leb@igem.ru

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.

После доработки 08.05.2021 г.

Принята к публикации 15.05.2021 г.

Представлены результаты изотопно-геохронологического и петролого-геохимического изучения молодых вулканических пород Гегамского нагорья (Центральная Армения), образовавшихся на плиоцен-раннечетвертичном этапе позднекайнозойского постколлизийного магматизма Малого Кавказа. Установлены границы ареала развития вулканической активности в этот период, определены ее общая продолжительность (3.5–1.9 млн лет назад), временные рамки главных фаз, масштабы и характер извержений. Петролого-геохимические данные свидетельствуют о том, что изученные молодые вулканы Центральной Армении относятся к умеренно-щелочной серии и представлены непрерывным рядом составов: (трахи-)базальты–муджиериты–латиты–трахиты–риолиты. Основным процессом, обусловившим геохимическую эволюцию материнских базальтовых расплавов, являлась кристаллизационная дифференциация с ведущей ролью *Srx* среди кумулюсных минеральных фаз. Коровая ассимиляция и смешение магм имели ограниченное значение: их возможное участие в петрогенезисе расплавов зафиксировано только для наиболее кислых разностей пород. Глубинный источник, ответственный за магомгенерацию под изученной частью Малого Кавказа на рубеже плиоцена–плейстоцена, был представлен астеносферной мантией, обогащенной в результате ранее протекавшей в регионе на протяжении десятков миллионов лет субдукции литосферы океанического бассейна Неотетис. Плавление происходило в зоне стабильности *Grt*-перидотита; состав формирующихся расплавов по геохимическим характеристикам был близок базальтам типа E-MORB. Важной особенностью регионального мантийного источника являлось присутствие в нем заметной примеси субдукционной компоненты. Обобщение полученных петролого-геохимических и изотопно-геохимических данных для молодых изверженных пород Гегамского нагорья, образовавшихся на разных этапах позднекайнозойского магматизма, позволило проследить эволюцию основных параметров (минеральный, химический и изотопный состав, глубина расположения, степень плавления) мантийных резервуаров, в которых происходила генерация расплавов под Центральной Арменией в период развития здесь постколлизийного вулканизма (с позднего миоцена до голоцена).

**Ключевые слова:** молодой вулканизм, Армения, Гегамское нагорье, геохронология, изотопная геохимия, петрогенезис, постколлизийный, эволюция расплавов, мантийный источник, астеносфера

**DOI:** 10.31857/S0869590321060054

### ВВЕДЕНИЕ

Неоген-четвертичный постколлизийный магматизм Малого Кавказа, начавшийся после окончания конвергенции Аравийской и Евразийской литосферных плит и закрытия океанического бассейна Неотетис, развивался в этом регионе на протяжении последних 9 млн лет (Лебедев и др., 2013б). Пространственно-временные закономерности проявления вулканической деятельности в

разных частях Закавказья заметно отличаются; общей чертой для них является дискретный характер развития магматизма, когда эпохи интенсивных извержений сменялись длительными периодами затишья в эндогенной активности.

Интересной особенностью молодого магматизма Малого Кавказа является тот факт, что пространственные здесь постколлизийные вулканы основного состава по своим геохимическим характеристикам обычно близки типичным континентальным внутриплитным базальтам. Проведенные ранее петрологические исследования ряда неовулканических областей Грузии и

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi: 10.31857/S0869590321060054 для авторизованных пользователей.

Армении (Лебедев и др., 2003, 2007, 2013а, 2018а; Neil et al., 2015; Sugden et al., 2019 и др.), а также опубликованные работы для смежной территории Восточной Турции (Keskin, 2007; Lebedev et al., 2016 и др.) показали, что генерация магматических расплавов под регионом чаще всего происходила в верхних частях астеносферной мантии, обогащенной в результате ранее протекавшей в этой части Альпийского пояса на протяжении многих миллионов лет субдукции. Для объяснения причин зарождения и развития неоген-четвертичной вулканической активности в пределах центральной части Аравийско-Евразийской коллизионной зоны (АЕКЗ) было предложено несколько петрогенетических моделей; их анализ проведен в работе (Keskin, 2007).

Особое место по масштабам проявления позднекайнозойского магматизма в Закавказье занимает территория современной Армении, значительная часть которой покрыта молодыми вулканогенными образованиями, изверженными несколькими крупными стратовулканами (Арагац, Араилер, Ишханасар и др.), а также многочисленными монокристаллическими аппаратами. Некоторые районы в этой части Малого Кавказа и в настоящее время являются потенциально опасными на возобновление извержений (Караханян и др., 2004; Лебедев и др., 2013а).

Работами предшествующих исследователей (Милановский, Короновский, 1973 и др.) было установлено наличие трех этапов молодого магматизма Малого Кавказа (I – позднемиоценовый, II – плиоцен-раннечетвертичный и III – средне-позднечетвертичный), временные диапазоны которых для разных неовулканических областей этого региона заметно отличаются (Лебедев и др., 2013б и др.). Первые оценочные К-Аг изотопные данные, позволившие наметить возрастные рубежи этапов развития магматической активности для некоторых областей Армении, были получены в Институте геологических наук АН АрмССР во второй половине XX столетия (Багдасарян и др., 1971 и др.).

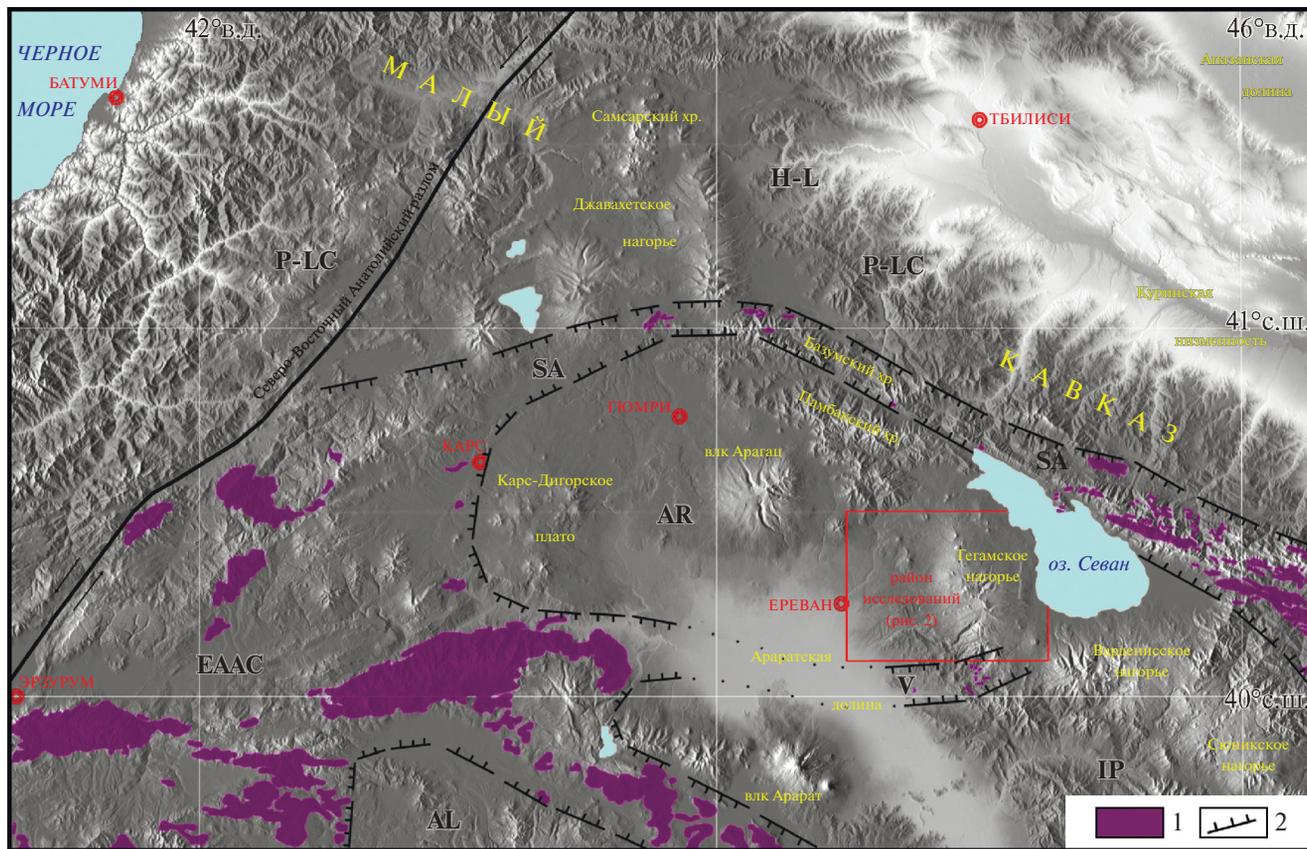
В центральной части Армении, ограниченной на севере Памбакским и Базумским хребтами, на востоке – котловиной оз. Севан, на юге – Араратской долиной, а на западе – ущельем р. Ахурян, расположено две крупных неовулканических области – Арагацкая и Гегамская (рис. 1), географической границей между которыми является долина р. Раздан. Согласно данным (Багдасарян и др., 1971; Чернышев и др., 2002; Арутюнян и др., 2007; Лебедев и др., 2011, 2013а, 2018а и др.), здесь распространены молодые вулканы, образовавшиеся в течение всех трех этапов позднекайнозойского магматизма, с возрастом от позднего миоцена до позднего плейстоцена–голоцена включительно.

Настоящая статья завершает цикл наших работ, посвященных изотопно-геохронологическому и петролого-геохимическому изучению молодого магматизма Центральной Армении (Чернышев

и др., 2002; Лебедев и др., 2011, 2013а, 2018а), которое проводилось в тесном и плодотворном сотрудничестве со специалистами Центра эколого-ноосферных исследований НАН Республики Армения под руководством покойного проф. А.К. Сагателяна. Ранее нами были опубликованы данные о возрасте и происхождении вулканических образований Арагацкой области, а также наиболее ранних (позднемиоценовых) и поздних (средне-позднечетвертичных) магматических образований Гегамской области. В статье рассмотрены вопросы, касающиеся расшифровки истории развития плиоцен-раннечетвертичного (II этап) постколлизионного магматизма Гегамской области, который проявился на временном отрезке, наиболее продуктивном для неоген-четвертичной вулканической активности Малого Кавказа в целом. Основными задачами проведенных исследований являлись: (1) установление временных рамок II этапа магматизма, определение геолого-геоморфологических границ ареала его развития, выделение главных фаз вулканических извержений и закономерностей пространственной миграции эндогенной активности во времени; (2) определение важнейших петролого-геохимических и изотопных характеристик плиоцен-раннечетвертичных вулканических образований, изучение особенностей их петрогенезиса и геохимической специфики источников материнских расплавов; (3) на основе совокупности полученных нами в последние годы петролого-геохимических данных для разновозрастных вулканитов Центральной Армении установление принципиальных закономерностей геохимической эволюции мантийных источников, активных под регионом в позднем миоцене–плейстоцене, т.е. на протяжении всего временного периода развития позднекайнозойского постколлизионного магматизма Малого Кавказа.

#### КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ГЕГАМСКОГО НАГОРЬЯ

Восточная часть Центральной Армении, включающая территорию Гегамского нагорья, примыкающие к нему с востока и запада обширные лавовые плато (Гаварское, Котайкское и др.), а также северное горно-складчатое обрамление Араратской долины, в неоген-четвертичный период стала одним из крупнейших ареалов развития молодого постколлизионного магматизма на Малом Кавказе, последние импульсы которого относятся здесь к концу плейстоцена–голоцену (Караханян и др., 2004; Лебедев и др., 2013а и др.). В научных работах по истории геологического развития Закавказья в альпийскую эпоху этот регион, ограниченный на востоке котловиной оз. Севан, долиной р. Раздан – на севере и западе, р. Аракс – на юго-западе, северными отрогами субширотного Варденисского хребта – на юго-востоке, обычно рассматривается как самостоятельная Гегамская (Центрально-Армянская) неовулканическая об-



**Рис. 1.** Тектоническая схема центральной части Малого Кавказа.

Показаны основные структурные блоки континентальной литосферы: AL – кристаллический массив Аладаг, AR – Армянский блок, EAAC – Восточно-Анатолийский аккреционный комплекс, IP – Иранская микроплита, H-L – Храмско-Локский кристаллический массив, P-LC – Понтийско-Малокавказская континентально-окараинная дуга, SA – Севан-Акеринская офиолитовая зона, V – Вединская офиолитовая зона.

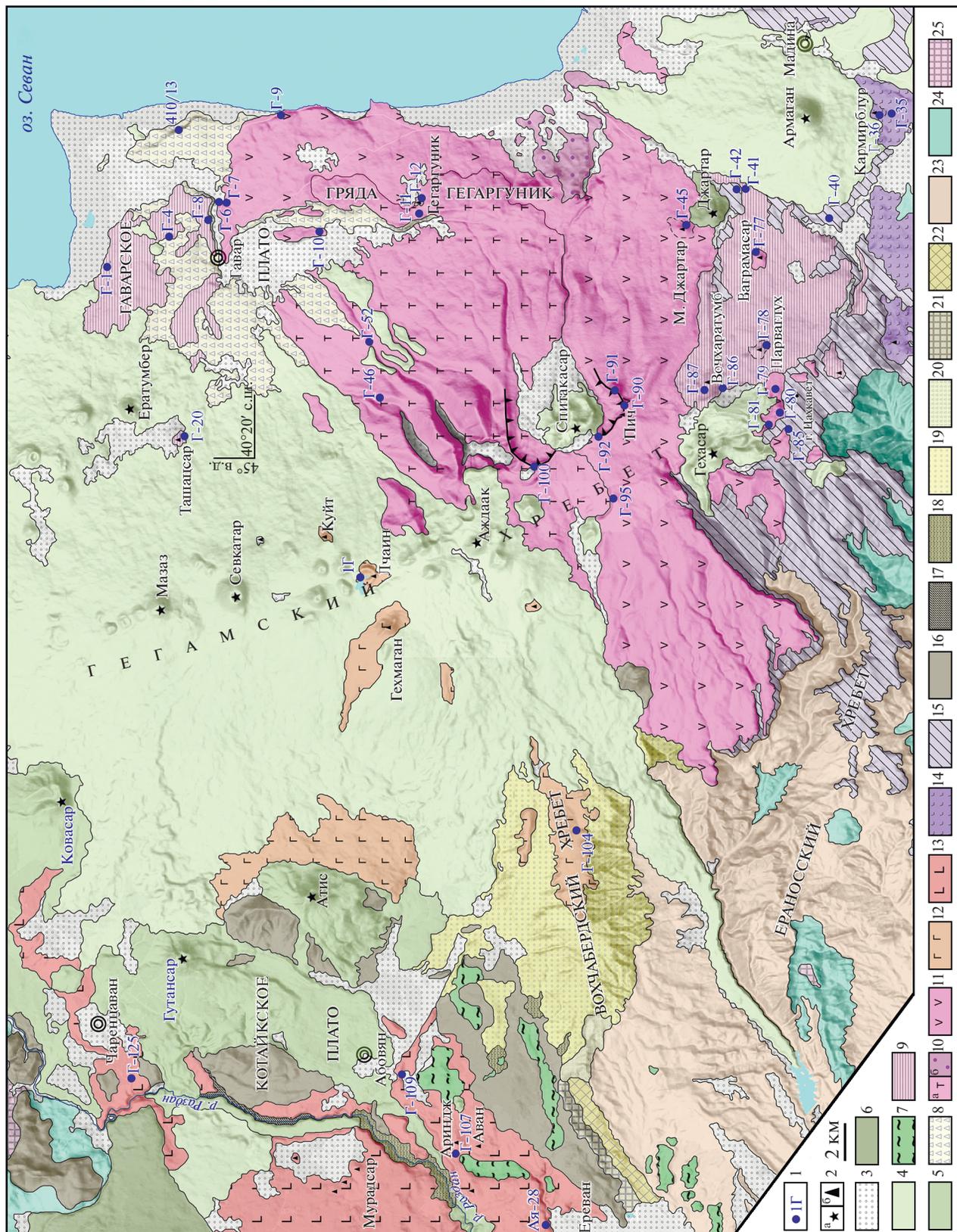
1 – выходы офиолитов, 2 – границы офиолитовых зон.

ласть (Милановский, Короновский, 1973 и др.) (рис. 2).

В орографическом плане Гегамская неовулканическая область – это регион с сильно расчлененным рельефом, значительная часть территории которого относится к типичному высокогорью Малого Кавказа (абсолютные отметки высот – свыше 2500 м). В центральном секторе области узкой грядой из вулканических конусов на расстоянии до 60 км протягивается субмеридиональный Гегамский хребет с третьей по высоте вершиной Армении – горой Аждаак (3597 м). С запада на левобережье долины р. Раздан к этому хребту примыкает Котайкское лавовое плато (1400–2100 м) с двумя крупными риолитовыми купольными вулканами (Атис и Гутансар); на востоке, на побережье оз. Севан располагаются Гаварское плато (2000–2100 м) и невысокая вулканическая гряда Гегаргуник. В южной части Гегамской области расположен сложный мезозойский вулканогенно-осадочными толщами субмеридиональный Ераносский хребет (1700–2200 м); его южные отроги плавно переходят в Араратскую равнину, средняя высота

поверхности которой здесь составляет 800–900 м. Все реки Центральной Армении принадлежат к бассейну Аракса.

Согласно современным представлениям о тектоническом строении Закавказья, вся центральная часть Армении расположена в пределах древнего микроконтинента – Армянского блока (в последнее время в ряде статей иногда по непонятным причинам именуемого Южно-Армянским; например, Rolland et al., 2011), сложенного палеозойскими (возможно, при участии протерозойских) метаморфическими и магматическими породами. Среди них преобладают кристаллические сланцы, гнейсы и мраморы, рассланцованные габброиды, мигматиты, а также гранитоиды многочисленных интрузивных массивов (Асланян, 1958). В пределах Гегамской неовулканической области выходы пород палеозойского фундамента на поверхность известны на ограниченной площади в ее северной и южной периферийных частях (рис. 2); на остальной территории они несогласно перекрыты более поздними вулканогенно-осадочными образованиями. Мезозойско-ран-



некайнозойский период истории региона связан с длительным поступательным закрытием здесь северного и южного бассейнов океана Неотетис (к северу и югу от Армянского блока, соответственно), формированием активной континентальной окраины и интенсивным развитием надсубдукционного магматизма. В позднем мелу—палеогене большая часть поверхности современного Гегамского нагорья находилась ниже уровня моря, о чем свидетельствует присутствие во многих местах несогласно залегающих на породах кристалликума сеноман-туронских известняков, мергелей, песчаников и конгломератов и выше по разрезу — палеогеновых мелководных осадочных отложений. Эоцен-раннемиоценовые магматические образования, связанные с развитием активной континентальной окраины, чаще всего представлены лавовыми покровами андезитов и базальтов, туфами, туфобрекчиями, а также интрузивными телами гранитоидов нормальной и повышенной щелочности (Sokol et al., 2018). Прекращение субдукции под регионом в начале неогена обусловило затухание здесь вулканической активности (Лебедев и др., 2013б) и последующий подъем поверхности Армянского блока над уровнем моря. Однако в пределах Севанской котловины, Арагатской равнины и Котайкского плато в раннем—среднем миоцене сохранились замкнутые водоемы, в которых происходило отложение соленосных глин (рис. 2).

К позднему миоцену относится начало аэраль-ного постколлизийного магматизма на территории Центральной Армении, который впоследствии продолжался здесь до конца четвертичного периода (Лебедев и др., 2013а). Общие сведения по геологии, стратиграфии и петрографии молодых вулканитов региона, вопросы потенциальной вулканической опасности достаточно детально обсуждены в целой серии статей и научных монографий (Асланян, 1958; Милановский, 1960; Остроумова, 1967; Карапетян, Адамян, 1973; Навасардян, 2006; Навасардян и др., 2009; Karapetian et al., 2001; Karakhanian et al., 2002 и др.). На основе изотоп-

но-геохронологических данных (Арутюнян и др., 2007; Лебедев и др., 2013а, 2018а) нами ранее были очерчены временные рамки трех этапов позднекайнозойской вулканической активности Гегамской области: I — позднемиоценовый, 5.7—4.7 млн лет; II — плиоцен-раннечетвертичный, около 2.5 млн лет; III — средне-позднечетвертичный, менее 0.9 млн лет назад. К образованиям I этапа в пределах рассматриваемой части Армении относятся вулканогенные толщи капутанской свиты, распространенные в долине р. Раздан и на Котайкском плато (рис. 2), представленные умеренно- и реже известково-щелочными лавами пестрого состава (от базальтовых трахиандезитов до трахитов) и в ряде мест прорванные экструзиями близких им по возрасту риолитов. Продукты разрушения позднемиоценовых магматических образований формируют вохчабердскую вулканогенно-обломочную толщу, породы которой залегают на палеогеновых терригенных и миоценовых глинистых и гипсо-соленосных отложениях к востоку от г. Ереван.

Плиоцен-раннечетвертичные магматические образования Гегамской области, несмотря на их заметное присутствие в этом регионе, изучены слабо. В работах (Багдасарян и др., 1971, 1973; Багдасарян, Гукасян, 1985; Балог и др., 1990) на основе опубликованных авторами оценочных К-Аг данных сделаны выводы о широком распространении плиоценовых базальтов в районе г. Ереван, долине р. Раздан, на Котайкском плато и западном побережье оз. Севан (лавы Гаварского плато и “маньчарского покрова”). Единичная датировка, относящаяся к рассматриваемому временному диапазону (~2.6 млн лет), была получена нами также и для одного из конусов (Лчаин) в водораздельной части Гегамского хребта (Арутюнян и др., 2007). Отсутствие надежных геохронологических данных, петролого-геохимических и изотопных характеристик для плиоцен-раннечетвертичных вулканитов Гегамской области оставляло открытыми вопросы, связанные с установлением масштабов проявления молодого магматизма в Центральной Армении на рубеже неогена—плейстоцена, зако-

**Рис. 2.** Геологическая карта Гегамской неовулканической области (составлена В.А. Лебедевым по результатам полевых исследований, дешифрирования космических снимков, с использованием данных из работ (Милановский, 1960; Асланян и др., 1978; Karapetian et al., 2001; Sheriff et al., 2019)).

1 — места отбора проб, 2 — вулканические аппараты (а — средне-позднечетвертичные, б — плиоцен-раннечетвертичные), 3 — четвертичные осадочные образования, 4 — позднеплейстоценовые (<250 тыс. лет) вулканиты, 5 — средне-плейстоценовые (350—700 тыс. лет) вулканиты, 6 — четвертичные лавы вулканов Араилер (1.3 млн лет) и Джартар (0.9 млн лет), 7 — четвертичные пирокластические образования вулкана Арагац, 8 — позднемиоцен-раннечетвертичные осадки Севанской котловины, 9 — раннечетвертичные основные лавы Гаварского плато и юго-восточной части Гегамского хребта (1.9—2.1 млн лет), 10 — раннечетвертичные (2.15—2.25 млн лет) умеренно-кислые и кислые магматические образования южной части Гегамского хребта (а — трахитовые лавы вулкана Пич, б — риолиты и кислые туфы вулкана Гегаргуник), 11 — раннечетвертичные (2.15—2.30 млн лет) латиты вулкана Пич, 12 — плиоценовые основные лавы центральной части Гегамского хребта (2.6 млн лет), 13 — плиоценовые основные лавы Котайкского плато (2.5—2.6 млн лет), 14 — основные лавы южной части Гегамской области (3.0 млн лет), 15 — средние лавы южной части Гегамской области (3.3—3.5 млн лет), 16 — позднемиоценовые лавы капутанской свиты (4.7—5.7 млн лет), 17 — диатомитовые глины нурнусской свиты (поздний миоцен—ранний плиоцен), 18 — осадочные породы зангинской свиты (поздний миоцен), 19 — вулканогенно-обломочная вохчабердская толща (поздний миоцен—ранний плиоцен), 20 — пирокластические и осадочные образования белесоватой свиты (поздний миоцен), 21 — гипсо-соленосная толща среднего миоцена, 22 — пестроцветная толща раннего миоцена, 23 — палеогеновые вулканические и осадочные образования, 24 — осадочные толщи мела, 25 — выходы пород палеозойского кристаллического фундамента.

номерностей его развития, петрогенезиса лав и источников их расплавов.

Средне-позднечетвертичная вулканическая активность Гегамской области проявилась в значительных масштабах и характеризуется ареальным типом развития. Здесь, на территории примерно  $50 \times 50$  км, известно до сотни небольших вулканических конусов (Карапетян, Адамян, 1973), которые или демонстрировали исключительно эксплозивную активность, или являлись центрами излияния протяженных лавовых потоков. Опубликованные нами результаты комплексных геолого-геохимических исследований новейших лав региона (Лебедев и др., 2013а) позволили установить общую продолжительность III этапа позднекайнозойского магматизма Гегамской области (900 тыс. лет) и определить временные интервалы его пяти дискретных фаз. Обсуждены природа мантийного источника, ответственного за генерацию материнских расплавов, а также роль процессов кристаллизационной дифференциации и коровой ассимиляции в петрогенезисе новейших вулканитов этой части Малого Кавказа. В недавней статье (Sheriff et al., 2019) более детально рассмотрена хронология четвертичной магматической активности в среднем течении р. Раздан, приведен ряд новых  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датировок для распространенных там лав.

#### АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Основной настоящей работы стала коллекция геологических образцов молодых лав Гегамской неовулканической области, отобранных во время экспедиционных работ на территории Республики Армения в 2003–2014 гг. (полевые исследования проведены в рамках договоров о научном сотрудничестве между ИГЕМ РАН (Москва) и Центром эколого-ноосферных исследований НАН РА (Ереван), а также совместных российско-армянских проектов, поддержанных РФФИ). Координаты мест отбора проб, названия и основные петрографические характеристики изученных пород приведены в ESM\_1.pdf (Suppl. 1)<sup>2</sup>.

K-Ar датирование образцов выполнено на основе высокочувствительной низкофоновой методики, разработанной в ИГЕМ РАН для определения возраста молодых пород. Ее подробное описание, включающее геохимическое обоснование, характеристики масс-спектрометрической аппаратуры, алгоритм проведения анализа и оценки точности результатов, изложены в статьях (Чернышев и др.,

2006; Лебедев и др., 2018б). В качестве K-Ar геохронометра использована основная масса лав и мономинеральные фракции биотита. Для измерения концентрации радиогенного  $^{40}\text{Ar}$  применена методика изотопного разбавления (трассер — моноизотоп  $^{38}\text{Ar}$ ). Содержание калия в пробах определено методом пламенной фотометрии на спектрометре ФПА-01 с точностью  $\pm 1\%$  отн. ( $1\sigma$ ). При расчетах возраста использованы значения констант распада, рекомендованные IUGS (Steiger, Jager, 1977). Величина изотопного отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  для земной атмосферы принята как 295.5. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Петролого-минералогическое изучение прозрачных шлифов пород выполнено на оптическом микроскопе OLYMPUS BX51. Химический состав (породообразующие оксиды и некоторые микроэлементы) магматических образований определен в ЦКП “ИГЕМ-Аналитика” с помощью рентгенофлуоресцентного метода на вакуумном спектрометре Axios mAX (PANalytical). Концентрации рассеянных и редкоземельных (REE) элементов в породах измерены методом ICP-MS на приборе MS X-Series II (ЦКП “ИГЕМ-Аналитика”, аналитик — Я.В. Бычкова). В качестве стандартов использовались аттестованные образцы BVVO-2 и COQ-1. Пределы обнаружения элементов варьировали от 0.1 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для легких элементов. Погрешность анализа составила 1–3 отн. %. Данные о химическом составе изученных магматических образований Центральной Армении приведены в ESM\_2.xls (Suppl. 2).

Измерения изотопного состава Sr и Nd в молодых вулканитах выполнены в ИГЕМ РАН на многоколлекторном термоионизационном масс-спектрометре Micromass Sector 54 (Великобритания). Для анализов использована основная микролитовая масса, сепарированная из лав (табл. 2). Правильность измерений контролировалась анализами международных стандартов SRM-987 (среднее измеренное значение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710246 \pm 16, 2\sigma, n = 12$ ) и LaJolla (среднее измеренное значение отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511850 \pm 10, 2\sigma, n = 10$ ).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты K-Ar изотопного датирования (табл. 1) показывают, что на рубеже неогена–плейстоцена магматическая активность в восточной части Центральной Армении развивалась в течение временного интервала 3.5–1.9 млн лет назад. Таким образом, II этап молодого магматизма Гегамской области начался после продолжительного перерыва в вулканической деятельности (предыдущий позднемиоценовый этап завершился ~4.7 млн лет назад) и, в свою очередь, заметно оторван во времени от проявившейся примерно через 1 млн

<sup>2</sup> В Дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены: ESM\_1.pdf (Suppl. 1) — Координаты мест отбора проб, названия и основные петрографические характеристики пород; ESM\_2.xlsx (Suppl. 2) — Результаты анализов химического состава изученных магматических пород Гегамской неовулканической области (породообразующие оксиды, микроэлементы и REE).

**Таблица 1.** Результаты К-Аг датирования молодых вулканитов Гегамской неовулканической области

Номер образца	Материал	Калий, %	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ , нг/г $\pm \sigma$	$^{40}\text{Ar}_{\text{возд}}$ , % в образце	Возраст, млн лет $\pm 2\sigma$
Средние лавы южной части Гегамского нагорья					
Г-40	Основная масса	2.75	$0.661 \pm 0.004$	36.1	$3.45 \pm 0.10$
	Биотит	6.69	$1.752 \pm 0.010$	51.6	$3.75 \pm 0.10$
Г-42	Матрица брекчии	2.41	$0.512 \pm 0.014$	91.5	$3.1 \pm 0.2$
Г-85	Основная масса	2.13	$0.492 \pm 0.003$	27.8	$3.32 \pm 0.10$
Основные лавы южной части Гегамского нагорья (влк. Кармирблур)					
Г-35	Основная масса	1.35	$0.279 \pm 0.005$	56.3	$2.98 \pm 0.14$
Г-36	То же	1.55	$0.335 \pm 0.008$	88.5	$3.11 \pm 0.17$
Основные лавы центральной части Гегамского хребта					
1Г	Основная масса	1.79	$0.326 \pm 0.015$	76.0	$2.62 \pm 0.20$
Г-104	То же	1.40	$0.2580 \pm 0.0018$	55.5	$2.66 \pm 0.08$
Основные лавы Котайкского плато					
Г-107	Основная масса	1.20	$0.208 \pm 0.005$	77.5	$2.49 \pm 0.15$
Г-109	То же	0.676	$0.119 \pm 0.003$	71.2	$2.53 \pm 0.17$
Г-125	»	0.770	$0.140 \pm 0.003$	61.4	$2.61 \pm 0.16$
Ая-28	»	1.38	$0.2513 \pm 0.0016$	68.5	$2.62 \pm 0.08$
Средние лавы хребта Гегаргуник (Манычарский покров), вулканов Пич, Ваграмасар и М. Джартар					
Г-6	Основная масса	2.78	$0.436 \pm 0.004$	45.5	$2.25 \pm 0.06$
Г-7	То же	2.83	$0.460 \pm 0.003$	39.3	$2.34 \pm 0.06$
Г-9	»	2.82	$0.467 \pm 0.006$	47.8	$2.35 \pm 0.08$
Г-10	»	3.07	$0.462 \pm 0.008$	36.2	$2.17 \pm 0.09$
Г-45	»	2.26	$0.348 \pm 0.005$	66.3	$2.22 \pm 0.10$
Г-77	»	2.18	$0.308 \pm 0.002$	58.9	$2.10 \pm 0.06$
Г-79	»	2.58	$0.416 \pm 0.003$	25.8	$2.32 \pm 0.06$
Г-80	»	2.53	$0.395 \pm 0.003$	32.7	$2.25 \pm 0.06$
Г-81	»	2.40	$0.352 \pm 0.005$	56.0	$2.12 \pm 0.08$
Г-90	»	2.20	$0.327 \pm 0.004$	52.8	$2.14 \pm 0.08$
Г-91	»	1.94	$0.296 \pm 0.004$	44.0	$2.19 \pm 0.10$
Г-92	»	2.06	$0.317 \pm 0.005$	59.0	$2.21 \pm 0.10$
Г-95	»	2.30	$0.347 \pm 0.005$	48.5	$2.18 \pm 0.08$
410/13*	Матрица тефры	2.21	$0.354 \pm 0.009$	89.3	$2.30 \pm 0.15$
<b>сред: 2.30–2.15</b>					
Трахиты восточного склона Гегамского хребта					
Г-11	Основная масса	2.88	$0.442 \pm 0.009$	40.9	$2.21 \pm 0.10$
Г-46	То же	3.30	$0.507 \pm 0.004$	38.6	$2.21 \pm 0.07$
Г-52	»	3.94	$0.593 \pm 0.004$	15.8	$2.17 \pm 0.05$
Г-100	»	3.50	$0.532 \pm 0.005$	48.5	$2.19 \pm 0.06$
<b>сред: 2.20 <math>\pm</math> 0.04</b>					
Риолиты хребта Гегаргуник					
Г-12	Основная масса	4.32	$0.644 \pm 0.005$	34.4	$2.15 \pm 0.06$
	Биотит	6.42	$0.985 \pm 0.012$	78.7	$2.21 \pm 0.09$

Таблица 1. Окончание

Номер образца	Материал	Калий, %	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ , нг/г $\pm \sigma$	$^{40}\text{Ar}_{\text{возд}}$ , % в образце	Возраст, млн лет $\pm 2\sigma$
Базальты Гаварского плато					
Г-1	Основная масса	1.32	$0.183 \pm 0.004$	59.0	$2.00 \pm 0.11$
Г-4	То же	1.38	$0.201 \pm 0.005$	61.1	$2.10 \pm 0.12$
Г-8	»	1.19	$0.178 \pm 0.003$	72.6	$2.16 \pm 0.11$
Г-20	»	1.37	$0.181 \pm 0.004$	90.4	$1.91 \pm 0.12$
					<b>сред: <math>2.04 \pm 0.11</math></b>
Основные лавы юго-восточной части Гегамского хребта (вулканы Вочхаратумб, Парваглух)					
Г-41	Основная масса	1.55	$0.208 \pm 0.004$	57.4	$1.93 \pm 0.09$
Г-78	То же	1.52	$0.201 \pm 0.003$	48.8	$1.91 \pm 0.08$
Г-86	»	1.41	$0.204 \pm 0.004$	73.7	$2.09 \pm 0.10$
Г-87	»	1.50	$0.231 \pm 0.004$	62.6	$2.22 \pm 0.10$
					<b>сред: <math>2.04 \pm 0.15</math></b>

Примечание. Погрешность определения содержания калия – 1 отн. %.

\* Результат из работы (Shalaeva et al., 2017).

Таблица 2. Изотопный состав Sr и Nd в изученных вулканитах Гегамской неовулканической области

Номер образца	Rb, г/т	Sr, г/т	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ $\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ $\pm 2\sigma$	Nd, г/т	Sm, г/т	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ $\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ $\pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}$
1Г	32	1059	$0.087 \pm 10$	$0.704245 \pm 11$	—	—	—	$0.512846 \pm 10$	4.1
Г-1	25	765	$0.0956 \pm 4$	$0.704306 \pm 9$	36	6.7	$0.1120 \pm 2$	$0.512831 \pm 5$	3.8
Г-4	26	719	$0.1059 \pm 5$	$0.704381 \pm 10$	34	6.2	$0.1105 \pm 1$	$0.512840 \pm 6$	3.9
Г-6	96	522	$0.5297 \pm 15$	$0.704471 \pm 9$	40	6.6	$0.1003 \pm 3$	$0.512817 \pm 6$	3.5
Г-8	22	835	$0.0776 \pm 4$	$0.704427 \pm 9$	34	6.3	$0.1112 \pm 9$	$0.512831 \pm 5$	3.8
Г-10	91	785	$0.3339 \pm 9$	$0.704368 \pm 10$	49	7.3	$0.0907 \pm 4$	$0.512796 \pm 5$	3.1
Г-12	125	51	$7.17 \pm 2$	$0.705311 \pm 16$ [0.70509]*	44	6.2	$0.0854 \pm 2$	$0.512766 \pm 6$	2.5
Г-36	31	1072	$0.0836 \pm 4$	$0.704552 \pm 9$	42	7.1	$0.1022 \pm 2$	$0.512818 \pm 6$	3.5
Г-41	32	782	$0.1181 \pm 5$	$0.704238 \pm 9$	38	6.8	$0.1082 \pm 2$	$0.512849 \pm 6$	4.1
Г-45	68	932	$0.2102 \pm 6$	$0.704288 \pm 7$	37	6.0	$0.0984 \pm 2$	$0.512816 \pm 5$	3.5
Г-46	112	538	$0.6047 \pm 16$	$0.704380 \pm 9$	44	7.1	$0.0966 \pm 3$	$0.512848 \pm 5$	4.1
Г-78	29	786	$0.1083 \pm 5$	$0.704230 \pm 9$	38	6.9	$0.1089 \pm 1$	$0.512838 \pm 5$	3.9
Г-80	74	852	$0.2516 \pm 8$	$0.704409 \pm 9$	48	7.6	$0.0968 \pm 3$	$0.512827 \pm 6$	3.7
Г-85	43	1014	$0.1229 \pm 4$	$0.704483 \pm 9$	41	6.2	$0.0920 \pm 2$	$0.512795 \pm 6$	3.1
Г-90	64	856	$0.2160 \pm 7$	$0.704381 \pm 9$	35	5.5	$0.0950 \pm 2$	$0.512810 \pm 5$	3.4
Г-95	56	992	$0.1627 \pm 5$	$0.704377 \pm 9$	46	6.5	$0.0943 \pm 1$	$0.512821 \pm 6$	3.6
Г-107	25	624	$0.1153 \pm 6$	$0.704231 \pm 9$	26	5.1	$0.1192 \pm 1$	$0.512846 \pm 6$	4.1
Г-109	13	599	$0.0611 \pm 4$	$0.704286 \pm 10$	18	4.0	$0.1303 \pm 1$	$0.512857 \pm 5$	4.3
Г-125	16	482	$0.0965 \pm 6$	$0.704274 \pm 10$	20	4.5	$0.1364 \pm 1$	$0.512826 \pm 5$	3.7

\* Начальное изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в образце, рассчитанное на возраст 2.1 млн лет.

лет (~0.9 млн лет назад) средне-позднечетвертичной магматической активности.

Согласно полученным данным, к наиболее ранним вулканическим образованиям плиоцен-раннечетвертичного этапа на территории рассматриваемого региона относятся лавовые покровы трахиандезитов (около 3.5 млн лет, табл. 1), распространенные в крайней южной части Гегамского хребта, в районе его сочленения с субширотным Варденисским хребтом. Они слагают в том числе гору Цахкавет и ее отроги, в районе которой залегают непосредственно на вулканогенно-осадочных толщах мела–палеогена (рис. 2). Немного более молодой возраст (~3.1 млн лет, табл. 1) имеют локализованные в том же районе шлаковые и лавовые конусы, извергавшие вулканы основного состава. Среди них – изученный нами конус Кармирблур, расположенный у южного подножья крупного позднелайстоценового вулкана Армаган. Отметим, что, по нашим данным, продукты магматической активности с возрастом 3.5–3.1 млн лет повсеместно распространены в пределах соседнего Варденисского хребта; при этом средние по составу лавы слагают там так называемую варденисскую свиту и залегают на водораздельной части и северных склонах этой горной гряды (Казарян и др., 1967). Весьма многочисленны в этой части Армении и шлаково-лавовые конусы, которые по стратиграфическим взаимоотношениям являются более поздними по сравнению с лавовыми покровами варденисской свиты. В то же время результаты наших исследований показывают, что кроме крайней южной части, на остальной территории Гегамской неовулканической области позднелиоценовые магматические образования с аналогичным возрастом (3.5–3.1 млн лет) отсутствуют (рис. 2). Мы предполагаем, что данный импульс эндогенной активности, локально проявленный на юге Гегамского нагорья, необходимо рассматривать как отголосок плиоценового вулканизма, масштабно развивавшегося в пределах Варденисского хребта и ограниченно распространившегося оттуда к северо-западу на территорию Центральной Армении. Отметим, что аналогичная ситуация ранее была установлена нами и для средне-позднечетвертичного этапа магматизма, проявленного в данном регионе: шлаково-лавовые конусы с возрастом около 0.9 млн лет, известные повсеместно на Варденисском хребте, также обнаружены нами локально только в крайней южной части Гегамской области (вулкан Джартар и др., Лебедев и др., 2013а).

Начальный импульс II этапа неоген-четвертичного магматизма собственно Гегамской неовулканической области был проявлен в ее западной и центральной частях (рис. 2). В пределах Котайкского плато широко распространены основные лавы, занимающие средние террасы долины р. Раздан на обоих ее бортах (окрестности г. Бюрегаван и сел Нурнус, Каренис) и во многих местах перекрытые среднечетвертичными вулканитами. Их возраст, согласно полученным нами изотопным

данным, относится к концу плиоцена и составляет 2.6–2.5 млн лет (табл. 1). В северной части г. Ереван позднелиоцен-раннечетвертичные основные лавы слагают уступ высотой первые десятки метров; немного севернее, в районе г. Абовян они образуют так называемые Эларские ворота, через которые проходит автострада Ереван–Севан. Центрами извержения этих вулканитов являются шлаково-лавовые конусы Ариндж и Аван, расположенные на северных окраинах г. Ереван на левом борту долины р. Раздан, а также конус Мурадсар на правом борту долины этой реки (рис. 2). Отметим, что в статье (Балог и др., 1990) приводится ряд К-Аг датировок для молодых базальтовых лав из окрестностей г. Ереван, полученных в лаборатории Института ядерных исследований Венгрии. Разброс полученных значений возраста в цитируемой работе составляет 3.1–2.3 млн лет. Наши новые данные согласуются с указанным временным интервалом, при этом существенно уточняя возраст плиоценовых основных вулканитов, распространенных в этой части Центральной Армении.

Одновозрастные основным вулканитам Котайкского плато лавы базальтовых трахиандезитов обнаружены нами в центральном секторе Гегамского хребта, на его гребне и западных склонах (рис. 2). Отметим, что к настоящему времени на водораздельной части хребта удалось идентифицировать только один конус (Лчаин), активный на рубеже неогена–плейстоцена (~2.6 млн лет назад). Нами была предпринята попытка датирования еще ряда расположенных здесь вулканических аппаратов, эродированных в наибольшей степени, которые по геоморфологическим признакам могли быть отнесены ко II этапу молодого магматизма Гегамской области (Тамк, Кармратумб и др.). Однако все они оказались позднечетвертичными. Вероятно, вопреки мнению предшествующих исследователей (Карапетян, Адамян, 1973) вулканическая активность в центральном секторе Гегамского хребта на рубеже плиоцена–плейстоцена была проявлена в ограниченных масштабах. При этом в северной части хребта по нашим наблюдениям позднечетвертичные вулканиты залегают уже непосредственно или на осадочных толщах мела–палеогена, или на породах палеозойского фундамента, что существенно ограничивает потенциальную возможность присутствия здесь плиоцен-раннечетвертичных магматических образований. Фрагменты лавовых потоков конусов, проявлявших активность в гребневой части центрального сектора Гегамского хребта на II этапе молодого магматизма, сохранились на западных склонах этой горной гряды. В частности, основные лавы с возрастом около 2.6 млн лет найдены нами на водораздельной части Вохчабердского хребта (район сел Гегард–Гехашен), где они перекрывают вулканогенно-обломочные образования вохчабердской свиты.

Наиболее масштабные извержения в течение II этапа магматизма Гегамской области происхо-

дили в ее южной части, где в гелазском веке возник крупный стратовулкан Пич. В настоящее время его конус, находящийся в водораздельной части Гегамского хребта, сильно разрушен; на месте бывшего кратера наблюдается крупная, открытая на восток чашеобразная структура, в центре которой находится позднечетвертичный риолитовый купол Спитакасар (рис. 1). Начало активности вулкана Пич (2.30–2.15 млн лет назад, табл. 1) было связано с излиянием лавовых потоков трахиандезитов, которые распространялись от конуса практически во всех направлениях. На востоке они достигли оз. Севан, где в настоящее время слагают так называемый манычарский покров (Багдасарян и др., 1973) на водораздельной части и склонах гряды Гегаргуник и перекрывают озерные осадочные образования миоцена–плиоцена. На западных склонах Гегамского хребта трахиандезитовые лавы плащеобразно покрывают осадочные толщи палеогена (верховья р. Азат); на юге – налегают на средние по составу плиоценовые (~3.5 млн лет) эффузивы горы Цахкавет. Излияния лав, очевидно, сопровождались эксплозивными извержениями: на западном побережье оз. Севан (район г. Гавар) в озерных отложениях нами изучены слои тефры (Shalaeva et al., 2017; Avagyan et al., 2020), имеющей близкий химический состав и возраст с трахиандезитами вулкана Пич (табл. 1). Одновременно с активностью главного аппарата на его юго-восточной периферии возникли конусы-спутники (Ваграмасар и М. Джартар), извергавшие лавы и шлаки среднего состава.

Вторая фаза активности вулкана Пич связана с излияниями трахитовых лав ( $2.20 \pm 0.04$  млн лет назад, табл. 1). В настоящее время их покровы наблюдаются преимущественно на восточных склонах Гегамского хребта, где они перекрывают изверженные ранее трахиандезиты. Здесь же нередко встречаются автомагматические брекчии аналогичного им состава. Вероятно, в этот же временной период в гребневой части гряды Гегаргуник возник одноименный риолитовый купол, лавы которого прорывают здесь ранние трахиандезиты. Отметим, что пирокластические отложения кислого состава также наблюдаются и непосредственно на побережье оз. Севан в районе сел Еранос–Дзорагюх (рис. 2).

Заключительный импульс плиоцен-раннечетвертичной магматической активности Гегамской области связан с развитием основного вулканизма в ее восточной части во второй половине гелазского века (2.1–1.9 млн лет назад). На южных склонах вулкана Пич возникла серия вулканических конусов (Вочаратумб, Парваглух и др.), базальтовые потоки которых перекрыли более ранние магматические образования и сформировали здесь небольшое лавовое плато. В районе г. Гавар располагается одноименное плато, также сложенное гелазскими основными лавами (рис. 1). Центрами их излияния являлся конус Ташацсар и, возможно, еще серия аппаратов, в настоящее время

захороненных под позднечетвертичными вулканиками Гегамского хребта. В работе (Багдасарян и др., 1973) описаны стратиграфические взаимоотношения между трахиандезитами манычарского покрова и трахибазальтами Гаварского плато на северном окончании гряды Гегаргуник; согласно данным авторов, основные лавы перекрывают трахиандезиты и, таким образом, являются более молодыми образованиями. Наши К-Аг данные (табл. 1) подтверждают эти наблюдения.

Суммируя вышесказанное, отметим, что на большей части территории Гегамской области II этап неоген-четвертичного магматизма охватывает относительно короткий временной период (2.6–1.9 млн лет назад), хотя на крайней юго-восточной периферии этого региона извержения начались уже на 1 млн лет ранее. На первых импульсах вулканической активности (~2.6 млн лет назад) извержения происходили преимущественно в западной части Гегамского нагорья, где образовались покровы лав исключительно основного состава. К середине гелазского века магматическая активность мигрировала на восток, где в водораздельной зоне Гегамского хребта возник крупный стратовулкан Пич, лавы которого представлены трахиандезитами и трахитами. Наконец, заключительные импульсы II этапа молодого магматизма повторно были связаны с излияниями основных лав из серии малых конусов, но уже в восточном секторе Гегамской области, в том числе на побережье оз. Севан. Таким образом, в период развития плиоцен-раннечетвертичного магматизма в восточной части Центральной Армении (если исключить крайнюю юго-восточную периферию региона) в целом наблюдалась латеральная миграция эндогенной активности с запада на восток (рис. 3). Важно отметить, что, согласно полученным изотопно-геохронологическим данным, большая часть территории Центральной Армении являлась амагматичной в период 4.7–2.6 млн лет, т.е. на протяжении примерно 2 млн лет до начала возобновления здесь вулканических извержений в конце плиоцена. Существенный, хотя и менее продолжительный (~1 млн лет) временной период “затишья” разделял II и III (позднечетвертичный) этапы. При этом продолжительность каждого из трех этапов молодого магматизма составляла около 1 млн лет (настоящая статья, Лебедев и др., 2013а, 2018а). Выраженный дискретный характер развития эндогенной активности на территории рассматриваемого региона в позднем миоцене–плейстоцене, скорее всего, был обусловлен геотектоническими факторами, в том числе формированием новых локальных субмеридиональных зон растяжения (в пределах которых происходила магмогенерация) в условиях общего сжатия и апlifта в постколлизийный период существования АЕКЗ.

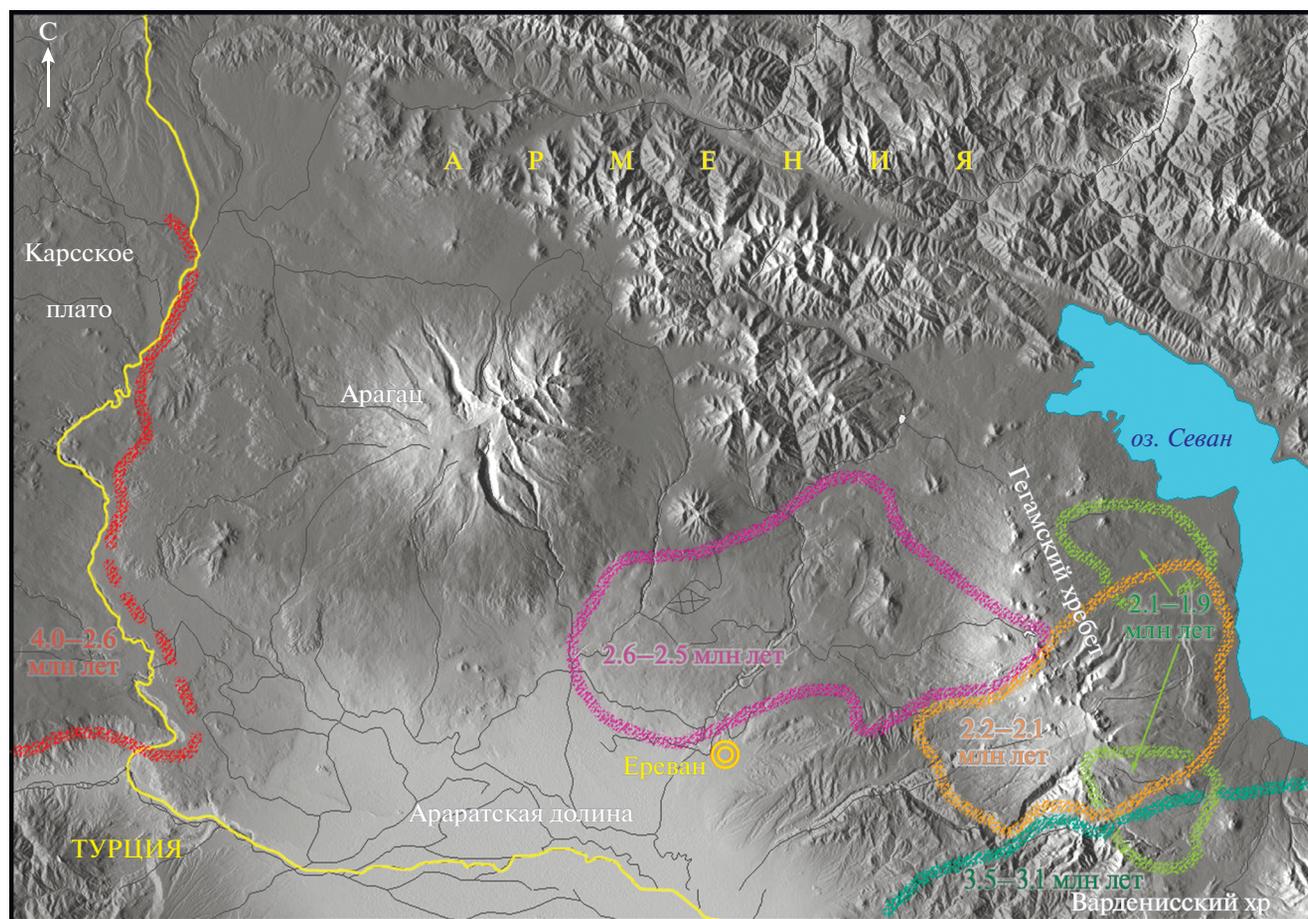


Рис. 3. Ареалы развития плиоцен-раннечетвертичного магматизма на территории Центральной Армении.

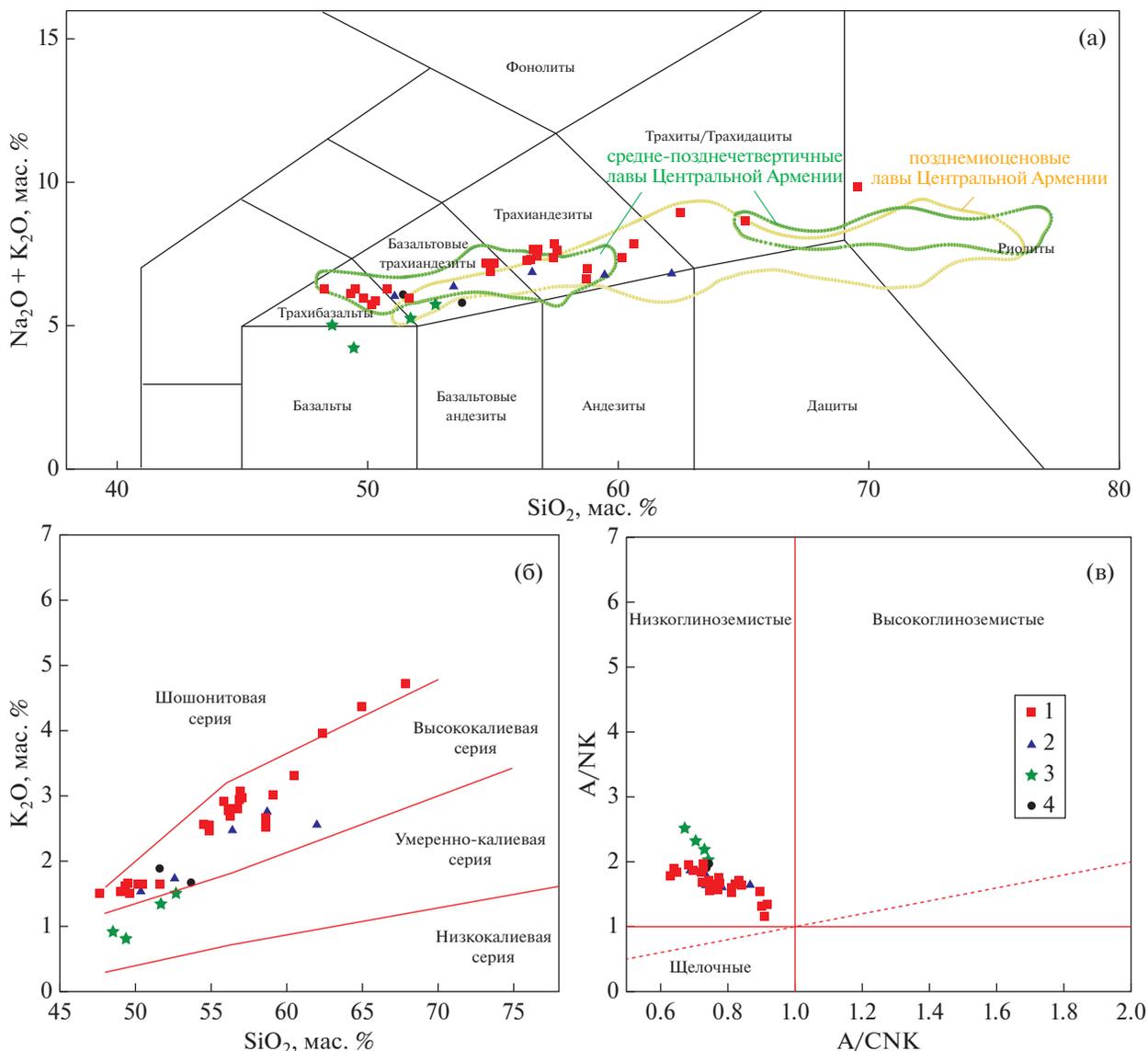
## РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Номенклатура и основные петролого-геохимические характеристики пород

Изученные плиоцен-раннечетвертичные вулканы Гегамской области характеризуются широким спектром составов и формируют непрерывный ряд базальты + гавайиты–базальтовые трахиандезиты–трахиандезиты–трахиты–риолиты (рис. 4а). При этом в целом среди них преобладают основные и средние породы. Большинство лав относится к умеренно-щелочным магматическим образованиям; на диаграмме  $\text{SiO}_2$ –( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) заметно, что почти все их точки располагаются одновременно в пределах перекрывающихся полей более ранних (позднемиоценовых) и более поздних (средне-позднечетвертичных) вулканитов Гегамской области (рис. 4а). По соотношению  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (рис. 4б) большая часть пород относится к высококалиевому типу; исключение составляют основные лавы Котайкского плато, которые являются умеренно-калиевыми, а также поздние трахиты вулкана Пич и риолиты экструзии Гегаргуник (шошони-

товый тип). Все без исключения вулканы являются низкоглиноземистыми (рис. 4в).

Плиоценовые вулканические породы крайней южной части Гегамской области представлены базальтовыми трахиандезитами (муджириты:  $\text{SiO}_2$  – 50.3–52.6 мас. %, ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) – 5.9–6.2 мас. % при  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  – 0.35–0.39) и трахиандезитами (латиты:  $\text{SiO}_2$  – 56.3–61.9 мас. %, ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) – 6.7–6.8 мас. %, при  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  – 0.57–0.70) (рис. 4а, Suppl. 2). Они в целом характеризуются невысокими магниальностью ( $\text{Mg}\#$  – 0.41–0.54) и концентрациями Ni (40–70 г/т), Cr (35–120 г/т) и Co (20–30 г/т); при этом вулканы заметно обогащены Sr (720–1130 г/т), Ba (570–840 г/т) и Zr (180–220 г/т) по сравнению с кларками для основных–средних пород (Соловьев и др., 1990). Очевидно, это высокодифференцированные образования, являющиеся продуктом фракционной кристаллизации первичных расплавов. Муджирит, обр. Г-35, содержит нормативные (CIPW) *Oi* (9.3%) и *Nph* (1.1%); в остальных разностях лав присутствует *Qz* (до 13.2%). Все породы содержат нормативный *Di* (3–13%) и в большинстве случаев – *Hyp* (до 11%) (Suppl. 2).



**Рис. 4.** Классификационные диаграммы для изученных молодых магматических образований Гегамской области: (а) –  $\text{SiO}_2$ – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  (Le Bas et al., 1986), (б) –  $\text{SiO}_2$ – $\text{K}_2\text{O}$  (Rickwood, 1989), (в) –  $\text{A}/\text{CNK}$ – $\text{A}/\text{NK}$  (Shand, 1943). 1 – раннечетвертичные вулканиты восточной части Гегамской области (влк. Пич, Гаварское плато и др.), 2 – плиоценовые вулканиты крайней южной части Гегамской области, 3 – позднелиоценовые основные лавы Котайкского плато, 4 – позднелиоценовые основные лавы центральной части Гегамского хребта.

Плиоценовые основные лавы Котайкского плато представлены трахибазальтами (гавайиты), а также базальтовыми трахиандезитами (муджириты) и известково-щелочными базальтами (рис. 4а). Они содержат 48.5–52.6 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 4.2–5.7 мас. %  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  (при  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 0.23$ – $0.36$ ) и 5.0–7.2 мас. %  $\text{MgO}$  (Suppl. 2). В целом это умеренно-дифференцированные образования, характеризующиеся невысокой магнезиальностью ( $\text{Mg}\# = 0.48$ – $0.57$ ), широкими вариациями концентраций  $\text{Ni}$  (50–100 г/т),  $\text{Cr}$  (80–210 г/т) и  $\text{Co}$  (30–45 г/т). Наиболее примитивным среди основных лав Котайкского плато (а также всех изученных плиоцен-раннечетвертичных вулканитов

Центральной Армении) является базальт, обр. Г-125 ( $\text{MgO} = 7.2$  мас. %,  $\text{Ni} = 100$  г/т,  $\text{Cr} = 210$  г/т,  $\text{Mg}\# = 0.57$ ), который, однако, судя по его пониженной магнезиальности, также является продуктом кристаллизационной дифференциации исходной магмы. Как и другие эффузивы Центральной Армении, основные лавы Котайкского плато обогащены  $\text{Sr}$  (490–660 г/т),  $\text{Ba}$  (280–480 г/т) и  $\text{Zr}$  (130–200 г/т) по сравнению с кларками для мафических пород (Соловов и др., 1990). Согласно расчетам нормативного состава (CIPW), они во всех случаях содержат  $\text{Ol}$  (2.0–12.2%) и  $\text{Di}$  (11.0–16.4%), иногда  $\text{Hyp}$  (2.3–11.6%) и редко  $\text{Nph}$  (до 2.9%) (Suppl. 2).

Основные плиоценовые лавы, обнаруженные нами в центральной части Гегамского хребта, представлены исключительно базальтовыми трахиандезитами (муджиериты):  $\text{SiO}_2$  – 51.5–53.6 мас. %,  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  – 5.8–6.1 мас. %,  $\text{MgO}$  – 5.9–6.1 мас. %. Они характеризуются более высокими величинами отношения  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  (0.40–0.44) по сравнению с одновозрастными им основными вулканитами Котайкского плато (Suppl. 2). Это умеренно-дифференцированные магматические образования ( $\text{Ni}$  – 90–120 г/т,  $\text{Cr}$  – 115–160 г/т,  $\text{Co}$  – 30–35 г/т,  $\text{Mg\#}$  – 0.57–0.58), очевидно, являющиеся продуктом эволюции исходных расплавов. Они заметно обогащены  $\text{Ba}$  (575–645 г/т) и  $\text{Zr}$  (150–190 г/т), а также в различной степени –  $\text{Sr}$  (560–1055 г/т) (Suppl. 2). Основные лавы содержат нормативный (CIPW)  $\text{Di}$  (10.5–11.0%), а также или  $\text{Ol}$  (до 11.4%) с  $\text{Nph}$  (до 0.7%), или  $\text{Hyp}$  (до 13.9%) (Suppl. 2).

Магматические породы вулкана Пич и его конусов-спутников, распространенные на востоке Гегамской области, представлены непрерывной серией составов: базальтовые трахиандезиты (муджиериты) + трахиандезиты (латиты)–трахиты–риолиты. Основные–средние разности вулканитов этого ряда содержат 54.5–60.4 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 6.7–7.8 мас. %  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  (при  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  – 0.55–0.74). Это в целом высокодифференцированные образования с пониженной магнезиальностью ( $\text{Mg\#}$  – 0.42–0.55) и варьирующими в широком диапазоне концентрациями  $\text{Ni}$  (20–85 г/т),  $\text{Cr}$  (20–120 г/т),  $\text{Co}$  (15–30 г/т). По сравнению с описанными выше вулканитами Центральной Армении, раннечетвертичные муджиериты и латиты вулкана Пич и его аппаратов-спутников более существенно обогащены  $\text{Zr}$  (180–295 г/т) и  $\text{Ba}$  (700–850 г/т) при аналогичных концентрациях  $\text{Sr}$  (650–1195 г/т) (Suppl. 2). Муджиериты содержат в небольших количествах (до 1.2%) нормативный (CIPW)  $\text{Ol}$ ; в остальных породах присутствует  $\text{Qz}$  (1.7–9.2%). Все разности лав, согласно расчетам нормативного минерального состава, содержат  $\text{Cpx}$  и  $\text{Opx}$  обычно при доминировании последнего. Поздние трахиты вулкана Пич, а также риолиты экструзии Гегаргуник – это высокодифференцированные образования, которые содержат 62.3–67.8 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 8.7–9.6 мас. %  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  (при  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  – 0.80–1.00). Они максимально обогащены  $\text{Zr}$  (380–430 г/т) и  $\text{Ba}$  (590–1260 г/т) по сравнению с остальными изученными плиоцен-раннечетвертичными вулканитами Центральной Армении и одновременно характеризуются минимальными концентрациями  $\text{Sr}$  (80 г/т – в риолитах и 460 г/т – в трахитах) (Suppl. 2). По соотношению  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  трахиты и риолиты относятся к комендитовому типу. Они содержат нормативные (CIPW)  $\text{Qz}$  (10.1–17.5%) и  $\text{Di}$  (1.7–2.9%); в трахитах присутствует  $\text{Hyp}$  (4.9–5.5%).

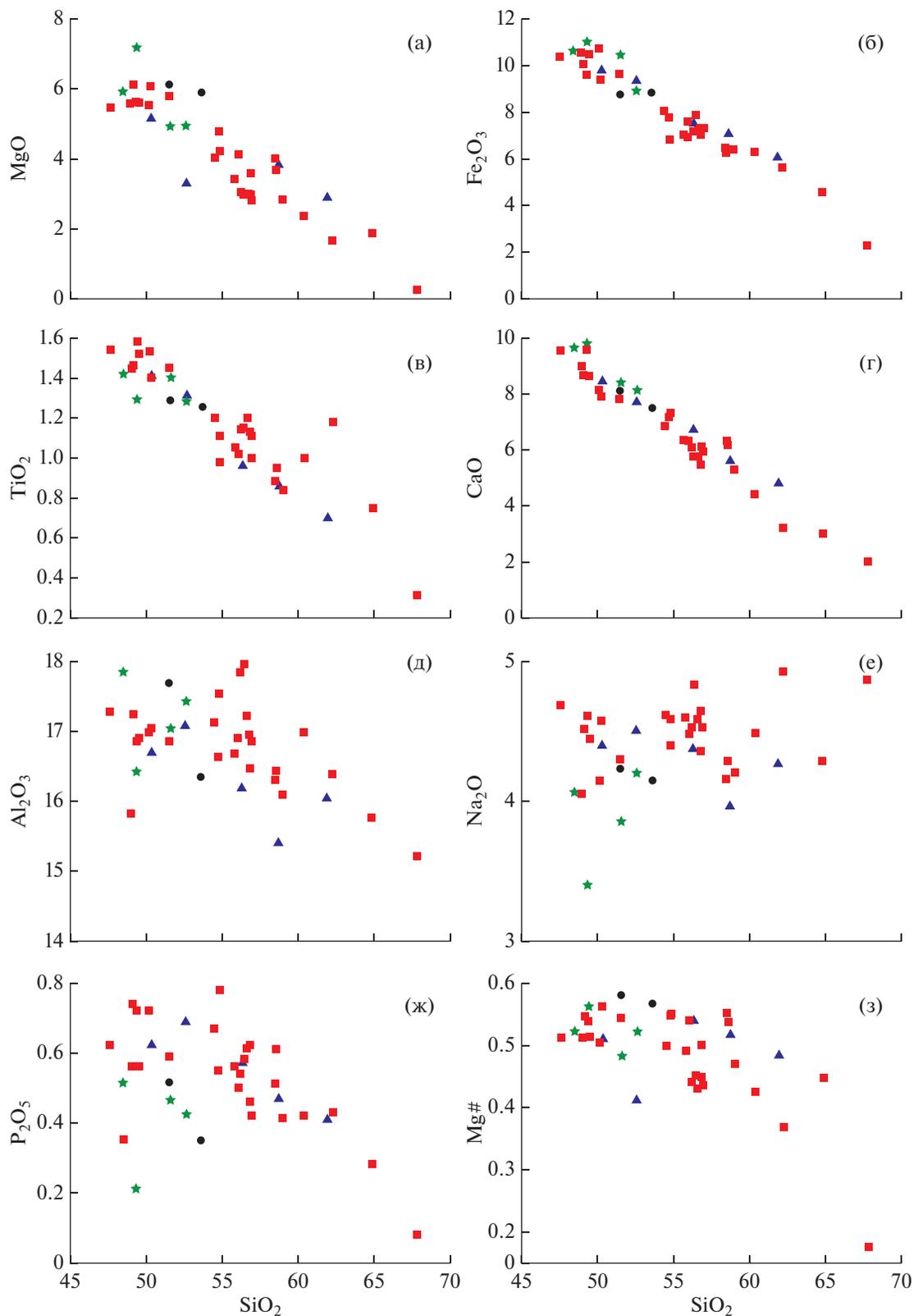
Раннечетвертичные основные лавы восточной части Гегамской области (Гаварское плато, вулканы Вочхаратумб и Парваглух) представлены

трахибазальтами (гавайиты) и реже базальтовыми трахиандезитами (муджиериты) (рис. 4а, Suppl. 2). Они содержат 47.6–51.5 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 5.5–6.3 мас. %  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  (при  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  – 0.32–0.40) и 5.4–6.1 мас. %  $\text{MgO}$ . Это умеренно-дифференцированные породы с невысокой магнезиальностью ( $\text{Mg\#}$  – 0.50–0.56), пониженными концентрациями  $\text{Ni}$  (60–95 г/т),  $\text{Cr}$  (65–145 г/т) и  $\text{Co}$  (25–35 г/т). Они в максимальной степени обогащены  $\text{Sr}$  (780–1400 г/т) по сравнению с другими плиоцен-раннечетвертичными основными вулканитами Центральной Армении и имеют с последними близкие, существенно превышающие кларковые значения концентрации  $\text{Ba}$  (480–580 г/т) и  $\text{Zr}$  (125–220 г/т). Все лавы содержат нормативные (CIPW)  $\text{Ol}$  (8.0–11.4%) и  $\text{Di}$  (10.3–17.9%), часто –  $\text{Nph}$  (2.0–8.6%) и изредка –  $\text{Hyp}$  (до 3.3%) (Suppl. 2).

Таким образом, важными особенностями изученных плиоцен-раннечетвертичных вулканитов Гегамской области являются: (1) принадлежность основных лав к натриевому ряду (гавайиты–муджиериты), а средних – к калиевому (латиты); (2) присутствие нормативного  $\text{Cpx}$  во всех разностях пород вне зависимости от их состава.

На бинарных диаграммах Харкера для породообразующих оксидов (рис. 5) заметно наличие общей для всех изученных плиоцен-раннечетвертичных вулканических пород Гегамской области отрицательной корреляции между содержаниями  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  (график не показан),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и количеством в них кремнезема. Содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в лавах фактически постоянны и не зависят от типа пород (рис. 5д, 5е); однако заметно, что среди основных вулканитов в наибольшей степени обеднены натрием (трахи-)базальты Котайкского плато. Количество фосфора в большинстве изученных пород варьирует в широком диапазоне (0.3–0.8 мас. %), не показывая какой-либо выраженной корреляции с содержанием в них  $\text{SiO}_2$  (рис. 5ж). Тем не менее в наибольшей степени обеднены  $\text{P}_2\text{O}_5$  самые кислые разности вулканитов. На диаграмме  $\text{SiO}_2$ – $\text{K}_2\text{O}$  (рис. 4б) точки всех изученных лав формируют общий положительный тренд. Магнезиальность пород плавно уменьшается в ряду от основных к средним и умеренно-кислым разностям ( $\text{Mg\#}$  от 0.6–0.5 до 0.5–0.4) и резко снижается в риолитах экструзии Гегаргуник ( $\text{Mg\#}$  около 0.2) (рис. 5з).

Концентрации когерентных микроэлементов в изученных плиоцен-раннечетвертичных магматических породах демонстрируют отрицательную корреляцию с содержанием в них  $\text{SiO}_2$ ; на бинарных диаграммах Харкера точки вулканитов всего спектра составов из разных частей Гегамской области формируют единые, с различной четкостью выраженные негативные тренды (рис. 6а–6в). Наиболее хорошо заметны они для  $\text{V}$  и  $\text{Co}$ , в наибольшей степени – для  $\text{Cr}$  и  $\text{Sc}$ . Концентрации большинства крупноионных литофильных элементов (LILE – щелочные металлы,  $\text{Be}$ ,  $\text{Ba}$ ) показывают положительную корреляцию с содержа-



**Рис. 5.** Бинарные диаграммы Харкера, показывающие соотношения содержаний кремнезема и главных породообразующих оксидов (мас. %) в изученных молодых магматических образованиях Гегамской области. Условные обозначения см. рис. 4.

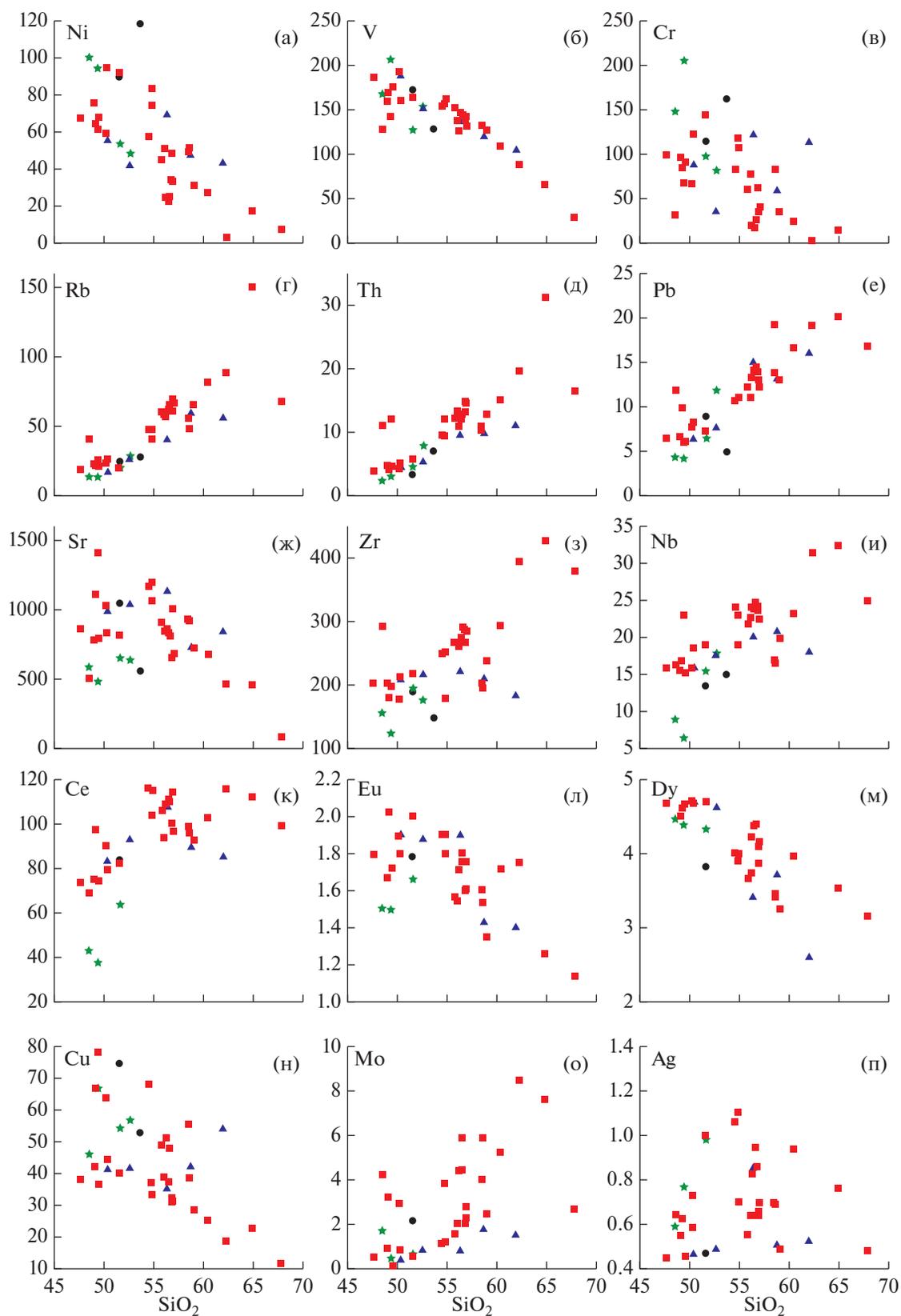
нием кремнезема в лавах (например, рис. 6г). Исключением является Sr, концентрация которого (на фоне заметного обогащения пород этим микроэлементом) существенно варьирует, и только для трахитов — риолитов восточной части Гегамского нагорья заметна ее негативная корреляция по отношению к количеству  $\text{SiO}_2$  в вулканитах (рис. 6ж). Распределение высокозарядных элементов (HFSE) в магматических породах в целом характеризуется наличием положительной корреляции их концентраций с содержанием  $\text{SiO}_2$ . Наиболее четко позитивные тренды выражены на бинарных диаграммах Харкера для U, Th и Pb (например, рис. 6д, 6е); для Zr, Hf, Nb, Ta они более размыты (например, рис. 6з, 6и). Концентрации легких редкоземельных элементов (LREE — La—Pr) демонстрируют положительную корреляцию с содержанием кремнезема в вулканитах (например, рис. 6к), средних (MREE — Nd—Tb), включая Eu, — варьируют вне зависимости от типа пород (например, рис. 6л), тяжелых (HREE — Dy—Lu) — закономерно снижаются в более кислых лавах (например, рис. 6м). При этом на диаграмме  $\text{SiO}_2$ —Eu (рис. 6л) заметен короткий негативный тренд в области составов самых кислых плиоцен-раннечетвертичных магматических образований Гегамской области. Концентрация Y в вулканитах меняется в широком диапазоне (15–35 г/т) и не связана с содержанием в них  $\text{SiO}_2$ . Транзитные (рудные) микроэлементы демонстрируют различные закономерности при распределении в изученных магматических породах: концентрации Cu и Zn поступательно снижаются от основных к кислым разностям вулканитов (например, рис. 6н), Mo, W и Bi — показывают обратную зависимость (например, рис. 6о), а Ag и Cd — остаются постоянными (например, рис. 6п).

На спектрах распределения микроэлементов в изученных магматических породах Центральной Армении, нормированных по отношению к составу примитивной мантии (рис. 7а), заметно обогащение основных вулканитов LILE (от 5 до 50 раз), HSFE (от 10 до 100 раз), LREE и MREE (от 20 до 50 раз) и в меньшей степени HREE (в среднем около 5 раз). Наблюдается небольшая отрицательная аномалия для Nb и Ta и положительная — для Ba и Th. В целом характер распределения микроэлементов в плиоцен-раннечетвертичных основных лавах Гегамской области является промежуточным между таковым для базальтов океанических островов (OIB) и обогащенных базальтов срединно-океанических хребтов (E-MORB). Средние и умеренно-кислые по составу породы показывают дальнейшее обогащение LILE (от 50 до 100 раз), HSFE, LREE и MREE (от 20 до 100 раз) при комплементарном небольшом обеднении HREE по сравнению с (трахи-)базальтами и муджиеритами (рис. 7а). Для риолита, обр. Г-12, характерны максимальные концентрации щелочных металлов, Ba, Th, U и четко выраженные от-

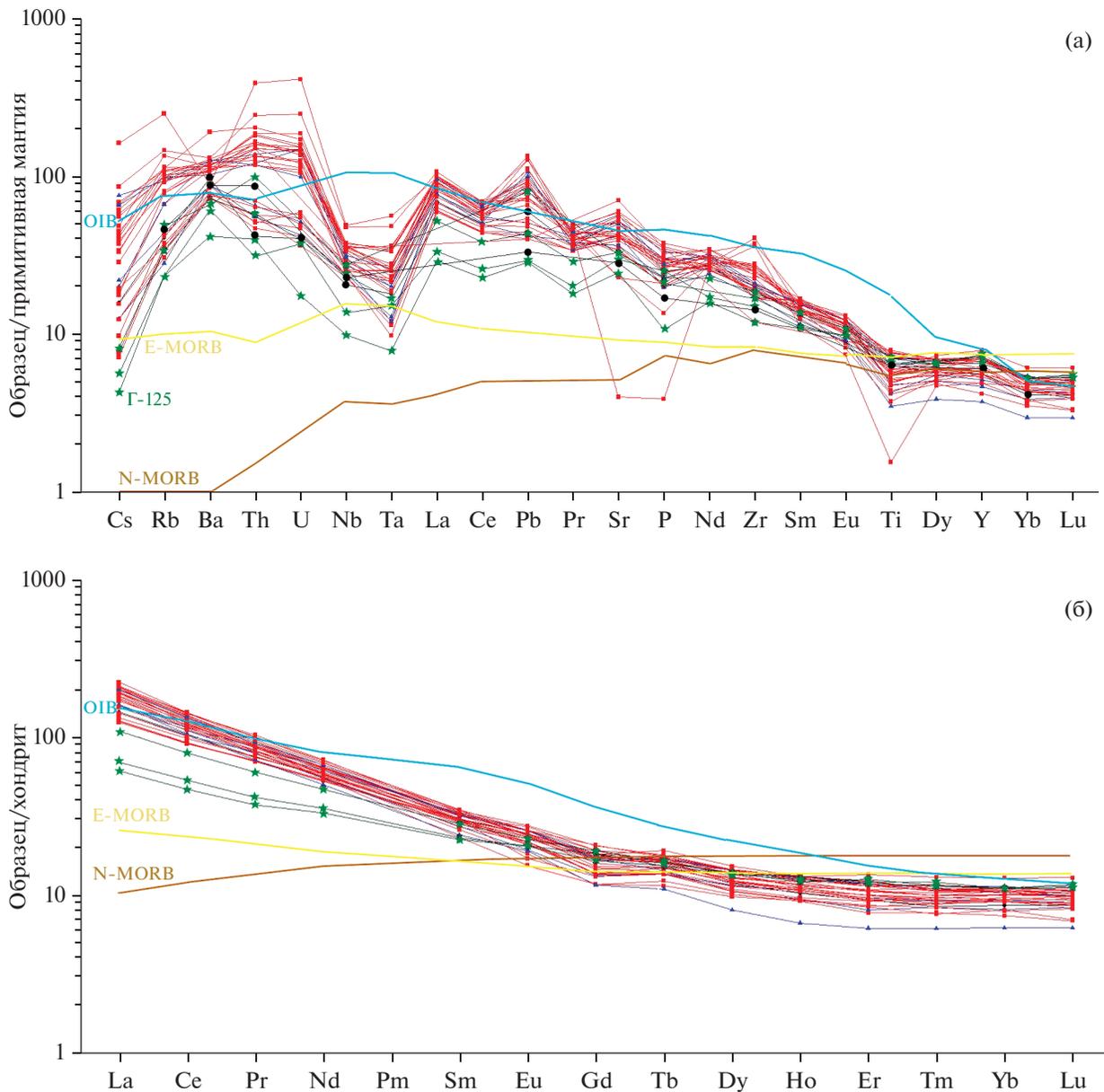
рицательные аномалии в спектре распределения в отношении Sr, P и Ti.

Спектры распределения REE в изученных плиоцен-раннечетвертичных вулканитах Гегамской области, нормированные по отношению к составу хондритов (рис. 7б), в целом имеют пологий наклон и в секторе HREE являются субгоризонтальными. Они демонстрируют преимущественное обогащение наиболее примитивных основных лав LREE по сравнению с MREE ( $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  — 2.7–3.9) и HREE ( $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  — 5.5–10.0). Характер распределения REE в (трахи-)базальтах в целом является промежуточным между таковым для OIB и E-MORB. Средние по составу породы по сравнению с основными разностями лав характеризуются более заметным обогащением LREE по отношению к хондритовому резервуару, близкими концентрациями MREE и меньшими — HREE ( $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  — 4.2–7.0,  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  — 11.0–23.5). Трахиты и риолиты отличаются максимальным содержанием LREE (с обогащением по отношению к хондритам более чем в 100 раз), но существенно обеднены HREE по сравнению с близкими им по возрасту основными вулканитами ( $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  — 6.5–8.8,  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  — 17.3–22.0). Европиевая аномалия в спектрах распределения всех изученных пород, вне зависимости от их состава, не выражена ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  — 0.86–1.14, рис. 7б).

Большинство изученных плиоцен-раннечетвертичных вулканитов Гегамской области характеризуется узким диапазоном начального изотопного состава стронция, рассчитанного с учетом возраста образцов ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  — от 0.70428 до 0.70448), и неодима ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  — от 0.51280 до 0.51286 или от +3.1 до +4.3 в единицах  $\epsilon_{\text{Nd}}$ ) (табл. 2). Исключением является образец риолита Г-12 из экструзии Гегаргуник, заметно обогащенный радиогенным стронцием ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  — 0.7051) и комплементарно обедненный радиогенным неодимом ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  — 0.51277,  $\epsilon_{\text{Nd}}$  = +2.5). Четкая зависимость между содержанием  $\text{SiO}_2$  и отношением  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в лавах отсутствует; аналогично не установлено корреляции между содержанием MgO и величиной  $\epsilon_{\text{Nd}}$  в породах. На Sr—Nd изотопной диаграмме (рис. 8) точки составов изученных пород преимущественно лежат в I квадранте, где формируют компактное скопление. Исключение составляет риолит, обр. Г-12, точка которого заметно сдвинута вправо во II квадрант. В целом поле плиоцен-раннечетвертичных лав Гегамской области на диаграмме занимает промежуточное положение (с частичным перекрытием) между полями позднемиоценовых (имеют более обогащенный состав) и средне-позднечетвертичных (имеют более деплетированный состав) вулканитов, распространенных в этом регионе. В том же месте диаграммы сгруппированы точки раннечетвертичных (2.5–1.5 млн лет) вулканитов Джавахетского нагорья (СЗ часть горной системы Малого Кавказа) и позднемиоценовых трахиба-



**Рис. 6.** Бинарные диаграммы Харкера, показывающие соотношения содержания кремнезема (мас. %) и концентраций микроэлементов (г/т) в изученных молодых магматических образованиях Гегамской области. Условные обозначения см. рис. 4.



**Рис. 7.** Спектры распределения микроэлементов, нормированные к составу примитивной мантии (а), и REE, нормированные к составу хондритового резервуара (б), для изученных молодых магматических образований Гегамской области.

Данные для нормирования взяты из работ (Sun, McDonough, 1989; Boynton, 1984). OIB – базальты океанических островов, E-MORB – обогащенные базальты срединно-океанических хребтов, N-MORB – нормальные базальты срединно-океанических хребтов. Условные обозначения см. рис. 4.

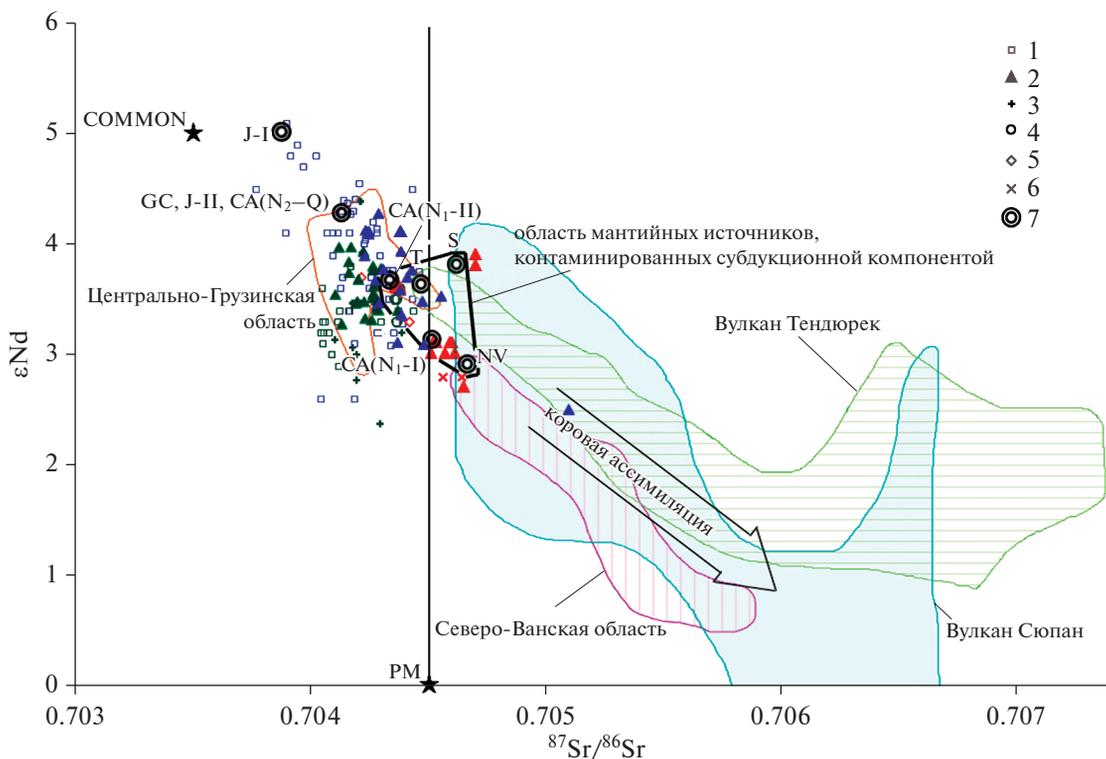
зальтов Центрально-Грузинской области Большого Кавказа.

*Основные петрографические характеристики пород*

Изученные плиоцен-раннечетвертичные вулканические образования Гегамской области обычно представляют собой порфировые, редко афировые породы с массивной или пористой текстурой.

Петрографические характеристики конкретных образцов приведены в Suppl. 1; ниже рассмотрены обобщенные данные для разновозрастных, отличающихся по химическому составу групп вулканитов, выделенных нами в рамках настоящей работы.

В плиоценовых порфировых трахиандезитах, распространенных на южной периферии Гегамской области, сквозными минералами фенокристов (5–15% от объема породы) являются *Pl* и *Spx*,



**Рис. 8.** Sr–Nd изотопная диаграмма для молодых лав Малого Кавказа и смежных районов Восточной Турции. Использованы данные из настоящей работы и статей (Лебедев и др., 2003, 2006, 2007, 2012, 2013а, 2014, 2018а; Меликсетян, 2012; Бубнов и др., 2014; Neil et al., 2015; Özdemir, Güleç, 2014; Lebedev et al., 2016; Oyan et al., 2016). Красным цветом показаны точки позднемiocеновых лав, синим – плиоцен-раннечетвертичных лав, зеленым – средне-позднечетвертичных лав.

1 – Джавахетское нагорье (грузинская и армянская части), 2 – Гегамское нагорье, 3 – влк. Арагац, 4 – влк. Порак (Вардениское нагорье), 5 – Эршутское нагорье, 6 – интрузии тешенинов СЗ части Малого Кавказа (район г. Ахалцихе), 7 – состав мантийных источников: CA (N<sub>1</sub>-I) – для позднемiocеновых лав Гегамской области, ранние фазы активности, CA (N<sub>1</sub>-II) – для позднемiocеновых лав Гегамской области, поздняя фаза активности, GC, CA (N<sub>2</sub>-Q) – для молодых магматических пород Большого Кавказа, а также плиоцен-четвертичных вулканитов Гегамской и Арагацкой областей Малого Кавказа, J-I и J-II – для плиоценовых и раннечетвертичных лав Джавахетской области Малого Кавказа, NV – для плиоценовых лав Северо-Ванской области, S – для влк. Сюпан, Т – для влк. Тендорека.

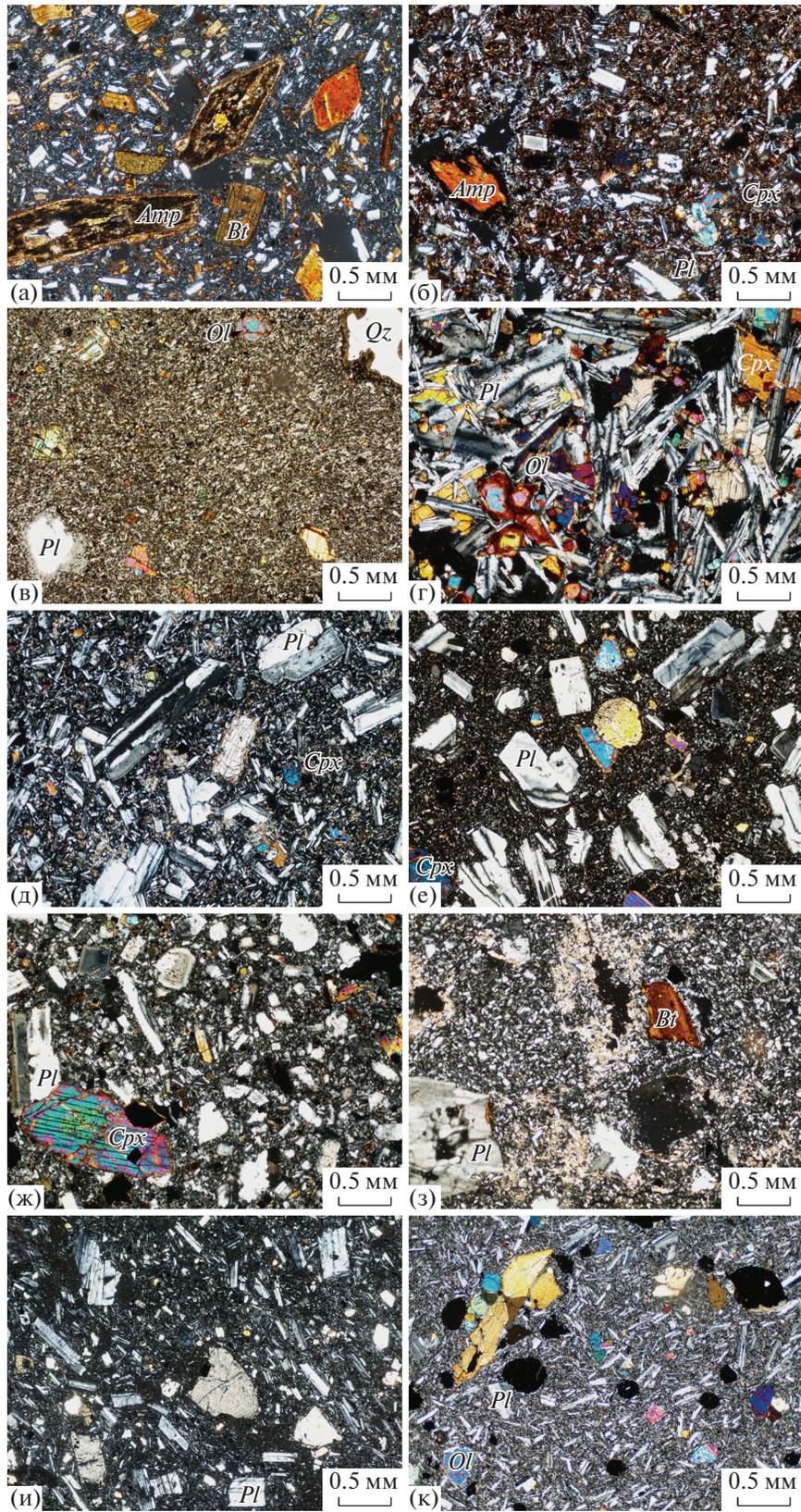
к которым в различных образцах добавлены или *Amp*, или *Ol*. Основная масса пород – гиалопилитовая или интергранулярная, сложена лейстами *Pl*, вулканическим стеклом, а также микрокристаллами *Amp* (редко – *Ol*) и рудных минералов (рис. 9а). Среди акцессорных фаз отмечено присутствие *Zrn* и *Ap*. Пористые порфировые базальтовые трахиандезиты конуса Кармирблур, расположенного в этой же части изученного региона, содержат ассоциацию фенокристов (10–20% от

объема породы) – *Pl* + *Cpx* + *Amp* (рис. 9б). Крайне редко присутствуют вкрапленники *Orx*. Основная масса этих пород – интергранулярная, сложена лейстами *Pl*, микрокристаллами *Cpx* и рудных минералов, вулканическим стеклом. Акцессорные минералы представлены *Zrn* и *Ap*.

Плиоценовые базальтовые трахиандезиты центрального сектора Гегамского хребта – это пористые или массивные порфировые вулканиты (рис. 9в). Фенокристы (5–15% от объема породы)

**Рис. 9.** Фотографии шлифов изученных пород Гегамской неовулканической области (никели скрещены).

(а) – латит с гиалопилитовой основной массой (южная часть Гегамского хребта, обр. Г-40), (б) – муджиерит с интергранулярной основной массой (влк. Кармирблур, обр. Г-36), (в) – муджиерит с пилотакситовой основной массой (Вохчабердский хребт, обр. Г-104), (г) – трахибазальт с интерсертальной основной массой (Эларские ворота, обр. Г-109), (д) – латит с интерсертальной основной массой (маньчарский покров, обр. Г-6), (е) – латит с гиалопилитовой основной массой (маньчарский покров, обр. Г-10), (ж) – трахит с гиалопилитовой основной массой (восточный склон Гегамского хребта, обр. Г-52), (з) – риолит с гиалопилитовой основной массой (влк. Гегаргуник, обр. Г-12), (и) – трахибазальт с интергранулярной основной массой (влк. Вочхаратумб, обр. Г-86), (к) – муджиерит с гиалопилитовой основной массой (Гаварское плато, обр. Г-1).



представлены  $Pl$ ,  $Cpx$  и  $Ol$ . В некоторых образцах присутствуют ксенокристы  $Qz$ . Основная масса пород может иметь интергранулярную, пилотакситовую, гиалопилитовую или микролитовую структуру. Она сложена микрокристаллами той же ассоциации минералов ( $Pl + Cpx + Ol$ ), а также вулканическим стеклом и титаномагнетитом. Иногда присутствует акцессорный  $Ap$ . Основные лавы Котайкского плато (гавайиты, базальты и базальтовые трахиандезиты) имеют близкий петрографический облик. Это массивные, реже пористые редкопорфировые породы, фенокристы которых представлены ассоциацией  $Ol + Pl(\pm Cpx)$  (рис. 9г). Основная масса лав – интерсертальная или интергранулярная, сложена лейстами  $Pl$ , микрокристаллами  $Ol$  и иногда  $Cpx$ , вулканическим стеклом и выделениями рудного минерала.

Трахиандезиты и трахиты вулкана Пич, а также близкие им по составу эффузивы конусов Ваграмасар и М. Джартар в целом имеют сходный петрографический облик. Это массивные или пористые породы, обычно с порфировой (фенокристы – 5–30% от объема породы), в редких случаях афировой структурой (рис. 9д–9ж). Вкрапленники представлены ассоциацией  $Pl$  и  $Cpx$ , к которым часто добавлен  $Ol$ . Иногда в небольших количествах в породах присутствуют фенокристы  $Amp$  и  $Orx$ . Основная масса лав обычно интерсертальная или гиалопилитовая; также в некоторых образцах отмечены интергранулярная, пилотакситовая, флюидальная и микролитовая структуры. В составе матрицы лав преобладают микролиты  $Pl$  и микрокристаллы  $Cpx$  (в некоторых породах  $Cpx + Ol$ ); также присутствуют вулканическое стекло и выделения рудных минералов. В трахитах в основной массе изредка встречаются чешуйки  $Bt$ , а также акцессорные  $Ap$  и  $Zrn$ .

Риолиты купола Гегаргуник – это массивные порфировые лавы, количество фенокристов в которых достигает 20 об. %. Последние представлены  $Pl$ ,  $Bt$ , а также второстепенным  $Apo$ . Основная масса пород – гиалопилитовая, сложена микролитами  $Pl$ , вулканическим стеклом, рудными минералами (рис. 9з). Присутствует акцессорный  $Ap$ .

Гавайиты Гаварского плато обычно имеют пористую, реже массивную текстуру. Это порфировые породы (общее количество фенокристов – 5–15% от объема пород), вкрапленники которых представлены  $Pl$ ,  $Ol$  и иногда  $Cpx$ . Основная масса лав – интергранулярная или гиалопилитовая, сложена микролитами  $Pl$ , микрокристаллами  $Cpx$  (в некоторых вулканитах –  $Cpx$  и  $Ol$ ), вулканическим стеклом (в части образцов полностью отсутствует) и выделениями рудных минералов (рис. 9к). Среди акцессорных фаз отмечено присутствие  $Ap$ . Раннечетвертичные основные лавы (трахибазальты и базальтовые трахиандезиты) южной части Гегамской области являются пористыми, реже массивными породами с порфировой структурой (общее количество фенокристов – 10–15% от объема пород). Вкрапленники представлены ассо-

циацией  $Pl + Ol + Cpx$ . Основная масса вулканитов имеет интерсертальную, интергранулярную или гиалопилитовую структуру и сложена микрокристаллами тех же минералов, а также вулканическим стеклом и титаномагнетитом (рис. 9и). В некоторых образцах присутствует акцессорный  $Zrn$ .

Суммируя вышесказанное, отметим, что в изученных плиоцен-раннечетвертичных вулканитах Гегамской области  $Cpx$  является сквозным мафическим минералом, присутствующим в абсолютном большинстве образцов. В основных лавах он обычно входит в состав ассоциации  $Pl + Ol + Cpx$ , в средних –  $Pl + Cpx \pm Ol \pm Amp$ . Ортопироксен встречается крайне редко. Особое место занимают риолиты купола Гегаргуник, в которых на фоне присутствия щелочного полевого шпата единственным мафическим минералом является  $Bt$ . Как отмечено выше,  $Cpx$  присутствует во всех изученных вулканитах и согласно расчетам их нормативного (CIPW) минерального состава (Suppl. 2).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

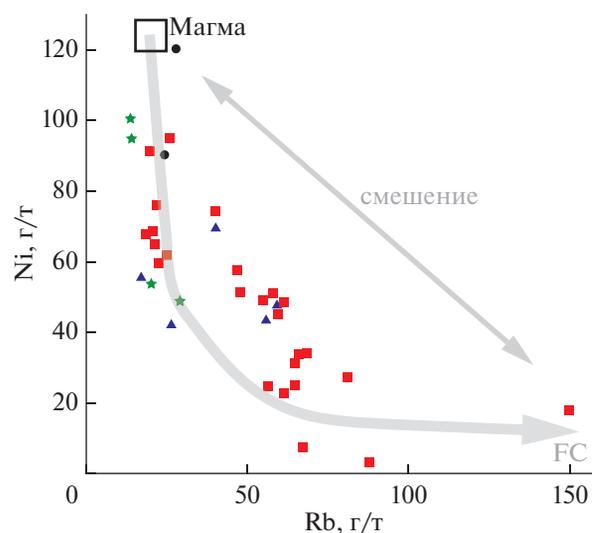
### *Роль процессов кристаллизационной дифференциации и смешения магм*

Наличие общих эволюционных трендов на бинарных диаграммах Харкера (как для главных породообразующих оксидов, так и многих реперных микроэлементов; рис. 5, 6) для образовавшихся в течение узкого временного интервала (3.5–1.9 млн лет назад), контрастно отличающихся по химическому составу, но имеющих близкие Sr-Nd изотопные характеристики умеренно-щелочных вулканитов, распространенных на ограниченной территории (60 × 50 км) в пределах Центральной Армении (рис. 1, 2), свидетельствует о том, что изученная ассоциация изверженных пород может рассматриваться в качестве единого магматического комплекса. Мы предполагаем, что все плиоцен-раннечетвертичные вулканиты Гегамской области имели общий источник материнских расплавов и генетически связаны между собой в рамках геохимической эволюции одной и той же магматической системы, в результате которой произошло образование наблюдаемого непрерывного ряда составов (трахи-)базальты–муджириты–латиты–трахиты–риолиты. Некоторая региональная специфика петролого-геохимических характеристик пород, образовавшихся в разных частях Гегамской области, имеет место (например, базальты Котайкского плато отличаются пониженным содержанием  $Na_2O$  по сравнению с основными лавами из других районов; рис. 5е), но ее значение весьма ограничено.

Содержание  $MgO$  в базальте, обр. Г-125, наиболее примитивном из изученных плиоцен-раннечетвертичных лав Гегамской области, составляет около 7 мас. % (Suppl. 2) при невысоких концентрациях в нем Ni, Co и Cr (95, 40 и 210 г/т соответ-

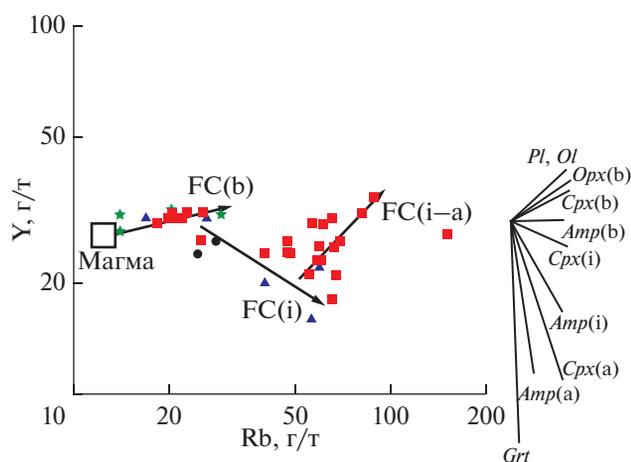
ственно), а также пониженной магнезиальности ( $Mg\# = 0.57$ ). В остальных основных вулканитах количество  $MgO$  не превышает 6 мас. %. Это дает основание предполагать, что дифференциация магм началась в глубинном очаге еще на стадии зарождения вулканической активности под регионом с типичным для таких случаев фракционированием из расплава ассоциации  $Ol + Spl$ . Появление линейных трендов на многих бинарных диаграммах Харкера (рис. 5, 6) может свидетельствовать о том, что ведущим процессом в образовании изученной ассоциации пород являлась кристаллизационная дифференциация (FC), возможно, в сочетании или без нее с ассимиляцией материала вмещающих коровых толщ (AFC) и смешением расплавов (De Paolo, 1981). Для оценки роли FC-процесса и выявления возможного участия в петрогенезисе лав смешения расплавов мы использовали бинарную диаграмму, на которой вариации концентрации когерентного элемента (Ni) во всем ряду составов изученных пород сопоставлены с изменением концентрации некогерентного (Rb). На графиках подобного вида доминирование FC-процесса приведет к появлению тренда, описываемого гиперболой. Степень ее кривизны будет зависеть от различия между значениями коэффициентов распределения ( $K_D$ ) для обоих компонентов в системе минерал–расплав: чем больше разница в значениях  $K_D$ , тем степень кривизны должна быть выше. В случае, если ведущую роль играли процессы смешения расплавов, точки пород будут формировать линейные тренды между крайними составами. При более сложной ситуации, когда на разных этапах эволюции магматической системы кристаллизационная дифференциация была проявлена в комбинации со смешением, точки будут образовывать размытое облако (Keskin et al., 2012). Как видно на рис. 10, на диаграмме Ni–Rb точки большинства изученных плиоцен-раннечетвертичных вулканитов Гегамской области формируют гиперболическую эволюционную зависимость с высокой степенью кривизны тренда. Следовательно, ведущим процессом в формировании данных пород являлась именно кристаллизационная дифференциация; роль процессов смешения в их петрогенезисе, скорее всего, была подчиненной (на диаграмме видно, что процессы смешения могли играть определенную роль в петрогенезисе некоторых средних и умеренно-кислых по составу вулканитов). Отметим, что при оптическом изучении шлифов латитов, трахитов и риолитов не были обнаружены какие-либо явные петрографические признаки гибридизма, указывающие на образование лав в результате смешения магм различного состава (см. выше).

Четкие обратные линейные зависимости (к которым тяготеют точки всех изученных вулканитов) между содержанием  $SiO_2$ , с одной стороны, и  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  (рис. 5),  $V$ ,  $Co$ ,  $HREE$  (рис. 6), с другой стороны, наличие менее выра-



**Рис. 10.** Диаграмма Ni–Rb для плиоцен-раннечетвертичных магматических пород Гегамской области, иллюстрирующая ведущую роль FC-процесса в их петрогенезисе.  $K_D(Ni)$  для оливина – 14,  $K_D(Rb)$  для оливина – 0.01,  $K_D(Ni)$  для клинопироксена – 7,  $K_D(Rb)$  для клинопироксена – 0.03 (Rollinson, 1993). Предположительный состав исходной магмы соответствует составу базальта, обр. Г-125. Условные обозначения см. рис. 4.

женной негативной корреляции между содержанием кремнезема и концентрациями Ni и Sr в лавах, отсутствие положительных трендов на графике  $SiO_2$ –Sr и отрицательной Eu-аномалии в спектрах распределения REE (рис. 7б) в совокупности с наблюдаемыми в лавах парагенезисами фенокристов позволяют сделать вывод о ведущей роли фракционирования  $Sr_x$  и Ti-содержащих рудных минералов в течение большего периода геохимической эволюции магм. Отсутствие четкого негативного тренда на диаграмме  $SiO_2$ –Ni (рис. 6а) и резкого снижения магнезиальности пород (рис. 5з) в ряду составов (трахи-)базальты → муджиериты существенно ограничивает участие  $Ol$  в FC-процессах на ранних стадиях эволюции магматической системы. Содержания  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$ , а также концентрация Sr не показывают корреляции с содержанием кремнезема в лавах; только в самых кислых породах изученной ассоциации начинается заметное снижение количества двух последних компонентов (рис. 5д, 5е, 6ж). Аналогичное поведение демонстрирует и Eu (рис. 6л); кроме того, отсутствует отрицательная аномалия этого элемента в спектрах распределения REE (рис. 7б). Эти факторы свидетельствуют в пользу того, что осаждение кальциевого  $Pl$  из расплава могло начаться только на самых поздних стадиях магматического процесса. Индифферентное поведение  $P_2O_5$  практически на всех стадиях геохимической эволюции магм (рис. 5ж), кроме заключительной, а также заметное накопление в остаточных рас-



**Рис. 11.** Диаграмма Y–Rb (Pearce et al., 1990) с FC-трендами для изученных плиоцен-раннечетвертичных вулканитов Центральной Армении. (b) – фракционирование в основных магмах, (i) – фракционирование в средних магмах, (i-a) – фракционирование в умеренно-кислых магмах. Другие условные обозначения см. рис. 4.

плавах LREE, Nb и Ta (рис. би, бк) предполагает, что *Ap* принимал участие в качестве кумулюсной фазы также только на заключительной стадии кристаллизационной дифференциации. Относительное постоянство концентраций MREE и Y в вулканитах указывает на отсутствие *Amp* среди кумулюсных фаз в течение всего периода развития FC-процессов; заметное возрастание концентраций Zr от основных к кислым лавам аналогично ограничивает участие *Zrn* в кристаллизационной дифференциации расплавов. Отметим, что LILE (за исключением Na и Sr), а также U, Th и Pb на протяжении всех временных отрезков эволюции плиоцен-раннечетвертичной магматической системы Гегамской области являлись четко несовместимыми элементами (рис. 4–6) и накапливались в остаточных расплавах.

На спектрах распределения для изученных магматических пород Центральной Армении (рис. 7) заметно их постепенное обогащение в ряду от основных к кислым разностям несовместимыми микроэлементами (LILE – Cs, Rb, Ba, кроме Sr; HSFE – Th, Pb, U, Ta, Nb, Zr), а также LREE, с комплементарным обеднением Ti и HREE. Для риолитов экструзии Гегаргуник видны выраженные отрицательные аномалии в отношении Sr, P и Ti. Перечисленные закономерности хорошо согласуются с отмеченными выше особенностями протекания FC-процессов на разных этапах эволюции рассматриваемой магматической системы.

На диаграмме Y–Rb (Pearce et al., 1990) показаны основные FC-тренды для изученных плиоцен-раннечетвертичных лав Гегамской области (рис. 11). Обычно вулканиты, демонстрирующие положительную корреляцию между концентрациями в них Y и Rb, рассматриваются как ассоциирующие

с удалением из расплава безводных фаз (*Ol*, *Pl*, *Px*, *Mag*), а отрицательную – с осаждением в кумулюс преимущественно “водных” парагенезисов, включающих амфибол (Pearce et al., 1990). Наблюдаемые на рис. 11 зависимости позволяют предположить ведущую роль *Cpx* в FC-процессе на стадиях формирования основных и средних по составу расплавов; для кислых лав кристаллизационная дифференциация могла сопровождаться осаждением из магмы *Pl*.

На основании вышесказанного, можно сделать вывод о том, что FC-процессы играли первостепенную роль в петрогенезисе плиоцен-раннечетвертичных магматических образований Гегамской области. Ведущей минеральной фазой кристаллизационной дифференциации на всех ее стадиях являлся *Cpx*. Для основных расплавов кумулюсная ассоциация была представлена парагенезисом *Cpx* + *Ti-Mag* + (*Ol*), для средних и умеренно-кислых – *Cpx* + *Ti-Mag*, для кислых *Cpx* + *Ti-Mag* + *Pl* + *Ap*. Амфибол не принимал заметного участия в FC-процессах. Таким образом, магмы, генерируемые в мантийном источнике под Гегамским нагорьем, в плиоцен-раннечетвертичное время были преимущественно безводными, в отличие от изверженных в этом регионе ранее (поздний миоцен), на I этапе постколлизийного магматизма водонасыщенных расплавов, в геохимической эволюции которых ведущую роль играло фракционирование *Amp* (Лебедев и др., 2018а).

#### Коровая ассимиляция

Малые вариации изотопных отношений Sr и Nd ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  – от 0.70423 до 0.70448 и  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  – от 0.51280 до 0.51286) в изученных плиоцен-раннечетвертичных лавах, вне зависимости от их состава, существенно ограничивают роль процессов коровой ассимиляции в петрогенезисе изученных вулканитов (табл. 2). С учетом того, что все проявления молодого магматизма Гегамской области локализованы в пределах Армянского блока, фундамент которого сложен палеозойскими гранитно-метаморфическими комплексами с высоко-радиоактивным изотопным составом Sr ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.720$ ; Багдасарян, Гукасян, 1985), ассимиляция с поднимающимися к поверхности расплавами вещества верхней коры должна была привести к заметному сдвигу изотопных характеристик изверженных пород. Фактически этого не наблюдается. Отсутствие линейных трендов смешения на диаграмме Ni–Rb (рис. 10) также ставит под сомнение контаминацию исходных расплавов материалом древних вмещающих толщ. Единственным исключением среди всех изученных образцов является риолит экструзии Гегаргуник (обр. Г-12:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7051$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51277$ ), магма которого, очевидно, сформировалась в результате AFC-процессов.

Незначительная роль коровой ассимиляции в петрогенезисе расплавов, согласно опубликованным данным, наблюдается также для позднемiocе-

новых и средне-позднечетвертичных вулканитов Гегамской области (Лебедев и др., 2013а, 2018а) и большинства молодых пород соседних неовулканических областей Малого Кавказа – Джавахетской и Арагацкой (рис. 8; Лебедев и др., 2003, 2007, 2012, 2014; Меликсетян, 2012; Neil et al., 2015). Положение точек плиоцен-раннечетвертичных лав Центральной Армении на Sr–Nd изотопной диаграмме (рис. 8) между полями более ранних и поздних магматических образований (I и III этапов постколлизийного вулканизма), распространенных на территории этого региона, вероятно, в первую очередь определяется изотопными параметрами разновозрастных мантийных источников и уже потом – малыми вариациями отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  как следствие весьма ограниченного участия процессов коровой ассимиляции. Иная картина наблюдается для смежных неовулканических областей Восточной Турции, расположенных в пределах Восточноанатолийской субдукционно-аккреционной призм, где роль вещества верхней коры (в первую очередь терригенно-осадочных толщ) в петрогенезисе магм, давших средние–кислые вулканиты, была весомой (рис. 8; Özdemir, Güleç, 2014; Oyan et al., 2016; Lebedev et al., 2016).

#### *Природа разновозрастных мантийных источников Гегамской области*

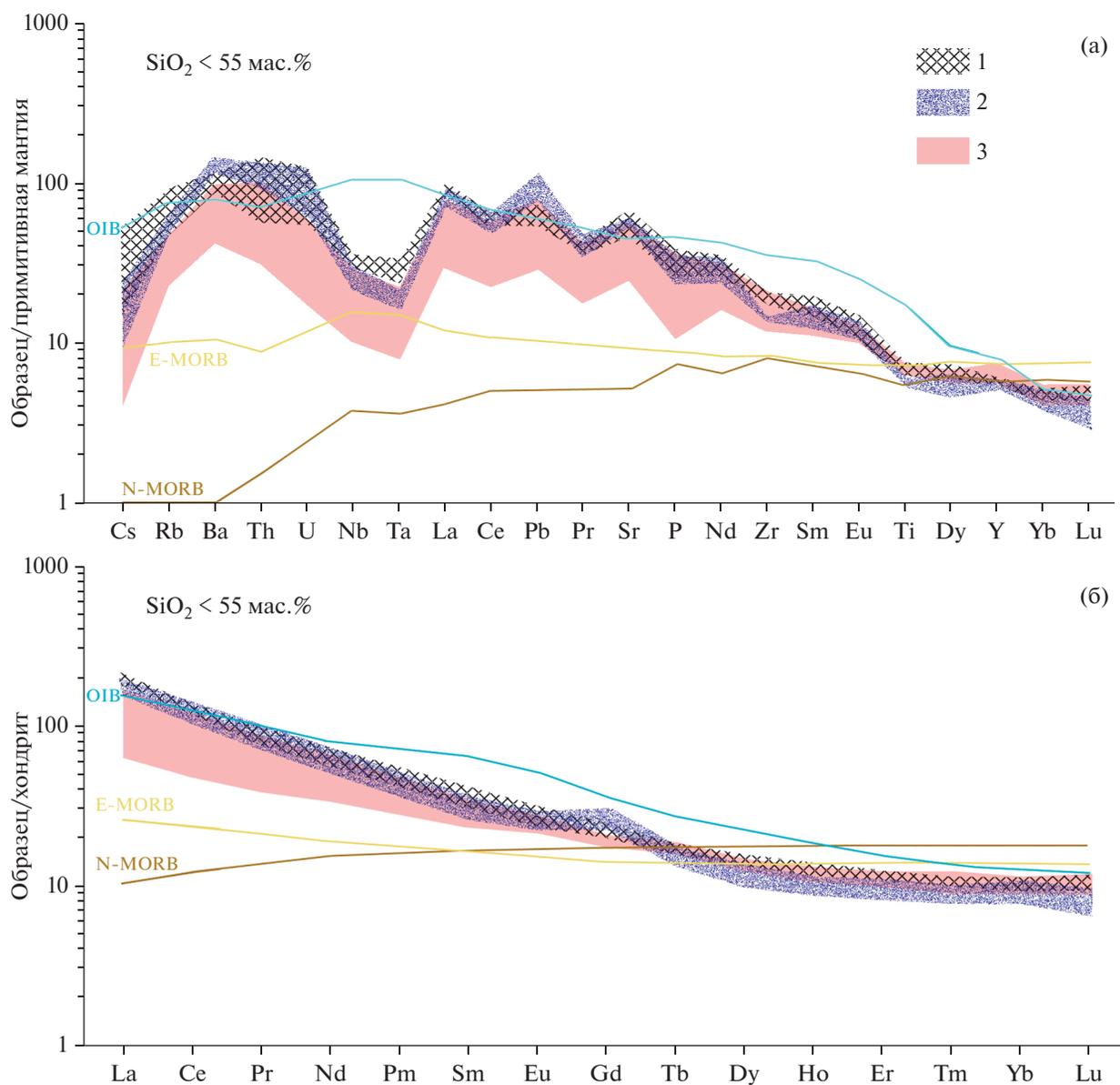
Ключевые особенности мантийного источника плиоцен-раннечетвертичных лав Гегамской неовулканической области интересно рассмотреть с учетом эволюционного аспекта, сравнив его характеристики с таковыми для мантийных резервуаров, ответственных за магмогенерацию под регионом в более ранний период (на I – позднемиоценовом этапе постколлизийного магматизма) и последующее время (на III – средне-позднечетвертичном этапе магматизма). Результаты петролого-геохимического изучения вулканитов I и III этапов были опубликованы нами ранее (Лебедев и др., 2013а, 2018а).

Характер распределения микроэлементов и REE в разновозрастных основных лавах Гегамской области (рис. 12) в целом является промежуточным между таковым для усредненных составов базальтов океанических островов (OIB) и обогащенных базальтов срединно-океанических хребтов (E-MORB). Таким образом, очевидно, что на всех этапах развития позднекайнозойского магматизма в пределах Центральной Армении магмогенерация происходила в мантийных источниках, обогащенных по отношению к составу примитивной мантии (преимущественно LILE и в меньшей степени HFSE и REE). При этом спектры распределения микроэлементов и REE в позднемиоценовых и средне-позднечетвертичных основных вулканитах близки к таковым для OIB с заметными негативными аномалиями для Nb, Ta, Zr, Ti, MREE (обеднение позднемиоценовых лав MREE, как показано в статье (Лебедев и др.,

2018а), скорее всего, было связано с фракционированием из расплавов *Amp* на ранних стадиях магматического процесса). Спектры для плиоцен-раннечетвертичных лав (в особенности для базальтов Котайкского плато) демонстрируют меньшее обогащение в отношении LILE и HFSE, также при наличии Nb–Ta отрицательной аномалии; на мультиэлементных диаграммах (рис. 12) по концентрациям многих компонентов они сходны с таковыми для базальтов типа E-MORB.

На диаграмме Ta/Yb–Th/Yb (Pearce, 1983) заметно, что эволюционные тренды (FC или AFC) для разновозрастных вулканитов Гегамской области начинаются в поле мантийной последовательности, на его участке между конечными составами OIB и E-MORB (рис. 13). При этом источники для пород I и III этапов постколлизийного магматизма, скорее, относятся к обогащенным мантийным резервуарам OIB типа; близкие по петролого-геохимическим характеристикам к позднемиоценовым и средне-позднечетвертичным основным лавам Центральной Армении базальтовые расплавы были извержены в позднем кайнозое в пределах клина Аравийской плиты (Keskin et al., 2012) и на Большом Кавказе (Лебедев и др., 2006). Эволюционный тренд для позднеплиоцен-раннечетвертичных вулканитов начинается в области менее обогащенного резервуара E-MORB (рис. 13). Подобные по составу мантийные источники в пределах АЕКЗ были ответственны за генерацию расплавов на территории Северо-Ванской и Джавахетской областей в плиоцене (Neil et al., 2015; Oyan et al., 2016), а также для крупнейших позднечетвертичных вулканов Восточной Турции – Сюпан и Тендюрек (Özdemir, Güleç, 2014; Lebedev et al., 2016).

На известных петрогенетических диаграммах (рис. 14) точки изученных разновозрастных основных вулканитов Гегамской области в большинстве случаев также тяготеют к области обогащенных мантийных источников OIB и E-MORB. На графике Nb/Ta–Zr/Nb (Oyan et al., 2016) точки базальтовых и базальтовых трахиандезитов I и III этапов постколлизийного магматизма образуют компактное скопление, а плиоцен-раннечетвертичных основных лав – формируют субгоризонтальный эволюционный тренд, начинающийся в области составов резервуара E-MORB (рис. 14а). Аналогично на диаграмме Zr/Y–Nb/Y (Fitton et al., 1997) точки базальтов и базальтовых трахиандезитов раннего и позднего этапов магматизма сдвинуты к полю базальтов океанических островов; точки вулканитов II этапа сгруппированы в области источника E-MORB (рис. 14б). На графике La/Yb–Th/Nb (Hollocher et al., 2012) поле разновозрастных основных лав Гегамской области расположено на границе секторов базальтов океанических островов и щелочных дуг с заметным смещением вверх точек самых ранних (позднемиоценовых) вулканитов (рис. 14в). На тройной диаграмме Zr/4–2Nb–Y (Meschede, 1986) расположение точек плиоцен-раннечетвертичных базальтов и базальтовых трахиандезитов соответствует составам



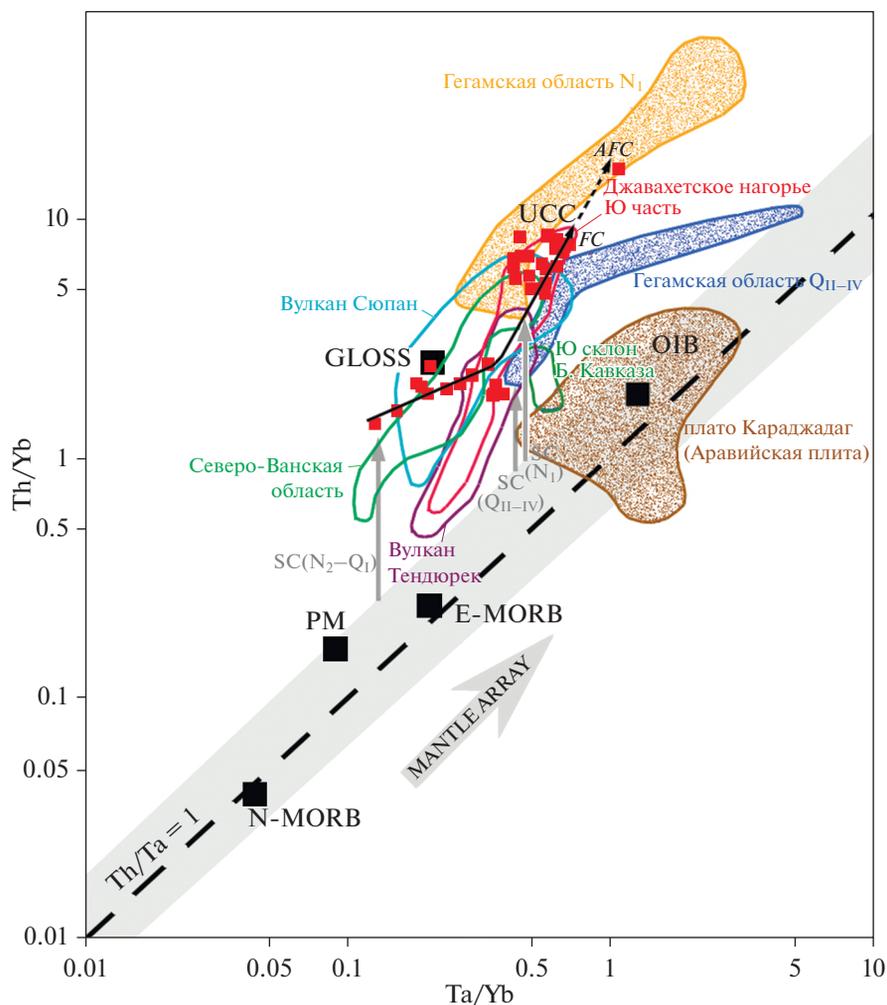
**Рис. 12.** Спектры распределения микроэлементов, нормированные к составу примитивной мантии (а), и REE, нормированные к составу хондритового резервуара (б), для разновозрастных основных ( $\text{SiO}_2 < 55$  мас. %) вулканитов Гегамской области.

Данные для нормирования взяты из работ (Sun, McDonough, 1989; Boynton, 1984). 1 – средне-позднечетвертичные лавы, 2 – позднемiocеновые лавы, 3 – плиоцен-раннечетвертичные лавы. Другие условные обозначения см. рис. 7.

внутриплитных толеитов, в то время как точки средне-позднечетвертичных основных лав лежат в области внутриплитных щелочных базальтов, а позднемiocеновых – занимают промежуточную позицию (рис. 14г). На графике  $\text{Zr}-\text{Zr}/\text{Y}$  (Pearce, Norgy, 1979) точки лав I и III этапов магматизма, с одной стороны, и II этапа, с другой стороны, формируют в поле внутриплитных базальтов два отдельных эволюционных тренда от источника OIB типа к источнику типа E-MORB (рис. 14д). Наконец, на диаграмме  $\text{Yb}-\text{Th}/\text{Ta}$  (Schandl, Gorton, 2002) разновозрастные основные лавы Гегамской

области формируют единый непрерывный суб-вертикальный эволюционный тренд из поля пород активных континентальных окраин в поле пород внутриплитных вулканических зон (рис. 14е).

Обобщая вышесказанное, можно прийти к заключению о том, что в период развития постколлизийного магматизма на территории Центральной Армении имела место двукратная смена мантийных источников, генерировавших расплавы, которые отличались, в первую очередь, степенью обогащения: I этап (максимальное обогащение, OIB тип) → II этап (минимальное обогащение, E-MORB тип)

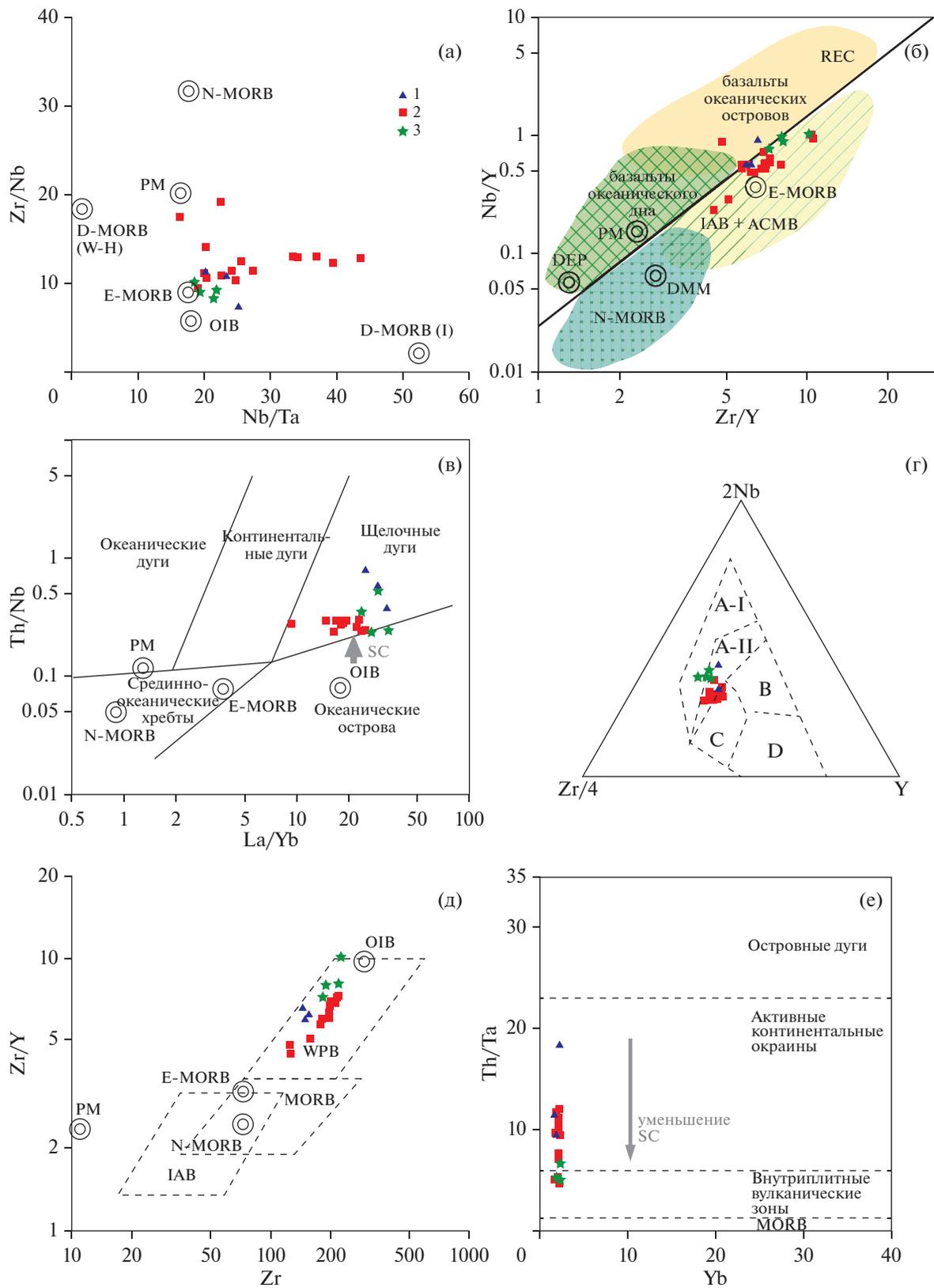


**Рис. 13.** Диаграмма Ta/Yb–Th/Yb (Pearce, 1983) для разновозрастных основных вулканитов Гегамской области, а также других регионов Кавказа и Восточной Анатолии. Используются данные из работ (Джрбашян и др., 2007; Лебедев и др., 2013а, 2018а; Keskin et al., 2012; Lebedev et al., 2016; Neil et al., 2015; Özdemir, Güleç, 2014; Oyan et al., 2016). SC – субдукционная компонента, MANTLE ARRAY – мантийная последовательность. Другие условные обозначения – см. рис. 7.

→ III этап (промежуточные составы, переходный тип OIB/E-MORB). Следует отметить, что все изученные основные лавы Центральной Армении характеризуются высокими значениями отношений Zr/Hf и Nb/Ta (43–46 и 19–25 для вулканитов I и III этапов, 44–69 и 16–44 для вулканитов II этапа соответственно), свойственными континентальным базальтам Аравийской плиты, относящимся к OIB-типу (Neil et al., 2015 и др.).

Наличие выраженной отрицательной Nb–Ta аномалии, а также позитивной – для Ba и Th в спектрах распределения микроэлементов (рис. 12) у всех без исключения основных лав Гегамской области (максимальной – для пород I этапа и минимальной – для пород III этапа) указывает на присутствие в обогащенных мантийных источниках, генерировавших расплавы, субдукционной компоненты (SC). Появление SC в астеносферной мантии под Малым Кавказом и, как результат, последующее ме-

тасоматическое обогащение этого резервуара LILE, HSFE и LREE (по сравнению с составами, отвечающими N-MORB) может быть хорошо объяснено длительным (десятки миллионов лет) существованием в этом регионе активной континентальной окраины и развитием субдукционных процессов, сопровождавших закрытие южной ветви океанического бассейна Неотетис, которое завершилось в середине миоцена (13–15 млн лет назад; Лебедев и др., 2013б и др.). Таким образом, постколлизийный вулканизм в пределах Центральной Армении (первые импульсы – около 6 млн лет назад) начался через ~7 млн лет после окончания субдукции. В качестве петрофизических механизмов появления SC в мантии в зонах конвергенции литосферных плит обычно рассматриваются дегидратация или частичное плавление измененной океанической коры и/или осадков субдуцирующего слэба.



На диаграмме Ta/Yb–Th/Yb (рис. 13) точки составов всех изученных лав Центральной Армении располагаются заметно выше поля мантийной последовательности, что предполагает присутствие в их источнике SC. Максимальный вертикальный сдвиг намечается для основных пород I и II этапов постколлизийного магматизма, минимальный – для базальтов и базальтовых трахиандезитов III этапа. Последнее обстоятельство позволяет предполагать постепенное уменьшение SC в астеносфере под Малым Кавказом от позднего миоцена к концу четвертичного периода. Это предположение подтверждается, как отмечено выше, уменьшением величины Nb–Ta отрицательной аномалии в спектрах распределения микроэлементов в течение времени: для позднемiocеновых лав величина параметра  $(\text{Nb}/\text{Nb}^*)_{\text{PM}}$  (Verma, 2009) колеблется в интервале 0.20–0.25, для плиоцен–раннечетвертичных – 0.26–0.37, для средне–позднечетвертичных – 0.31–0.41. Аналогичная картина видна на бинарных петрогенетических диаграммах, где используется соотношение концентрации Th и других реперных микроэлементов (рис. 14в, 14е). Очевидно, что величина отношения Th/Ta плавно уменьшается в более молодых лавах от этапа к этапу; отношение Th/Nb достигает максимальных значений в самых ранних позднемiocеновых породах, в базальтах и базальтовых трахиандезитах II и III этапов оно заметно ниже. Постепенное снижение количества Th в мантийных источниках, ответственных за магмогенерацию на разных временных отрезках молодого вулканизма, согласуется с высказанным выше предположением о плавном снижении примеси SC в астеносфере под Малым Кавказом в течение позднего кайнозоя.

Интересные выводы о происхождении молодых магматических пород Гегамской области можно сделать на основе Sr–Nd изотопной диаграммы (рис. 8). Заметно, что область этого графика, где расположены источники, ответственные за магмогенерацию в позднем кайнозое под Большим и Малым Кавказом, а также Восточной Анатолией, весьма компактна:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7039\text{--}0.7046$ ,  $\epsilon_{\text{Nd}}$  – от +2.9 до +5.1. В правой нижней части этой области находятся точки восточноанатолийских мантийных резервуаров (NV, S, T), генерировавших расплавы типа E–MORB в различной мере контаминированных SC (Özdemir, Güleç, 2014; Oyan et al., 2016; Lebedev et al., 2016). Точки источников магм для Большого Кавказа (GC – OIB тип), Джавахетской (J–I – тип E–MORB,

J–II – OIB тип) и Арагацкой областей (CA–N<sub>2</sub>–Q – OIB тип) Малого Кавказа смещены влево вверх (рис. 8). Что касается Гегамской области, лавы первых двух фаз поднемiocенового этапа (самые ранние) проявленного здесь вулканизма (CA–N<sub>1</sub>–I, OIB тип) были выплавлены из источника (CA–N<sub>1</sub>–I), сходного по своим изотопным характеристикам с восточноанатолийскими. Точка источника, ответственного за магмогенерацию на заключительной фазе I этапа вулканизма (CA–N<sub>1</sub>–II, лавы также OIB типа), на Sr–Nd изотопной диаграмме заметно смещена влево и вверх (рис. 8). Наконец, расплавы, образовавшиеся под Гегамской областью на II (E–MORB тип) и III этапах (промежуточные характеристики между OIB и E–MORB типами), формировались в мантийном резервуаре (CA–N<sub>2</sub>–Q) с изотопными параметрами, близкими к таковым для источников, расположенных к северу Арагацкой и Джавахетской областей Малого Кавказа, а также Центрально–Грузинской – Большого Кавказа. Таким образом, расположение точек различных источников магм АЕКЗ на рис. 8, очевидно, в первую очередь, связано не со степенью их обогащения в ряду E–MORB–OIB, а с количеством SC в резервуаре. Действительно, справа снизу располагается поле источников Восточной Анатолии, наиболее южного сектора АЕКЗ, где процесс субдукции завершился позднее всего. Естественно, количество SC в астеносфере после завершения коллизии здесь было максимальным. Слева вверху располагаются точки источников расплавов вулканических областей, максимально удаленных от зоны субдукции (СЗ часть Малого Кавказа и Большой Кавказ). Количество SC в астеносфере здесь, что закономерно, было существенно меньшим. Таким образом, с юга на север вкост АЕКЗ виден четкий тренд, связанный с уменьшением примеси SC в источниках молодых магматических расплавов. Гегамская область географически занимает промежуточное положение в этом ряду. На начальном этапе вулканизма присутствие SC в источнике, генерировавшем расплавы, было существенным, сопоставимым с таковым для мантийных резервуаров Восточной Анатолии. В течение времени в результате конвекции примесь SC в астеносфере постепенно уменьшалась, что фиксируется уже в основных лавах поздних импульсов позднемiocенового магматизма. В плиоцене и в четвертичном периоде ее роль (судя по изотопным характеристикам) стала менее значимой; параметры источников стали близки к таковым для мантийных

Рис. 14. Петрогенетические диаграммы: (а) – (Oyan et al., 2016); (б) – (Fitton et al., 1997, Condie, 2005); (в) – (Hollocher et al., 2012); (г) – (Meschede, 1986); (д) – (Pearce, Norry, 1979); (е) – (Schandl, Gorton, 2002) – для основных ( $\text{SiO}_2 < 55$  мас. %) магматических пород Гегамской неовулканической области.

Данные по составу мантийных резервуаров (см. рис. 7) взяты из работ: примитивная мантия (PM), N–MORB, E–MORB, OIB – (Sun, McDonough, 1989); деплетированные базальты срединно–океанических хребтов D–MORB (W–H) – (Workman, Hart, 2005) и D–MORB (I) – (Ionov et al., 2002), DEP и DMM – (Fitton et al., 1997). Подписи полей на рис. 14г: А–I–А–II – внутриплитные щелочные базальты, А–II–С – внутриплитные толеиты, В – базальты срединно–океанических хребтов (Р–тип), D – базальты срединно–океанических хребтов (N–тип), С–D – базальты вулканических дуг. 1 – позднемiocеновые вулканы, 2 – плиоцен–раннечетвертичные вулканы, 3 – средне–позднечетвертичные вулканы.

резервуаров северной части АЕКЗ. Отметим, что изотопный состав Nd в лавах II и III этапов постколлизийного вулканизма Гегамской области весьма близок, но при этом одновременно средне-поздне-четвертичные вулканиды менее обогащены радиогенным  $^{87}\text{Sr}$  (рис. 8). Это может говорить о том, что уменьшение количества SC (очевидно, что в первую очередь эта примесь влияет на изотопный состав Sr в источнике) плавно продолжалось и в течение всего плейстоцена.

Аналогичное уменьшение роли SC в источнике магматических расплавов было недавно обнаружено нами и для одного из крупнейших вулканов Восточной Анатолии — Тендюрека (Lebedev et al., 2016), активного в течение последних 250 тыс. лет. Геохимические характеристики изверженных в том районе ранее, в плиоцене и начале плейстоцена, лав демонстрировали заметную роль SC в источнике расплавов; для позднечетвертичных тефритов вулкана Тендюрек она была уже малозначительной.

Еще одной важной эволюционной особенностью магматической системы Гегамской области является уменьшение присутствия воды в мантийных источниках, активных на разных этапах магматизма в течение позднего кайнозоя. Для позднемиоценовых лав одной из ведущих минеральных фаз в FC-процессах являлся *Amp* (Лебедев и др., 2018а); некоторое обеднение наиболее примитивных вулканитов этого возраста MREE, наблюдаемое в спектрах распределения (рис. 12), предполагает возможное фракционирование этого минерала уже в глубинном источнике. Данное обстоятельство свидетельствует о присутствии заметных количеств воды в астеносферной мантии под Малым Кавказом в конце миоцена. Для более поздних (плиоценовых и четвертичных) магматических образований Центральной Армении *Amp* является второстепенной фазой в парагенезисе вкрапленников; ведущая роль в FC-процессе принадлежит *Srx* (см. выше, а также Лебедев и др., 2013а). Соответственно, изверженные на II и III этапах постколлизийного вулканизма магмы являются “сухими”, а мантийные источники расплавов, следовательно, уже не содержали заметных количеств воды. Это наблюдение вполне согласуется с отмеченным нами выше закономерным уменьшением количества SC в астеносфере под регионом в течение времени. Действительно, в процессе погружения слэба океанической литосферы (включая морские осадки) в астеносферу одновременно происходили обогащение последней SC и привнос в нее воды. После окончания субдукции в результате постоянной конвекции в астеносферной мантии количество SC в ней постепенно снижается; синхронно падает и содержание воды.

На рис. 15 нами представлена модель частичного плавления мантийных источников для разновозрастных пород Гегамской области, основанная на наблюдаемых в основных лавах соотношениях REE и позволяющая качественно оценить возможный состав резервуаров, ответственных за магмогенера-

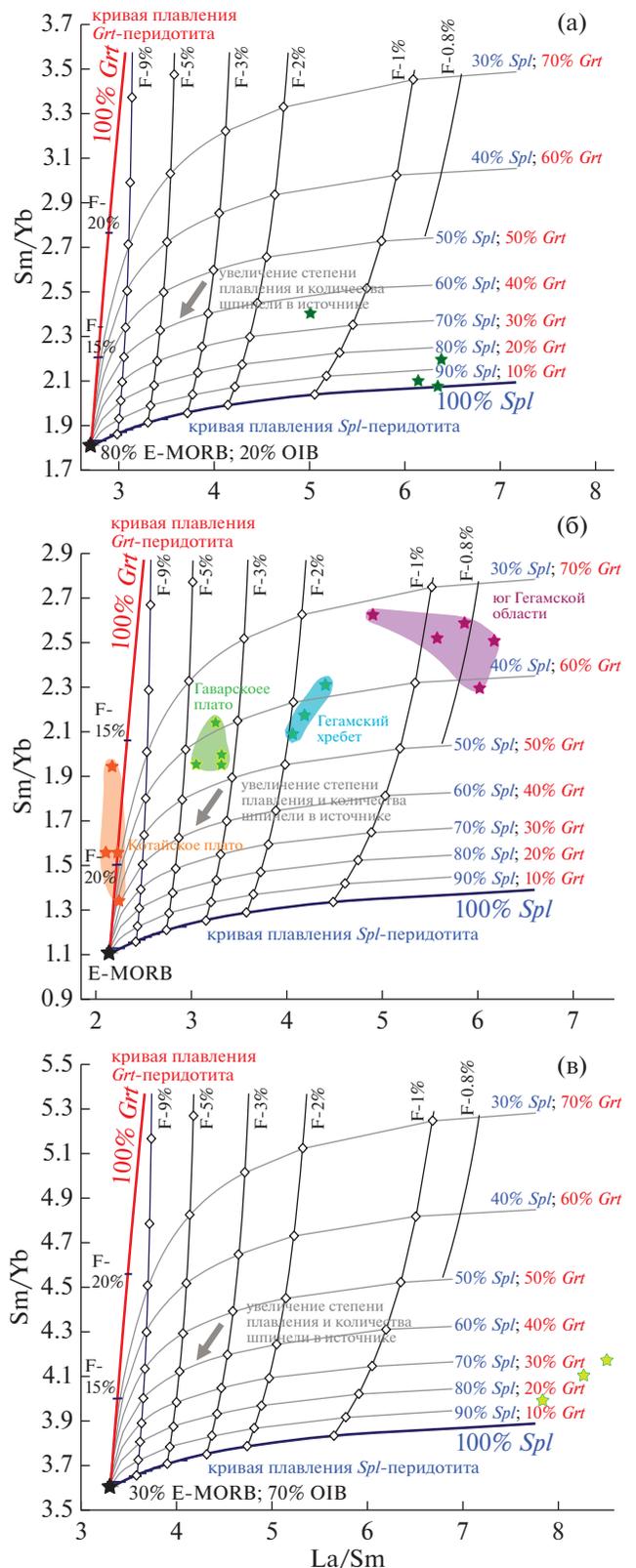
цию на разных этапах постколлизийного вулканизма. Модель базируется на уравнениях из работы (Shaw, 1970), описывающих процессы фракционирования элементов при равновесном плавлении. Параметры для модели (концентрации REE в гранатовом и шпинелевом перидотите, коэффициенты распределения, минеральные составы и др.) заимствованы из статей (Sun, McDonough, 1989; McKenzie, O’Nions, 1991; Thirlwall et al., 1994). К сожалению, в нашем распоряжении нет данных о составе мантийных ксенолитов из лав Гегамской области, в связи с чем при моделировании выбор исходного химического состава для источников был сделан на основе наблюдаемых геохимических характеристик наиболее примитивных разновидностей основных лав, изверженных на разных этапах молодого магматизма. Как отмечено выше, петролого-геохимические данные свидетельствуют о том, что в течение всего периода развития постколлизийного вулканизма состав источников под Центральной Арменией был обогащенным и менялся в соответствии с общим трендом мантийной последовательности между конечными членами OIB и E-MORB. Для позднемиоценового мантийного резервуара нами выбран состав, близкий OIB (70% OIB/30% E-MORB), для плиоцен-раннечетвертичного — соответствующий E-MORB, для средне-позднечетвертичного — промежуточный (20% OIB/80% E-MORB). Модель основывается на том, что *Grt* преимущественно включает в свой состав HREE: плавление гранатосодержащей мантии (при условии, что при *Grt* является остаточной твердой фазой) будет приводить к появлению расплавов с более высокими отношениями LREE(MREE)/HREE, чем при плавлении свободного от этой минеральной фазы источника. Соответственно, если состав источника отвечает *Spl*-перидотиту, то при его плавлении заметных вариаций в соотношении REE не возникнет. Отметим, что при расчете модели концентрации REE в основных лавах Гегамской области были скорректированы с учетом влияния FC-процессов на химический состав последних (пересчитаны в соответствии с 9 мас. % MgO, использован метод наименьших квадратов).

На рис. 15а, 15в видно, что точки наиболее ранних и наиболее поздних вулканических образований Центральной Армении, образовавшихся, соответственно, на I и III этапах постколлизийного магматизма, тяготеют к кривым плавления шпинелевого перидотита при низкой степени плавления источника ( $F < 1\%$ ). Плиоценовые основные лавы Котайкского плато формируют на рис. 15б субвертикальный тренд, отвечающий плавлению гранатового перидотита ( $F = 15\text{--}20\%$ ); точки остальных базальтов и базальтовых трахиандезитов Гегамской области, образовавшихся в плиоцене—начале плейстоцена, тяготеют к кривой плавления перидотита смешанного состава, но с преобладанием граната (*Grt* — 60%, *Spl* — 40%). При этом степень плавления заметно различается для пород из разных частей Гегамской области: максимальна она для источника вулкаников Гаварского плато ( $F = 3\text{--}5\%$ ) и мини-

мальна — для источника лав из южной части региона ( $F = 0.7–1.5$ ). Таким образом, на разных этапах молодого магматизма мантийные источники под Центральной Арменией заметно отличались по минеральному составу (в частности, по наличию *Grt*) и степени плавления в процессе магмогенерации.

Известно, что *Grt* становится стабильным в мантии на глубинах свыше 80 км (Takahashi, Kushiro, 1983). Согласно данным (Sugden et al., 2019), мощность литосферы под Гегамским нагорьем в среднем составляет 60–70 км. Сопоставляя результаты моделирования частичного плавления источника (рис. 15) с этими базовыми параметрами, можно сделать определенные выводы о глубинах магмогенерации на разных этапах развития неоген-четвертичного вулканизма Центральной Армении. Вероятно, в позднем миоцене (около 6 млн лет), в период, когда в результате пространственной миграции в субмеридиональном направлении (с юга на север) ареал постколлизийной магматической активности распространился на территорию современной Армении, магмогенерация происходила в самых верхних слоях астеносферы (глубина 60–80 км) на границе с литосферой Армянского блока. Состав мантии в этом резервуаре был существенно обогащенным, с весьма существенной добавкой SC, поступавшей в астеносферу в течение длительного времени в период существования здесь активной континентальной окраины. Минеральный состав источника отвечал *Spl*-перидотиту, степень его плавления была невысокой (<1%), формирующиеся водонасыщенные расплавы по своим геохимическим характеристикам были близки базальтам ОИВ-типа. В течение всего периода I этапа постколлизийного магматизма, продолжительностью около 1 млн лет (5.7–4.7 млн лет назад), происходило уменьшение количества SC в астеносфере — тенденция, которая устойчиво продолжалась и в последующее время.

После перерыва продолжительностью около 1 млн лет эндогенная активность на территории ре-



**Рис. 15.** Модель частичного плавления мантийных источников, рассчитанная по соотношению REE для разновозрастных магматических образований Гегамской неовулканической области (а — средне-четвертичных, б — плиоцен-раннечетвертичных, в — позднемiocеновых).

Использованы данные из настоящей работы и статей (Джрбашян и др., 2007; Лебедев и др., 2013а, 2018а). Концентрации REE в породах скорректированы на FC (приведены к значениям, соответствующим 9 мас. % MgO) методом наименьших квадратов. Соотношение конечных членов ряда составов мантийной последовательности (OIB и E-MORB) в источниках для разновозрастных пород оценено на основании диаграмм (рис. 12, 13). Концентрации REE для OIB и E-MORB заимствованы из статьи (Sun, McDonough, 1989). Гранатовый перидотит —  $Ol_{60}Opx_{21}Cpx_{7.5}Grt_{11.5}$ , шпинелевый перидотит —  $Ol_{58}Opx_{27}Cpx_{12}Spl_{3.5}$ . Параметры режима плавления источника и коэффициенты распределения взяты из статей (McKenzie, O’Nions, 1991; Thirlwall et al., 1994). F — степень плавления.

гиона возобновилась около 3.5 млн лет назад в середине плиоцена. Период 4–2 млн лет назад рассматривается многими исследователями (например, Keskin, 2007) как эпоха глобальной тектонической перестройки АЕКЗ: на смену геотектонической обстановке общего регионального сжатия в условиях “жесткой” коллизии Евразийской, Аравийской плит и ряда малых террейнов наступила обстановка сдвиговых деформаций (strike-slip), связанная с отрывом, погружением и разрушением слэба океанического бассейна Неотетис под Восточной Анатолией, уменьшением мощности литосферы и приближением горячего астеносферного клина к поверхности. Последнее обстоятельство спровоцировало масштабное возобновление магматической активности в пределах всей АЕКЗ: плиоцен является эпохой максимального проявления вулканических процессов в этой части Земли (Лебедев и др., 2013б). Около 3.5 млн лет назад начался II этап постколлизии магматизма в пределах Гегамской области. Магмогенерация в этот период происходила в более глубоких (>80 км) слоях астеносферы, обогащенных в меньшей степени. К наиболее глубинным образованиям в регионе относятся основные лавы Котайкского плато, состав источника которых отвечал *Grt*-перидотиту; магмы образовывались при достаточно высокой степени плавления астеносферной мантии ( $F$  – до 25%). В остальных частях Гегамской области плавление происходило в зоне перехода *Grt/Spl*-перидотит; степень плавления источника варьировала существенно под разными частями региона. Состав генерируемых в астеносфере расплавов в целом был близок базальтам типа E-MORB; количество SC в астеносфере продолжало постепенно снижаться. После окончания II этапа магматизма (около 2 млн лет назад) в пределах Гегамской области наступил очередной длительный перерыв в развитии вулканической активности.

Средне-позднечетвертичный этап вулканизма на территории Центральной Армении начался в калабрийском веке: около 1.3 млн лет – в пределах Арагацкой области, около 0.9 млн лет – в пределах Гегамской области (Лебедев и др., 2013а, 2013б). Последние извержения этого этапа фиксируются в регионе в конце плейстоцена–голоцене (Караханян и др., 2004; Лебедев и др., 2013а). Магмогенерация в это время опять переместилась в самые верхние обогащенные слои астеносферы, в зону устойчивости *Spl*-перидотита (глубина 60–80 км). Состав формирующихся расплавов по геохимическим характеристикам был промежуточным между базальтами OIB и E-MORB типов, изотопные характеристики магм стали более деплетированными, количество SC в мантийном источнике заметно снизилось в результате постоянной конвекции. Магматизм III этапа на территории Гегамской области связан с появлением на ее территории нескольких субмеридиональных зон растяжения (крупнейшая из которых проходит по водораздельной части Гегамского хребта), к которым приурочены вулканические аппараты этого времени. В западной части Центральной Армении и

этот период возник крупнейший четвертичный вулкан Малого Кавказа – Арагац.

## ВЫВОДЫ

1. Второй (плиоцен-раннечетвертичный) этап постколлизии магматизма в пределах Гегамской неовулканической области проявился в период 3.5–1.9 млн лет назад. Самые ранние (3.5–3.1 млн лет назад) извержения в эту эпоху имели место в крайней юго-восточной части региона на стыке Гегамского и Варденисского хребтов (рис. 3); на остальной его территории временной промежуток развития II этапа магматизма более узкий – 2.6–1.9 млн лет назад. На рубеже плиоцена–плейстоцена (2.6–2.5 млн лет назад) происходило формирование покровов основных лав Котайкского плато (к северу от г. Ереван); небольшие по масштабам извержения также зафиксированы в центральном сегменте Гегамского хребта. В течение следующей фазы магматической активности (2.3–2.1 млн лет назад) в юго-восточной части региона возник крупный стратовулкан Пич, лавы которого имели латит-трахитовый состав. Завершение II этапа постколлизии магматизма связано с образованием базальтовых лавовых плато (Гаварское и др.) в восточной части региона в конце гелазского века (2.1–1.9 млн лет назад). В целом в плиоцене–раннем плейстоцене на территории Гегамской области (если исключить крайнюю юго-восточную периферию региона) наблюдалась латеральная миграция эндогенной активности с запада на восток (рис. 3). Второй этап молодого магматизма в пределах рассматриваемого региона, при общей его продолжительности около 1.5 млн лет, был оторван во времени от предшествующего позднемiocенового этапа на 1 млн лет; примерно такой же по длительности перерыв в эндогенной активности разделяет II и III этапы.

2. Магматические породы Гегамской области, образовавшиеся на II этапе постколлизии магматизма, представлены непрерывным рядом составов: трахибазальты–муджиериты–латиты–трахиты–риолиты. Большинство вулканитов относится к умеренно-щелочной серии. Ведущим процессом в эволюции магм в течение всего периода активности была кристаллизационная дифференциация с удалением из расплава безводной кумулусной ассоциации, в которой ведущая роль принадлежала *Srx*. Коровая ассимиляция и процессы смешения расплавов имели строго ограниченное значение: их участие, явно второстепенное, отмечено только в петрогенезисе умеренно-кислых и кислых вулканитов.

3. Мантийный источник, ответственный за магмогенерацию под территорией Центральной Армении в плиоцене–начале плейстоцена, был представлен безводной астеносферной мантией, обогащенной в результате длительного (с конца мезозоя до середины миоцена, 15–13 млн лет назад) существования в регионе активной континентальной

окраины и субдукции под нее литосферы океанического бассейна Неотетис. Плавление происходило в зоне стабильности *Grt*-перидотита, на глубине свыше 80 км; состав формирующихся расплавов по геохимической специфике был близок базальтам типа E-MORB. Важной особенностью регионального мантийного источника являлось присутствие в нем заметной примеси субдукционной компоненты, что отразилось на некоторых петролого-геохимических характеристиках изверженных пород.

4. В течение всего периода развития постколлизийного магматизма на территории Центральной Армении магмогенерация происходила в обогащенных мантийных резервуарах, различающихся глубиной расположения, минеральным, химическим и изотопным составом, степенью плавления, количеством примеси SC. На I этапе расплавы формировались в самой верхней части астеносферы (60–80 км), характеризующейся максимальной степенью обогащения, а также заметным присутствием SC и воды. Состав источника отвечал *Spl*-перидотиту, выплавляющихся из него магм – базальтам OIB типа. На II этапе магмогенерация происходила в глубинных (>80 км) слоях астеносферы, менее обогащенных и негидратированных, в зоне стабильности *Grt*-перидотита. Состав расплавов был близок базальтам типа E-MORB. В середине–конце плейстоцена очаг магмогенерации опять переместился в верхнюю часть астеносферы, в область стабильности *Spl*-перидотита. Степень обогащения источника была меньшей, чем на I этапе магматизма; состав генерируемых им безводных магм был промежуточным между таковым для базальтов OIB и E-MORB типов. Одним из важнейших трендов эволюции молодого постколлизийного вулканизма Центральной Армении являлось постепенное уменьшение примеси SC в течение времени в результате постоянной конвекции в астеносферной мантии, что ранее было отмечено нами для смежных областей Восточной Анатолии (Lebedev et al., 2016).

*Источник финансирования.* Госзадание ИГЕМ РАН № FMMN-2021-0009.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арутюнян Е.В., Лебедев В.А., Чернышев И.В. и др. Геохронология неоген-четвертичного вулканизма Гегамского нагорья (Малый Кавказ, Армения) // Докл. АН. 2007. Т. 416. № 1. С. 91–95.
- Асланян А.Т. Региональная геология Армении. Ереван: Айпетрат, 1958. 430 с.
- Асланян А.Т., Багдасарян Г.П., Ширинян К.Г. Об одном ключевом разрезе для понимания взаимоотношений третичных вулканогенных толщ Армянского нагорья // Изв. АН АрмССР. Науки о Земле. 1978. № 6. С. 7–21.
- Багдасарян Г.П., Гукасян Р.Х. Геохронология магматических, метаморфических и рудных формаций Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1985. 291 с.
- Багдасарян Г.П., Карапетян К.И., Аветисян В.А. и др. О стратиграфии и возрасте неогеновых вулканических образований бассейна среднего течения р. Раздан по геологическим и радиогеохронологическим исследованиям // Изв. АН АрмССР. Науки о Земле. 1971. Т. 24. № 2. С. 3–12.
- Багдасарян Г.П., Карапетян К.И., Гукасян Р.Х. О стратиграфическом положении и возрасте Манычарских лав // Изв. АН АрмССР. Науки о Земле. 1973. Т. 26. № 3. С. 10–17.
- Балог К., Багдасарян Г.П., Карапетян К.И. и др. Первые К/Аг изотопные датировки верхнеплиоцен-четвертичных вулканических пород Республики Армения // Изв. НАН Республики Армения. Науки о Земле. 1990. Т. 43. № 2. С. 25–38.
- Бубнов С.Н., Лебедев В.А., Чернышев И.В. и др. Потенциально активный неовулканический центр Порак (Малый Кавказ, Армения): особенности состава лав и источники расплавов // Докл. АН. 2014. Т. 459. № 1. С. 73–79. <https://doi.org/10.7868/S0869565214310168>
- Джрбашян Р.Т., Лур Д., Савов И. и др. Геохимические характеристики позднеколлизийного вулканизма Гегамского нагорья (Армения) // Изв. НАН Республики Армения. Науки о Земле. 2007. Т. 60. № 1. С. 16–31.
- Казарян Г.А., Кулумджян А.Г., Чибухчян З.О. О возрастном расчленении магматических пород Варденисского нагорья // Изв. АН АрмССР. Науки о Земле. 1967. № 4. С. 32–43.
- Карапетян К.И., Адамян А.А. Новейший вулканизм некоторых районов Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1973. 166 с.
- Караханян А., Джрбашян Р., Трифонов В. и др. Активные вулканы и вулканическая опасность на территории Армянского нагорья и сопредельных областей // Изв. НАН Республики Армения. Науки о Земле. 2004. Т. 57. № 1. С. 3–24.
- Лебедев В.А., Чернышев И.В., Дудаури О.З. и др. Самсарский вулканический центр как очаг новейшего вулканизма на Малом Кавказе: К-Аг геохронологические и Sr-Nd изотопные данные // Докл. АН. 2003. Т. 393. № 6. С. 802–808.
- Лебедев В.А., Чернышев И.В., Чугаев А.В. и др. К-Аг возраст и Sr-Nd изотопная систематика субщелочных базальтов Центрально-Грузинской неовулканической области (Бол. Кавказ) // Докл. АН. 2006. Т. 408. № 4. С. 517–522.
- Лебедев В.А., Бубнов С.Н., Чернышев И.В. и др. Геохронология и особенности генезиса субщелочных базальтов лавовых рек Джавахетского нагорья, Малый Кавказ: К-Аг и Sr-Nd изотопные данные // Геохимия. 2007. № 3. С. 243–258.
- Лебедев В.А., Чернышев И.В., Якушев А.И. Время начала и продолжительность четвертичного магматизма в Арагцкой неовулканической области (Малый Кавказ, Армения) // Докл. АН. 2011. Т. 437. № 6. С. 808–812.
- Лебедев В.А., Чернышев И.В., Вашакидзе Г.Т. и др. Геохронология миоценового вулканизма северной части Малого Кавказа (Эрушетское нагорье, Грузия) // Докл. АН. 2012. Т. 444. № 1. С. 67–72.
- Лебедев В.А., Чернышев И.В., Шатагин К.Н. и др. Геохронология, изотопные Sr-Nd характеристики и происхождение четвертичных вулканитов Гегамского нагорья (Малый Кавказ, Армения) // Вулканология и сейсмология. 2013а. № 3. С. 25–53. <https://doi.org/10.7868/S0203030613030048>
- Лебедев В.А., Волков В.Н., Чернышев И.В., Сагателян А.К. Пространственная миграция магматизма в пределах Кавказского сегмента Альпийского пояса в раннем неогене в условиях смены геотектонической обстановки: изотопно-геохронологические данные // Докл. АН. 2013б. Т. 448. № 5. С. 576–582. <https://doi.org/10.7868/S0869565213050204>

- Лебедев В.А., Чернышев И.В., Вашакидзе Г.Т. и др. Возраст и происхождение миоценовых интрузий габброидов северной части Малого Кавказа // Петрология. 2014. Т. 22. № 6. С. 563–579.  
<https://doi.org/10.7868/S0869590314040050>
- Лебедев В.А., Чернышев И.В., Сагателян А.К. и др. Мио-плиоценовый вулканизм Центральной Армении: геохронология и роль АФС-процессов в петрогенезисе магм // Вулканология и сейсмология. 2018а. Т. 12. № 5. С. 18–42.  
<https://doi.org/10.1134/S020303061805005X>
- Лебедев В.А., Парфенов А.В., Вашакидзе Г.Т. и др. Хронология магматической активности и петролого-минералогические характеристики лав четвертичного вулкана Казбек, Большой Кавказ // Петрология. 2018б. Т. 26. № 1. С. 3–33.  
<https://doi.org/10.7868/S0869590318010016>
- Меликсетян Х.Б. Геохимия вулканических серий Арагацкой области // Изв. НАН Республики Армения. Серия Науки о Земле. 2012. № 3. С. 34–59.
- Милановский Е.Е. Новейшая тектоника Севанской впадины // Бюлл. МОИП. Отд. геологии. 1960. Т. 35. № 5. С. 5–61.
- Милановский Е.Е., Короновский Н.В. Орогенный вулканизм и тектоника альпийского пояса Евразии. М.: Недра, 1973. 280 с.
- Навасардян Г.Х. Петрографические и петрохимические особенности позднеколлизийного вулканизма Гегамского нагорья // Изв. НАН Республики Армения. Науки о Земле. 2006. Т. 59. № 3. С. 10–19.
- Навасардян Г.Х., Мнацаканян А.Х., Савов И. Породообразующие минералы в лавах новейших вулканических серий Гегамского нагорья (Армения) и физико-химические параметры их кристаллизации // Изв. НАН Республики Армения. Науки о Земле. 2009. Т. 62. № 1. С. 3–20.
- Остроумова А.С. Базальтово-трахитовая формация Малого Кавказа // Щелочные вулканические формации складчатых областей. Л.: Недра, 1967. С. 6–129.
- Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Чернышев И.В., Лебедев В.А., Аракелянц М.М. и др. Четвертичная геохронология Арагацкого вулканического центра (Армения) по данным К-Аг датирования // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 1. С. 95–102.
- Чернышев И.В., Лебедев В.А., Аракелянц М.М. К-Аг датирование четвертичных вулканитов: методология и интерпретация результатов // Петрология. 2006. Т. 14. № 1. С. 69–89.
- Avagyan A., Sahakyan L., Meliksetian K. et al. New evidences of Holocene tectonic and volcanic activity of the western part of Lake Sevan (Armenia) // Geol. Quaterly. 2020. V. 64. № 2. P. 288–303.  
<https://doi.org/10.7306/gq.1530>
- Boynnton W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies // Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 63–114.
- Condie K.C. High field strength element ratios in Archean basalts: A window to evolving sources of mantle plumes // Lithos. 2005. V. 79. P. 491–504.  
<https://doi.org/10.1016/J.LITHOS.2004.09.014>
- De Paolo D.J. Trace element and isotopic effects of combined wall-rock assimilation and fractional crystallisation // Earth Planet. Sci. Lett. 1981. V. 53. P. 189–202.
- Fitton J.G., Saunders A.D., Norry M.J. et al. Thermal and chemical structure of the Iceland plume // Earth Planet. Sci. Lett. 1997. V. 153. P. 197–208.  
[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00170-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00170-2)
- Ionov D.A., Bodinier J.L., Mukasa S.B., Zanetti A. Mechanisms and sources of mantle metasomatism: Major and trace element compositions of peridotite xenoliths from Spitsbergen in the context of numerical modelling // J. Petrol. 2002. V. 43. P. 2219–2259.  
<https://doi.org/10.1093/PETROLOGY/43.12.2219>
- Hollocher K., Robinson P., Walsh E., Roberts D. Geochemistry of amphibolite-facies volcanics and gabbros of the Storen Nappe in extensions west and southwest of Trondheim, western gneiss region, Norway: A key to correlations and paleotectonic settings // Amer. J. Sci. 2012. V. 312. P. 357–416.  
<https://doi.org/10.2475/04.2012.01>
- Karakhanian A., Djrbashian R., Trifonov V. et al. Holocene-historical volcanism and active faults as natural risk factors for Armenia and adjacent countries // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2002. V. 113. P. 319–344.
- Karapetian S.G., Jrbashian R.T., Mnatsakanian A.K. Late collision rhyolitic volcanism in the north-eastern part of the Armenian highland // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2001. V. 112. № 1–4. P. 189–220.
- Keskin M. Eastern Anatolia: A hotspot in a collision zone without a mantle plume // Eds. G.R. Foulger, D.M. Jurdy. Plates, plumes, and planetary processes. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper. 2007. V. 430. P. 693–722.  
[https://doi.org/10.1130/2007.2430\(32\)](https://doi.org/10.1130/2007.2430(32))
- Keskin M., Чугаев А.В., Лебедев В.А. и др. Геохронология и природа мантийных источников позднекайнозойского внутриплитного магматизма фронтальной части Аравийской плиты (неовулканическая область Караджадаг, Турция). Сообщение 2. Результаты геохимических и изотопных (Sr-Nd-Pb) исследований // Вулканология и сейсмология. 2012. № 6. С. 43–70.
- Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B. A chemical classification of volcanic rocks based on the alkali-silica diagram // J. Petrol. 1986. V. 27. P. 745–750.
- Lebedev V.A., Chugaev A.V., Ünal E. et al. Late Pleistocene Tendürek Volcano (Eastern Anatolia, Turkey). 2. Geochemistry and Petrogenesis of the Rocks // Petrology. 2016. V. 24. № 3. С. 234–270.  
<https://doi.org/10.1134/S0869591116030048>
- McKenzie D.P., O’Nions R.K. Partial melt distributions from inversion of rare earth element concentrations // J. Petrol. 1991. V. 32. P. 1021–1091.
- Meschede M. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb–Zr–Y diagram // Chem. Geol. 1986. V. 56. P. 207–218.
- Neill I., Meliksetian Kh., Allen M.B. et al. Petrogenesis of mafic collision zone magmatism: The Armenian sector of the Turkish–Iranian Plateau // Chem. Geol. 2015. V. 403. P. 24–41.
- Özdemir Y., Güleç N. Geological and geochemical evolution of the Quaternary Süphan Stratovolcano, Eastern Anatolia, Turkey: Evidence for the lithosphere–asthenosphere interaction in post-collisional volcanism // J. Petrol. 2014. V. 55. P. 37–62.  
<https://doi.org/10.1093/petrology/egt060>
- Oyan V., Keskin M., Lebedev V.A. et al. Magmatic Evolution of the Early Pliocene Etrüsk Stratovolcano, Eastern Anatolian Collision Zone, Turkey // Lithos. 2016. V. 256–257. P. 88–108.
- Pearce J.A. Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins // Continental Basalts and Mantle Xenoliths. Cambridge University Press. Nantwich, Cheshire: Shiva Publishing Ltd., 1983. P. 230–249.
- Pearce J.A., Bender J.F., De Long S.E. et al. Genesis of collision volcanism in Eastern Anatolia, Turkey // J. Volcanol. Geotherm. Res. 1990. V. 44. P. 189–229.

- Pearce J.A., Norry M.J. Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1979. V. 69. P. 33–47.
- Rickwood P.C. Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements // *Lithos.* 1989. V. 22. P. 247–263.
- Rolland Y., Sosson M., Adamia Sh. et al. Prolonged Variscan to Alpine history of an active Eurasian margin (Georgia, Armenia) revealed by  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating // *Gondwana Res.* 2011. V. 20. P. 798–815.  
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.05.007>
- Rollinson H.R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Harlow: Pearson, Prentice Hall, 1993. V. 26. P. 316–343.
- Schandl E.S., Gorton M.P. Application of high field strength elements to discriminate tectonic settings in VMS environments // *Econom. Geol.* 2002. V. 97. P. 629–642.
- Shalaeva E., Trifonov V., Avagyan A. et al. Comparison of Quaternary sedimentary sequences of the West Sevan basin and basins of NW Armenia // *Quaternary stratigraphy and hominids around Europe. INQUA – SEQS, Tautavel – Ufa, 2017. Volume of abstracts.* P. 54.
- Shand S.J. Eruptive Rocks. Their Genesis, Composition, Classification, and Their Relation to Ore-Deposits with a Chapter on Meteorite. N.Y.: John Wiley and Sons, 1943. 444 p.
- Shaw D.M. Trace element fractionation during anatexis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1970. V. 34. P. 237–243.
- Sheriff J.E., Wilkinson K.N., Adler D.S. et al. Pleistocene volcanism and the geomorphological record of the Hrazdan valley, central Armenia linking landscape dynamics and the Palaeolithic record // *Q. Sci. Rev.* 2019. V. 226. P. 105994.  
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.105994>
- Sokol K., Halama R., Meliksetian Kh. et al. Alkaline magmas in zones of continental convergence: The Tezhsar volcano-intrusive ring complex, Armenia // *Lithos.* 2018. V. 320–321. P. 172–191.  
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.028>
- Steiger R. H., Jäger E. Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. № 36. P. 359–362.
- Sugden P.J., Savoy I.P., Wilson M. et al. The thickness of the mantle lithosphere and collision-related volcanism in the Lesser Caucasus // *J. Petrol.* 2019. V. 60. № 2. P. 199–230.  
<https://doi.org/10.1093/ptology/egy111>
- Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes // Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. *Magma-tism in Ocean Basins. Geol. Soc. London Spec. Publ.* 1989. V. 42. P. 313–345.
- Takahashi E., Kushiro I. Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis // *Amer. Mineral.* 1983. V. 68. P. 859–879.
- Thirlwall M.F., Upton B.G.J., Jenkins C. Interaction between continental lithosphere and the Iceland plume-Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of tertiary basalts, NE Greenland // *J. Petrol.* 1994. V. 35. P. 839–879.
- Verma S.P. Continental rift setting for the central part of the Mexican volcanic belt a statistical approach // *The Open Geol. J.* 2009. V. 3. P. 8–29.
- Workman R.K., Hart S.R. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 231. P. 53–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.12.005>

## The Pliocene Post-Collision Volcanism of the Central Armenia: Isotope-Geochronology and Regularities of Geochemical Evolution of Magmatic Melts

V. A. Lebedev<sup>1</sup>, Yu. V. Goltsman<sup>1</sup>, T. I. Oleinikova<sup>1</sup>, A. V. Parfenov<sup>1</sup>, and A. I. Yakushev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian academy of Sciences, Moscow, Russia*

The paper presents the results of isotope-geochronological and petrological-geochemical studies of young volcanic rocks from the Geghama highland (Central Armenia) formed at the Pliocene–Early Quaternary stage of the Late Cenozoic post-collisional magmatism of the Lesser Caucasus. The boundaries of the area of volcanic activity manifested during this stage were established. The total duration (3.5–1.9 million years ago) of the Pliocene–Early Quaternary stage, the time frame of its main phases, and the scale and nature of eruptions were determined. Petrological and geochemical data indicate that the studied young volcanites from the Central Armenia belong to the moderate-alkaline series and are represented by a continuous range of composition: (trachy-)basalt–mugearite–latite–trachyte–rhyolite. The main process determined the geochemical evolution of the parent basalt melts was the fractional crystallization with the leading role of *Cpx* among the cumulus mineral phases. Crustal assimilation and mixing of magmas were of limited importance: their possible participation in the petrogenesis of melts was recorded only for the most acid rocks. The deep source responsible for magma generation under the studied part of the Lesser Caucasus at the Pliocene–Pleistocene boundary was represented by the asthenospheric mantle enriched as a result of the subduction of the Neotethys slab that had previously occurred in the region for tens of millions of years. The melting occurred in the stability zone of *Grt*-peridotite; the composition of the resulting melts was similar in geochemical characteristics to E-MORB basalts. An important feature of the regional mantle source was the presence of a noticeable admixture of the subduction component. The generalization of the obtained petrological-geochemical and isotope-geochemical data for the young igneous rocks from the Geghama highland formed at different stages of Late Cenozoic magmatism allowed us to trace the evolution of the main parameters (mineral, chemical, and isotopic composition, depth of location, degree of melting) for the mantle reservoirs responsible for magma generation under Central Armenia over the period of development of post-collisional volcanism within this area (from the Late Miocene to the Holocene).

**Keywords:** young volcanism, Armenia, Geghama highland, geochronology, isotope geochemistry, petrogenesis, post-collisional, melt evolution, mantle source, asthenosphere

УДК 550.42+551.464.6.027

## ИСТОЧНИКИ И ЭВОЛЮЦИЯ ФЛЮИДНОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТИТОВ ГУЛИНСКОГО МАССИВА (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ): ОБОБЩЕНИЕ ДАННЫХ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> И H<sub>2</sub>O, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СТУПЕНЧАТОГО ДРОБЛЕНИЯ

© 2021 г. А. И. Буйкин<sup>a, \*</sup>, Ж. Нопр<sup>b</sup>, А. Б. Верховский<sup>c</sup>, Л. Н. Когарко<sup>a</sup>, М. Trieloff<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup>Klaus-Tschira-Labor für Kosmochemie, Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany

<sup>c</sup>The Open University, Milton Keynes, United Kingdom

\*e-mail: bouikine@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 10.05.2021 г.

Принята к публикации 15.05.2021 г.

Представлено обобщение данных по изотопному составу и элементным соотношениям благородных газов, азота, углерода и водорода в разных генерациях карбонатитов Гулинского массива (Западная Сибирь), полученных методом ступенчатого дробления. Согласно рассмотренным данным, первичным источником флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива была субконтинентальная литосферная мантия (СКЛМ). Оценка отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в его мантийном источнике (~5400) аналогична значению, полученному для Кольского мантийного плюма ( $5000 \pm 1000$ ; Marty et al., 1998). Одним из объяснений полученного низкого значения отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в мантийном источнике с характерными для СКЛМ гелием ( $^4\text{He}/^3\text{He} \sim 120000$ ) и неоном ( $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{мантия}} \sim 0.7$ ) может быть попадание атмосферного аргона в локальный мантийный источник, что подтверждается Ar-Ne систематикой, а также данными по изотопному составу водорода. Ранние карбонатиты существенно отличаются от более поздних по концентрациям высоколетучих компонентов, а также по изотопному составу углерода (CO<sub>2</sub>), аргона и водорода (H<sub>2</sub>O). Показано, что мантийный компонент преобладал во флюиде на ранних стадиях формирования карбонатных пород Гулинского массива, в то время как на поздних стадиях появляется дополнительный флюидный источник, привносящий аргон и неон атмосферного типа и изотопно-тяжелый углерод. Аргон-неон-водородная изотопная систематика предполагает, что наиболее вероятным источником этих поздних флюидов были высокотемпературные палеометеорные воды. Отсутствие плюмовой метки гелия и неона может быть объяснено тем, что Гулинские карбонатиты были образованы на затухающей стадии плюмового магматизма с существенным вкладом компонентов СКЛМ.

**Ключевые слова:** благородные газы, азот, главные летучие, флюидные включения, карбонатиты, Гулинский массив, ступенчатое дробление

**DOI:** 10.31857/S0869590321060030

### ВВЕДЕНИЕ

Информация о флюидном режиме мантии Земли является важной частью наших знаний о структуре, составе и эволюции этого глобального резервуара. Щелочно-ультраосновные комплексы с карбонатитами — одни из самых глубинных образований на Земле. Роль мантии в генезисе карбонатитов хорошо известна. Однако уникального мантийного резервуара, который можно связать с карбонатитами, не существует. Более того, источник углерода в карбонатитах до сих пор остается предметом дискуссий, и все более популярными становятся модели, использующие рециклированный углерод земной коры (напри-

мер, Ray et al., 1999, 2009; Hoernle et al., 2002; Walter et al., 2008). Знание об источниках флюида и его эволюции во время образования карбонатитов позволяет проследить механизмы взаимодействия мантия—кора—гидросфера и выявить вклад этих резервуаров в процесс образования карбонатитов.

Изотопные данные дают важную информацию о генезисе геологических объектов. В частности, при определении источника флюидов наиболее информативными являются изотопные данные по таким летучим элементам, как благородные газы, азот, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Среди этих компонентов благородные газы играют основную роль благода-

ря их химической инертности, высокой летучести и широкому диапазону масс, что приводит к их различному поведению в физических процессах, таких как растворимость, диффузия, сорбция и т.д. (Ozima, Podosek, 2002). Способность благородных газов характеризовать мантийные домены с различной историей дегазации сделала их важными инструментами для исследования мантийной геодинамики (например, Zindler, Hart, 1986; Porcelli, Wasserburg 1995; Trierloff et al., 2005; Tolstikhin et al., 2006). Кроме того, в работе (Trull et al., 1993) было показано, что углерод и гелий коррелируют в ультраосновных ксенолитах некоторых океанических горячих точек, что предполагает для них общее геохимическое поведение во время миграции флюидов в мантии. Позже Т. Сасада с соавторами (Sasada et al., 1997) распространили эту идею на все благородные газы и их сочли хорошими индикаторами углерода в мантии.

Данные по благородным газам в карбонатитах все еще редки, и мантийные резервуары, которые могут быть источниками карбонатитовых магм, все еще предстоит выявить. Так, для того чтобы объяснить изотопные метки благородных газов в некоторых карбонатитовых объектах на Кольском полуострове, островах Зеленого мыса, в Бразилии и Канаде (Marty et al., 1998; Tolstikhin et al., 2002; Mata et al., 2010), было необходимо привлекать глубинные мантийные плюмы, тогда как, например, для индийских карбонатитов авторы нескольких работ (Basu, Murty, 2006, 2015; Murty et al., 2007) указывали на важную роль субконтинентальной литосферной мантии и на вклад компонентов благородных газов из рециклированной коры. Однако позже это утверждение было оспорено на основании новых данных и для некоторых индийских карбонатитов, которые убедительно свидетельствуют о вкладе компонента деканского мантийного плюма (Nopp, Viladkar, 2018). Для карбонатитов единственного действующего карбонатитового вулкана Олдойнио Ленгаи (Танзания) в нескольких работах (Javoy et al., 1989; Allegre et al., 1995; Fischer et al., 2009) было продемонстрировано, что летучие компоненты этого вулкана образованы из источника типа MORB.

Во всем мире наблюдается тесная связь между щелочным магматизмом и континентальными трапповыми базальтами. Тем не менее проблема генетической связи между сибирскими трапповыми базальтами и щелочно-ультраосновными породами Маймеча-Котуйской провинции в Полярной Сибири, в частности для Гулинского массива, все еще остается дискуссионной. Чтобы лучше понять источники и эволюцию флюидной фазы во время формирования карбонатитов Гулинского комплекса, мы изучили мономинеральные фракции, отобранные из карбонатитов, образованных на разных стадиях формирования массива. В настоящей работе, в дополнение к ра-

нее опубликованным результатам по гелию и неону (Буйкин и др., 2017), мы представляем более широкий набор данных по изотопному и элементному составу благородных газов, в частности Ar, а также азота, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (последние частично обсуждались в работе (Буйкин и др., 2016а)) в карбонатитах Гулинского массива (Маймеча-Котуйская магматическая провинция, Западная Сибирь), полученных с применением метода ступенчатого дробления. Этот метод, в отличие от термодекрипитации, позволяет эффективно выделять газы преимущественно из флюидных/газовых включений, не смешивая их с теми же газовыми компонентами, но находящимися в химически связанном виде в решетке минералов.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Маймеча-Котуйская ультраосновная щелочная магматическая провинция является одной из крупнейших в мире, простирается на площади 70000 км<sup>2</sup> в северо-восточной части Сибирской трапповой вулканической провинции и охватывает западный склон Анабарского щита от границы Сибирской платформы на севере до верховий р. Котуй на юге. В Маймеча-Котуйской провинции широко развиты экстрезивные вулканические породы. Провинция включает 30 интрузий и многочисленные дайки. Гулинский массив является крупнейшим щелочно-ультраосновным интрузивно-вулканическим комплексом в мире и занимает территорию между реками Маймеча и Котуй на границе Сибирской платформы с Хатангским прогибом (рис. 1). Он примерно овальной формы с длиной оси 3545 км и имеет площадь 2000 км<sup>2</sup> (Егоров, 1991; Васильев и др., 2017), которая на две трети перекрыта четвертичными отложениями. Геофизические данные указывают на почти вертикальные контакты с окружающими породами и, следовательно, на штокообразную форму интрузивных тел (Kogarko et al., 1995). Вмещающие породы представлены вулканитами и включают обширную область, занятую меймечитами. Помимо вулканитов, Гулинский плутон также прорывает несколько десятков километров гранито-гнейсового фундамента и верхнедевонского терригенно-карбонатного осадочного чехла. Массив Гули, как и многие другие щелочно-ультраосновные интрузии, представляет собой сложный многостадийный плутон (см. табл. 1). Сложная полифазная эволюция массива началась с образования ультраосновных пород (дуниты, косьвиты) и закончилась формированием серий жил и штоков пород фоскоритовой и карбонатитовой групп (Егоров, 1991; табл. 1). По времени формирования позднюю серию пород можно разделить на четыре стадии: фоскориты, кальцитовые карбонатиты 1-й стадии, кальцитовые карбо-

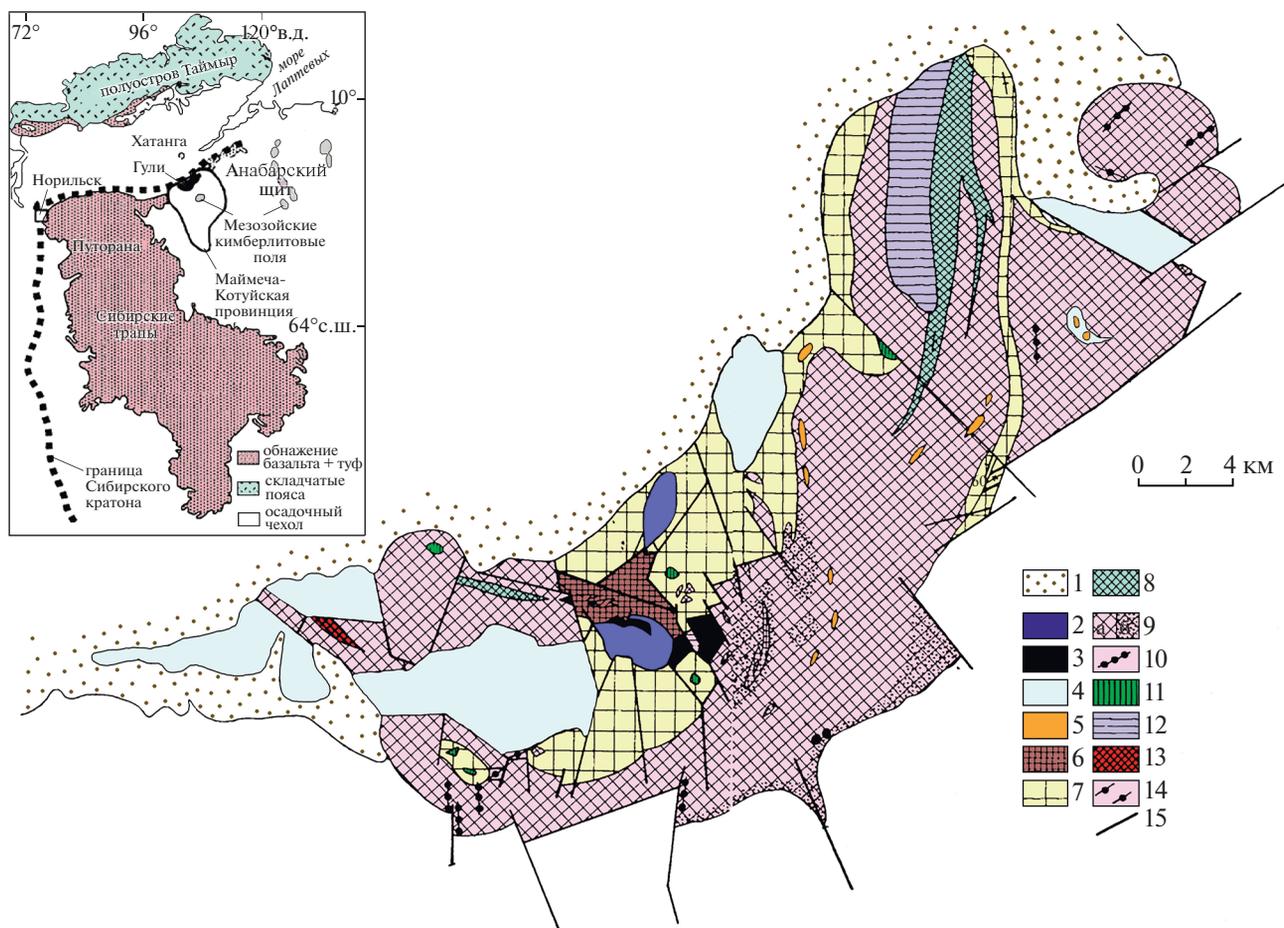


Рис. 1. Упрощенная геологическая карта Гулинского массива, по (Kogarko, Zartman, 2011).

1 – мезозойские породы; 2 – карбонатитовый комплекс; 3 – мелилитсодержащие породы; 4 – меймечиты; 5 – сиениты, кварцевые сиениты, нефелиновые сиениты, шонкиниты, гранитные дайки; 6 – ийолиты, мельтейгиты и якупирангиты; 7 – меланефелиниты, нефелиновые пикриты и биотит-пироксеновые пикриты; 8 – косьвиты; 9а – дуниты и 9б – измененные дуниты.

натиты 2-й стадии и поздние доломитовые карбонатиты (Егоров, 1991). По мнению многих геологов (Васильев и др., 2017; Егоров, 1991; Fedorenko et al., 1997; Kamo et al., 2003), Маймеча-Котуйская провинция образовалась одновременно с Сибирским суперплумом (и представляет собой его часть), который является наиболее масштабным и эксплозивным континентальным вулканическим событием на Земле в фанерозойское время, вызвавшим массовое вымирание на границе перми и триаса.

Наши исследования (Kogarko, Zartman, 2011) показали, что U-Pb возраст пород Гулинского массива ( $250 \pm 8.7$  млн лет) аналогичен возрасту толеитовой вулканической толщи Сибирских траппов ( $251.2 \pm 0.3$  млн лет; Kamo et al., 1996), связанных с Cu-Ni-PGE норильскими месторождениями мирового уровня. Мантийные резервуары Сибирских трапповых базальтов и пород Гулинского массива (Kogarko et al., 1995; Малич и др., 2018) характеризуются схожими изотопными метками

твердофазных изотопных систем (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Th-Pb, Lu-Hf, Re-Os).

Нами были изучены образцы, представляющие все стадии формирования карбонатитов.

#### Фоскоритовая стадия

Образец Gul85-134 отобран из скважины (гл. 6 м) на южном карбонатитовом штоке. Этот образец представляет самую раннюю интрузивную стадию формирования карбонатитов и состоит из кальцита (40–50%), апатита (до 35–40%), магнетита (до 5%), оливина (5–10%) и флогопита (~10%).

#### Кальцитовые карбонатиты 1-й фазы

Образец Gul85-107 отобран из карьера (глубина ~1–2 м) на северном карбонатитовом штоке. Это свежий образец, состоящий преимущественно из крупнозернистого кальцита (размерами до нескольких см) и апатита (до 10–15%), с приме-

**Таблица 1.** Основные интрузивные стадии, подстадии и типы пород Гулинского массива (Егоров, 1991)

Интрузивная стадия	Подстадия	Тип породы
Первая	Первая	Дуниты
	Вторая	Ti-Fe-рудные пироксениты (косьвиты), порфириновые оливиновые пироксениты и перидотиты
Вторая		Мелилитовые породы
Третья	Первая	Мельтейгиты, малиньбиты, шонкиниты
	Вторая	Меланефелиниты, оливиновые меланефилиниты, нефелиновые пикриты, биотит-пироксеновые пикриты
	Третья	Якупирангиты и мельтейгиты
Четвертая		Йолиты и йолитовые пегматиты
Пятая	Первая	Агпаитовые сиениты, нефелиновые сиениты, кварцевые сиениты
	Вторая	Микрошонкиниты и сольвсбергиты
Шестая	Первая	Фоскориты и рудные форстериты
	Вторая	Крупнозернистые кальцитовые карбонатиты
	Третья	Мелкозернистые кальцитовые карбонатиты
	Четвертая	Доломитовые карбонатиты

сю магнетита и слюды. Образец GuliGH-4 – кальцит-магнетит флогопитовый карбонатит с апатитом; отобран из северной части южного карбонатитового штока.

#### *Кальцитовые карбонатиты 2-й фазы*

Образец Guli85-100 отобран из карьера (гл. ~1 м) на северном карбонатитовом штоке из дайки, которая прорывает породы 1-й фазы; состоит в основном из мелко- и среднезернистого кальцита; аксессуарные минералы представлены апатитом и магнетитом.

Образец Guli85-125 – минерализованный карбонатит из карьера на южном карбонатитовом штоке, состоящий из мелкозернистого и среднезернистого кальцита, с примесью апатита и пироксена (до 5%).

#### *Доломитовые карбонатиты*

Образцы GuliGH-9 и Guli85-126 (из карьера, гл. ~0.5 м), Guli85-119 и Guli85-111 отобраны из южного карбонатитового штока. Это неравнозернистые почти мономинеральные породы – от мелкозернистых до крупнозернистых. В некоторых из них можно обнаружить аксессуарный апатит, пироксен и хатчеттолит.

#### *Ультраосновная порода*

Косьвит, обр. Guli85-151, отобран с поверхности продолговатого тела длиной 20–30 м. Эта крупнозернистая порода состоит из клинопироксена (85%), оливина, титано-магнетита, шпинели и апатита.

#### МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Мономинеральные фракции (кальцит, доломит, магнетит, пироксен) были отобраны под бинокуляр и промыты в этаноле в ультразвуковой ванне с целью удаления возможного поверхностного загрязнения и затем помещены на 2–3 ч в сушильный шкаф. После этого образцы были загружены в трубки дробления, которые в свою очередь были подсоединены к вакуумной системе. Систему откачивали на высокий вакуум ( $10^{-8}$  torr) при прогреве до 120°C в течение одного-двух дней для удаления поверхностно-сорбированных газов. Экстракция газов из образцов проводилась методом ступенчатого дробления.

#### *Изотопный анализ Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и определение содержания He*

Анализы проводились в Открытом Университете (Милтон Кинс, Объединенное Королевство) с использованием комплекса Finesse (Verchovsky et al., 2002), состоящего из трех масс-спектрометров, работающих в статическом режиме: двух магнитных, применяемых для изотопного анализа

Ar, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, и квадрупольного, применяемого для определения содержания He. Трубка дробления подсоединялась к вакуумной системе комплекса, выделенные на каждой ступени дробления газы разделяли и очищали криогенным методом, после чего их напускали в камеру соответствующего масс-спектрометра. Фракции Ar и He дополнительно очищались на Zr–Al геттерах. Для избавления фракции N<sub>2</sub> от возможных интерферирующих масс (прежде всего, CO) проводилось дополнительное окисление углерода при 800°C в присутствии CuO и перевод полученного диоксида углерода на охлаждаемую при температуре –170°C ловушку (Cryotrap). Содержание углерода, выделенного из образца в виде CO<sub>2</sub>, определялось с помощью измерения давления на высокоточном баратроне (емкостном манометре). Важно подчеркнуть, что He, C, N и Ar анализировались из единой порции газов, выделенных из образца. Бланки (холостой опыт) составляли  $0.6 \times 10^{-8}$  см<sup>3</sup> STP (стандартные температура и давление), 4 нг,  $0.5\text{--}3.7 \times 10^{-8}$  см<sup>3</sup> STP, и 1.3–7.6 нг для He, C, Ar и N соответственно (бланки для Ar и N зависели от длительности экстракции). Более подробно методика описана в работе (Верховский и др., 2017).

#### *Изотопный анализ углерода в CO<sub>2</sub> и водорода воды*

Изучение изотопного состава углерода в CO<sub>2</sub> и водорода в H<sub>2</sub>O проводилось в ГЕОХИ РАН (Москва). Газы, выделенные на каждой ступени дробления, криогенно разделяли и помещали в стеклянную ампулу, которую затем герметично отпаивали и использовали для проведения изотопного анализа. Изотопный состав углерода и кислорода в диоксиде углерода определяли на масс-спектрометре Delta Plus (Thermo, Германия) с помощью системы концентрации пробы в микрообъеме, которая обеспечивает надежный анализ для небольших количеств газа (0.005–0.020 см<sup>3</sup> STP). Изотопный анализ водорода в H<sub>2</sub>O, извлеченной из включений, выполнялся в режиме ConFlo с использованием специально разработанного устройства ввода микроколичеств воды (Буйкин и др., 2016б) в систему TCEA/IRMS, соединенную с масс-спектрометром Thermo Finnigan Delta Plus Advantage. Более подробно методика изложена в работе (Buikin et al., 2020).

#### *Изотопный анализ благородных газов*

Для анализа благородных газов использовался модифицированный масс-спектрометр VG 3600 (Институт наук о Земле Университета г. Хайдельберг, Германия). Газы из флюидных включений выделялись механически в высоковакуумных условиях путем ступенчатого дробления с использованием дробилки с ручным приводом (Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005). Бланки для <sup>4</sup>He, <sup>20</sup>Ne и <sup>36</sup>Ar составляли  $(3.2\text{--}5.6) \times 10^{-9}$  см<sup>3</sup> STP,

$(1.1\text{--}3.8) \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup> STP и  $(0.5\text{--}4.5) \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup> STP соответственно. Калибровка чувствительности прибора и масс-дискриминации проводилась регулярно путем измерения стандартных газов с воздушным изотопным составом неона и аргона и <sup>4</sup>He/<sup>3</sup>He отношением, равным  $40183 \pm 87$  (искусственная He-Ne смесь, производитель Linde AG). Для удаления поверхностно-сорбированных атмосферных благородных газов трубки с образцами предварительно прогревались до 120°C в течение 1–2 дней при одновременной откачке всей системы на высокий вакуум.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализа изотопного состава и концентраций благородных газов, азота, углерода и водорода представлены в табл. 2–5.

#### *Благородные газы*

**Гелий.** Концентрации <sup>4</sup>He и <sup>3</sup>He в образцах охватывают широкий диапазон от  $4.6 \times 10^{-8}$  и  $4.8 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/г STP в обр. Guli85-107Cal до  $5.3 \times 10^{-5}$  и  $3.7 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/г STP в обр. GuliGH-9Dol соответственно. Общая тенденция такова, что карбонатиты поздних стадий образования характеризуются более высокими концентрациями гелия, чем карбонатиты ранних стадий (табл. 2). Отношение <sup>4</sup>He/<sup>3</sup>He в ступенях дробления варьирует от значений, типичных для субконтинентальной литосферной мантии (СКЛМ, ~120000 (Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005)), до существенно более радиогенных (1300000). Эти отношения зависят от концентрации гелия, в частности, от первичного <sup>3</sup>He: чем выше его содержание, тем ниже отношение <sup>4</sup>He/<sup>3</sup>He, приближающееся к значениям СКЛМ в наиболее богатых <sup>3</sup>He образцах (рис. 2, табл. 2). На диаграмме <sup>4</sup>He/<sup>3</sup>He–1/<sup>3</sup>He (рис. 2б) данные ступеней дробления ложатся вдоль корреляционных линий, пересекающих ось ординат в точках со значениями 137145, 127043 и 111535, для образцов GuliGH-9Dol, Guli85-134Cal и Guli85-126Dol соответственно. Такие отношения <sup>4</sup>He/<sup>3</sup>He характерны для СКЛМ (например, Gautheron, Moreira, 2002; Buikin et al., 2005; Day et al., 2005).

**Неон.** Концентрация неона в образцах варьирует в существенно меньшем диапазоне, чем гелия – в пределах одного порядка, между  $1 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/г STP <sup>20</sup>Ne в обр. Guli85-151Mgt и  $3 \times 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/г STP <sup>20</sup>Ne в обр. GuliGH-9Dol (табл. 2). При этом для неона наблюдается та же тенденция, что и для гелия: в карбонатитах поздних стадий концентрации неона выше. На диаграмме <sup>20</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne–<sup>21</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne (рис. 3) данные для начальных ступеней дробления образцов Guli85-134Cal\_II, GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol (в которых вклад мантийного <sup>21</sup>Ne высокий) расположены близко к линии смешения между атмосферным компонентом и СКЛМ (Hopp et al., 2004; 2007; Buikin et al., 2005). С уве-

**Таблица 2.** Концентрации и изотопный состав гелия, неона и аргона в мономинеральных образцах из карбонатитов и косыита Гулинского массива (данные ступенчатого дробления)

Кумулятивное количество ударов	$^4\text{He}$ , $\times 10^{-8}$ см <sup>3</sup> /г STP	$^3\text{He}$ , $\times 10^{-13}$ см <sup>3</sup> /г STP	$^4\text{He}/^3\text{He}$	$^{22}\text{Ne}$ , $\times 10^{-12}$ см <sup>3</sup> /г STP	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{36}\text{Ar}$ , $\times 10^{-11}$ см <sup>3</sup> /г STP	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$
<b>Gul85-151Px (1.1001 г)</b>									
50	127	41	310740	5683	0.0311	0.0008	13	875	3
200	59	23	250013	9735	0.0458	0.0070	15	1331	5
1600	141	94	149420	4359	0.0314	0.0009	33	956	3
Сумма	327	159	205980	4422	0.0330	0.0002	61	1031	2
<b>Gul85-151Mgt (0.5000г) *</b>									
30	49	13	392146	17522	0.0341	0.0035	12	1061	18
120	29	7	421420	35499	0.0293	0.0070	8	1413	24
900	38	6	623792	56562	0.0284	0.0036	11	837	14
Сумма	116	25	455504	20478	0.0316	0.0008	31	1065	24
<b>Gul85-134Cal (0.6245 г)</b>									
50	38	13	298521	16366	0.0326	0.0008	56	1462	2
200	51	31	165401	20554	0.0356	0.0014	16	1716	5
500	45	23	195069	8659	0.0343	0.0016	13	1058	4
1400	118	77	154329	4975	0.0358	0.0014	33	583	2
2800	125	68	183503	6301	0.0348	0.0016	51	469	1
Сумма	378	212	178460	4614	0.0341	0.0003	169	983	2
<b>Gul85-134Cal_II (0.6058 г) *</b>									
30	27	8	322675	21205	0.0327	0.0006	55	1650	15
100	26	9	280412	11212	0.0380	0.0012	26	2775	24
350	60	22	274059	8659	0.0430	0.0017	13	3664	32
1800	51	13	384652	19388	0.0477	0.0063	6	2298	20
Сумма	165	53	310821	7077	0.0357	0.0003	101	2245	40
<b>Gul85-107Cal_II (0.5884 г) *</b>									
20	4.0	1	289172	44130	0.0313	0.0005	122	877	1
70	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	0.0331	0.0009	64	1056	1

Таблица 2. Окончание

Кумулятивное количество ударов	${}^4\text{He}$ , $\times 10^{-8}$ см <sup>3</sup> /г STP	${}^3\text{He}$ , $\times 10^{-13}$ см <sup>3</sup> /г STP	${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$	$\pm$	${}^{22}\text{Ne}$ , $\times 10^{-12}$ см <sup>3</sup> /г STP	${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	$\pm$	${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	$\pm$	${}^{36}\text{Ar}$ , $\times 10^{-11}$ см <sup>3</sup> /г STP	${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$	$\pm$	${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$
300	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	8	0.0328	0.0014	9.54	0.08	41	1083	1	n.a.
1200	0.5	n.a.	n.a.	n.a.	2	0.0384	0.0037	9.49	0.38	11	486	1	n.a.
Сумма	4.7	1	289172	44130	72	0.0322	0.0002	9.72	0.04	238	942	1	0.06
GulI85-100Cal (0.6361 г) *													
20	13	2	569738	58708	69	0.0397	0.0006	9.68	0.04	149	2225	14	0.04
70	15	3	502194	54484	39	0.0509	0.0009	9.67	0.04	95	3554	22	0.05
280	7	1	533789	92156	17	0.0659	0.0011	9.84	0.08	60	4900	30	0.03
1200	2	1	180299	28353	3	0.0698	0.0050	10.03	0.26	19	2973	18	0.04
Сумма	36	8	480834	31324	128	0.0472	0.0003	9.70	0.03	322	3157	33	0.04
GulI85-126Dol (1.3345 г) *													
70	1994	1718	116061	767	136	0.0300	0.0002	9.80	0.02	345	428	1	43.5
150	840	696	120831	1010	23	0.0312	0.0004	9.83	0.04	54	581	1	54.2
350	723	579	124920	1016	12	0.0334	0.0009	9.94	0.06	39	693	1	46.9
1000	430	320	134234	1187	4	0.0483	0.0017	9.82	0.13	11	830	2	73.7
2500	184	125	146760	1676	2	0.0922	0.0040	9.12	0.23	17	496	1	52.3
Сумма	4170	3437	121327	1548	179	0.0316	0.0001	9.80	0.02	467	480	1	48.5
GulIGH-9Dol (0.1892 г) *													
30	2600	1840	141292	1093	222	0.0294	0.0005	9.76	0.04	563	407	1	41
90	1465	1030	142196	1265	41	0.0308	0.0010	9.90	0.11	90	578	2	58
360	955	639	149514	1526	11	0.0346	0.0045	10.14	0.29	28	670	1	92
1200	279	153	182550	5123	4	0.0323	0.0066	10.51	0.89	13	499	1	104
Сумма	5299	3662	144703	3063	278	0.0299	0.0002	9.81	0.04	693	442	2	52

Примечание. Ошибка 1  $\sigma$ . п.а. — не анализировалось; образцы GulI 85-134 и GulI 85-107 были проанализированы на изотопный состав гелия, неона и аргона дважды, римская II в их названии означает повторное измерение. После названия образца в скобках указана навеска.

\* Данные по He и Ne для этих образцов взяты из (Буйкин и др., 2017).

**Таблица 3.** Концентрации и изотопный состав гелия, углерода, азота и аргона из мономинеральных образцов карбонатитов и косгвита Гулинского массива (данные ступенчатого дробления)

Кумулятивное количество ударов	<sup>4</sup> He, 10 <sup>-8</sup> см <sup>3</sup> /г STP	C, нг	N, нг	<sup>40</sup> Ar, 10 <sup>-8</sup> см <sup>3</sup> /г STP	δ <sup>15</sup> N, ‰ атм.	(±)	<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar	(±)	<sup>4</sup> He/ <sup>40</sup> Ar*
Guli85-151Px (2.9933 г)									
150	19	2	35	141	-4.0	0.4	879	2	0.7
500	34	9	23	107	-6.0	0.6	962	3	1.6
1050	23	5	5	22	-8.0	0.6	2206	6	4.5
2100	66	1	2	32	-6.4	0.7	1934	5	8.9
Сумма	142	16	65	301	-5.1	0.5	1115	3	2.4
Guli85-134Cal (1.9760 г)									
100	1251	3410	433	351	0.95	0.11	2442	39	4
300	1452	3069	365	324	-0.29	0.46	3930	62	5
600	1131	706	209	187	-0.21	0.19	4839	77	6
1100	682	201	63	60	1.20	0.37	5804	99	12
2100	1091	107	27	27	-0.08	0.20	4003	70	44
Сумма	5607	7494	1096	949	0.31	0.27	3680	69	6
Guli85-125Cal (2.0009 г)									
70	180	533	105*	84*	n.a.	n.a.	376	4	6
180	139	722	56	49	0.66	0.20	783	9	5
360	134	1513	27	25	3.57	0.22	1143	14	7
900	131	1327	8	11	3.69	1.00	1350	16	15
1600	87	558	3	3	n.a.	n.a.	2218	25	30
Сумма	671	4652	199	173	0.82	0.47	791	15	7
Guli85-119Dol (1.0490 г)									
250	368	36280	520	540	0.39	0.14	660	8	1
425	86	22928	128	114	0.26	0.15	654	8	1
700	55	34977	64	59	0.10	0.17	667	9	2
1500	50	61891	44	33	-0.63	0.15	616	8	3
Сумма	559	156076	756	746	0.28	0.15	657	8	1
Guli85-111Dol (1.5576 г)									
50	5.9	3363	552	308	0.9	0.4	330	2	0.2
120	4.5	5823	309	150	-1.3	0.3	321	3	0.4
300	6.5	15116	209	124	4.2	0.8	324	4	0.6
600	6.5	24757	114	62	0.8	0.3	342	4	0.8
1100	7.8	36179	49	34	-0.5	0.2	361	5	1.3
1800	8.3	44926	27	112	-1.1	0.2	346	3	2.2
Сумма	39	130164	1259	791	0.8	0.4	326	3	0.5
GuliGH-9Dol (1.8604 г)									
10	979	7219	152	124	-1.8	0.3	469	7	21
250	568	4928	80	56	-7.0	0.4	398	2	39
550	491	10642	66	44	-7.1	0.5	386	2	48
1050	165	3942**	30	65	-6.4	0.4	400	2	10
1800	68	28845	47	30	-14.4	0.9	322	2	28
2500	21	17231	100	43	-11.4	1.2	306	1	14
Сумма	2291	72807	475	361	-7.0	0.7	404	3	25
Guli85-126Dol (1.0450 г)									
140	1677	36328	150	134	-0.30	0.51	521	12	29
400	389	58779	26	21	0.45	0.20	743	17	31
900	176	70361	12	6	-0.05	0.22	755	18	50
1900	82	109681	12	3	-0.80	0.27	415	10	96
4000	44	179174	16	4	-3.21	0.20	285	7	(-)
Сумма	2368	454323	216	167	-0.44	0.28	549	13	31

Примечание. Ошибка 1 σ. н.а. – не анализировалось. После названия образца в скобках указана навеска.

\* Может быть скомпрометировано уткой в вакуумной системе; \*\* некоторая часть CO<sub>2</sub> была потеряна в ходе эксперимента.

Таблица 4. Изотопный состав углерода и кислорода в CO <sub>2</sub> , выделенном методом ступенчатого дробления из образцов карбонатов Гулинского массива							
Кумулятивное количество ударов	CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г	δ <sup>13</sup> C, ‰ VPDB	δ <sup>18</sup> O, ‰ VSMOW	Кумулятивное количество ударов	CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г	δ <sup>13</sup> C, ‰ VPDB	δ <sup>18</sup> O, ‰ VSMOW
Guli 85-134Cal/2.4284 г							
120	0.004	-10.7	30.1	50	0.011	-7.2	20.1
360	0.005	-14.2	19.0	150	0.015	-10.8	15.3
720	0.006	-14.2	14.3	325	0.026	-11.1	9.0
1100	0.007	-13.8	13.4	600	0.028	-11.3	5.5
1600	0.011	-13.9	1.6	1000	0.023	-12.4	3.4
Сумма/средневзвешенное	0.033	-13.6	12.4	1600	0.032	-12.0	5.1
Guli 85-125Cal/2.0491 г							
120	0.004	-15.0	10.4	2100	0.034	-11.0	4.3
420	0.007	-16.2	3.0	2500	0.028	-10.9	4.9
900	0.010	-13.0	4.3	3000	0.043	-11.8	7.8
1500	0.013	-13.7	-0.9	3250	0.038	-11.3	5.8
Сумма/средневзвешенное	0.033	-14.2	2.8	3750	0.038	-11.3	4.6
Guli GH-4Cal/1.8020 г							
250	0.009	-17.1	9.1	4000	0.034	-11.4	6.2
500	0.013	-16.6	3.0	4250	0.028	-11.6	4.7
750	0.010	-16.1	-0.4	4750	0.030	-11.6	2.8
1000	0.013	-15.1	0.7	5000	0.030	-11.8	2.8
1250	0.008	-16.6	-1.7	Сумма/средневзвешенное	0.438	-11.4	6.0
Сумма/средневзвешенное	0.053	-16.2	2.1	Guli 85-111DoI/0.8489 г			
Guli 85-107Cal/1.7431 г							
120	0.005	-9.7	22.8	70	0.012	-8.6	20.7
360	0.007	-15.7	7.0	150	0.019	-8.8	18.7
540	0.014	-13.2	6.7	300	0.034	-3.4	27.2
900	0.010	-15.9	0.0	600	0.040	-10.2	12.5
1400	0.016	-15.3	0.9	1100	0.047	-10.0	10.9
Сумма/средневзвешенное	0.052	-14.4	5.3	1800	0.047	-10.6	10.2
Guli 85-100Cal/0.7404 г							
50	0.016	-12.2	16.9	2300	0.032	-11.4	8.6
150	0.022	-14.5	8.4	2800	0.041	-10.4	9.9
350	0.016	-15.9	5.4	3300	0.041	-10.3	9.7
Сумма/средневзвешенное	0.016	-14.5	8.4	3800	0.041	-10.4	9.3
Сумма/средневзвешенное	0.016	-15.9	5.4	4400	0.037	-10.7	8.0
Сумма/средневзвешенное	0.016	-15.9	5.4	5000	0.041	-9.8	9.6
Сумма/средневзвешенное	0.016	-15.9	5.4	Сумма/средневзвешенное	0.431	-9.7	12.0

Таблица 4. Окончание

Кумулятивное количество ударов	CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г	δ <sup>13</sup> C, ‰ VPDB	δ <sup>18</sup> O, ‰ VSMOW	Кумулятивное количество ударов	CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г	δ <sup>13</sup> C, ‰ VPDB	δ <sup>18</sup> O, ‰ VSMOW
650	0.033	-14.5	3.1	Guli 85-111Cal/0.7150 г			
950	0.031	-14.9	2.7	200	0.018	-12.2	7.6
1250	0.032	-14.7	2.8	400	0.048	-10.3	7.8
1600	0.033	-15.1	5.4	600	0.050	-7.0	12.8
1900	0.034	-14.2	3.8	800	0.048	-10.0	6.1
2200	0.032	-14.7	7.2	1100	0.047	-10.6	5.1
2500	0.044	-14.1	4.6	1500	0.047	-12.3	3.8
2800	0.022	-15.1	3.0	2000	0.056	-11.0	5.1
3100	0.034	-13.5	3.2	2500	0.053	-11.0	5.3
3400	0.031	-15.0	6.0	3000	0.069	-10.2	5.6
3700	0.040	-14.1	4.3	3500	0.051	-11.4	4.4
Сумма/средневзвешенное	0.419	-14.4	5.0	4000	0.047	-11.2	4.5
Guli 85-126Dol/2.0476 г							
100	0.012	-8.1	18.3	4500	0.053	-10.5	5.0
200	0.013	-8.9	13.4	5000	0.046	-11.5	4.0
300	0.014	-9.1	9.1	Сумма/средневзвешенное	0.633	-10.6	5.8
400	0.012	-9.4	8.6	Guli 85-119Dol/2.2377 г			
850	0.012	-10.6	13.3	75	0.007	-8.4	23.1
1050	0.012	-10.0	9.8	150	0.008	-8.0	19.1
1250	0.011	-10.3	5.3	230	0.011	-9.0	16.3
1525	0.015	-9.0	8.2	310	0.010	-10.3	13.8
1800	0.013	-10.1	2.6	420	0.011	-10.8	12.8
2100	0.014	-9.1	5.2	570	0.012	-11.0	12.9
2400	0.013	-9.7	1.5	720	0.014	-10.8	10.6
2700	0.014	-9.4	2.7	870	0.013	-10.1	10.6
2950	0.015	-8.8	3.5	1020	0.010	-12.0	7.9
3150	0.016	-5.9	7.1	1250	0.009	-12.9	10.0
3300	0.014	-7.8	3.3	1500	0.013	-11.2	9.6
3450	0.014	-8.2	3.6	Сумма/средневзвешенное	0.117	-10.5	12.8
Сумма/средневзвешенное	0.216	-9.0	7.1				

Примечание. Погрешности для δ<sup>13</sup>C и δ<sup>18</sup>O составляют ±0.4 и ±0.9‰ соответственно (1σ). После названия образца в скобках указана навеска.

**Таблица 5.** Изотопный состав водорода в H<sub>2</sub>O, извлеченной из карбонатитов Гулинского массива методом ступенчатого дробления

Номер образца	Кумулятивное количество ударов	Содержание воды, см <sup>3</sup> /г	δD, ‰ VSMOW
Guli85-134Cal (ранняя фоскоритовая стадия)	120	0.03	-108
Guli85-100Cal (кальцитовый карбонатит второй фазы)	50	0.05	-134
Guli85-119Dol (карбонатит поздней стадии)	100	0.14	-135
	270		-147
	700		-143
	1200		-144
Guli85-111Dol (карбонатит поздней стадии)	70	0.12	-151

Примечание. Погрешность для δD составляет ±3.6‰ (1σ).

личением степени измельчения пробы наблюдается увеличение количества образовавшегося *in situ* <sup>21</sup>Ne, извлекаемого из кристаллической решетки минерала при большом количестве ударов. Этот эффект наблюдался ранее (см. обсуждение в Scarsi, 2000; Yokochi et al., 2005; Буйкин и др., 2018). В то же время количество выделяемого первичного неона в каждой последующей ступени уменьшается. Таким образом, значения отношения <sup>20</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne снижаются, тогда как <sup>21</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne увеличиваются в сторону обогащения нуклеогенным компонентом (рис. 3).

**Аргон.** Концентрация <sup>36</sup>Ar в образцах, изученных в Университете г. Хайдельберг, варьирует от  $3.1 \times 10^{-10}$  до  $6.9 \times 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/г STP (табл. 2). Карбонатиты поздней стадии содержат наибольшее количество аргона – в основном атмосферного – с отношением <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar в ступенях дробления, не превышающим 830, что полностью согласуется с данными, полученными в Открытом Университете (см. ниже и табл. 3). Кальциты, отобранные из раннего фоскорита (обр. Guli85-134Cal) и из карбонатита второй стадии (обр. Guli85-100Cal), характеризуются наиболее высокими отношениями <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar – до 3664 и 4900 соответственно (табл. 2).

### *N<sub>2</sub>, Ar и CO<sub>2</sub>*

Концентрация азота в образцах варьирует от 65 до 1260 ppb, независимо от стадии образования карбонатитов. Изотопный состав азота на удивление гомогенен в ранних и поздних карбонатитах: валовые значения δ<sup>15</sup>N в пределах аналитической ошибки одинаковы (табл. 3). Единственным исключением для карбонатитов является обр. GuliGH-9Dol, который показывает широкие вариации по δ<sup>15</sup>N в ступенях дробления (от -1.8 до -14.4‰). Образец пироксена из косьвита показал значения δ<sup>15</sup>N, типичные для MORB (от -4 до -8‰, при среднем значении -5.1‰) (табл. 3, рис. 4).

Концентрация аргона в образцах, изученных в Открытом Университете, варьирует от 1.7 до  $9.5 \times$

$10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г STP <sup>40</sup>Ar (табл. 3). Значения отношения <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar в ступенях дробления варьируют в широком диапазоне от ~296 (близких к атмосферному) до 5800. Отметим, что наиболее высокие значения характерны для кальцита из раннего фоскорита, обр. Guli85-134Cal, тогда как карбонатиты поздней стадии показывают величину <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar ниже 800 (табл. 3, рис. 4).

Концентрация углерода (в форме CO<sub>2</sub>) варьирует в пределах двух порядков величины: от 4652 ppb в обр. Guli85-125Cal до 454323 ppb в обр. Guli85-126Dol (табл. 3). Общая тенденция состоит в том, что от ранних к поздним карбонатитам концентрация CO<sub>2</sub> во флюидных включениях резко возрастает.

### *CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O*

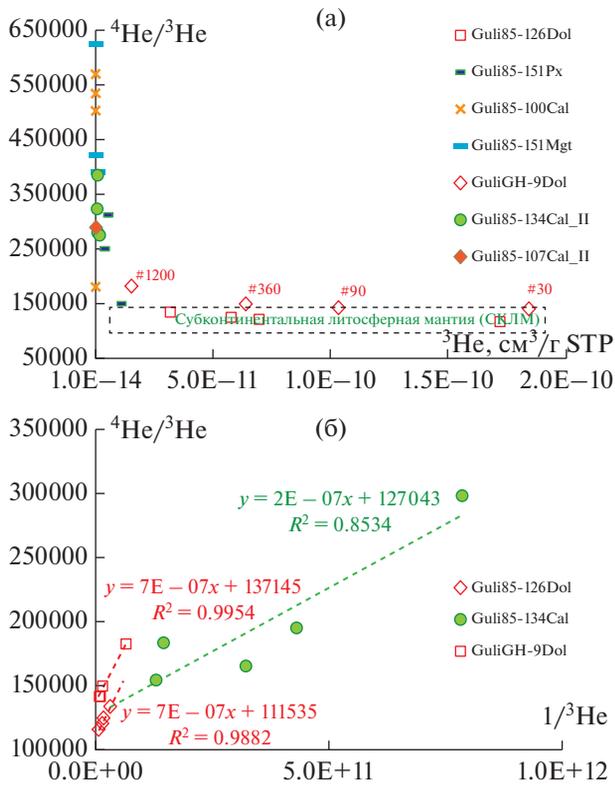
Концентрация CO<sub>2</sub> в образцах, изученных в ГЕОХИ РАН, варьирует между 0.03 и 0.63 см<sup>3</sup>/г. Значения δ<sup>13</sup>C в ступенях дробления варьируют от -5.9 до -16.2‰ VPDB. По сравнению с кальцитом раннего фоскорита концентрация CO<sub>2</sub> в поздних карбонатитах почти в 20 раз выше при более высоких величинах δ<sup>13</sup>C (табл. 4, рис. 5).

Содержание воды, как правило, увеличивается от ранних к поздним карбонатитам и варьирует между 0.03 и 0.14 см<sup>3</sup>/г (табл. 5). Валовые значения δD воды из образцов находятся в довольно широком диапазоне: от -108‰ VSMOW в кальците из раннего фоскорита (обр. Guli85-134Cal) до -151‰ VSMOW в поздних карбонатитах (табл. 5).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

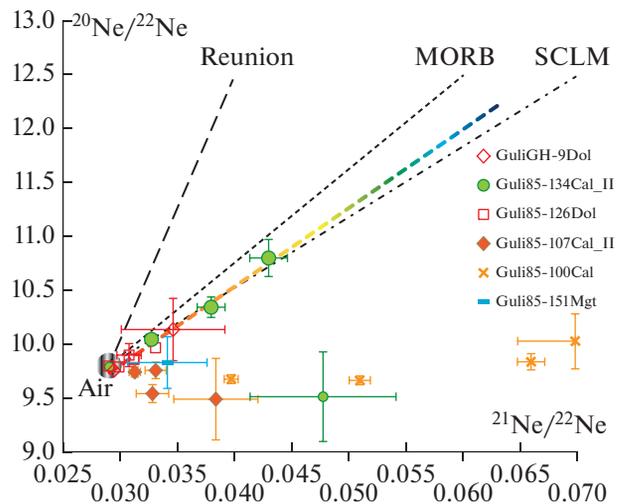
### *He-Ne систематика и первичный источник флюидов в карбонатитах*

Как следует из табл. 2 и рис. 2, 3, изотопный состав He и Ne указывает на субконтинентальную литосферную мантию в качестве основного источника флюидов для карбонатитов Гулинского массива.



**Рис. 2.** Вариации отношения  $^4\text{He}/^3\text{He}$  в зависимости от концентрации  $^3\text{He}$  в ступенях дробления образцов Гулинского массива (а) и диаграмма в координатах  $^4\text{He}/^3\text{He}-1/^3\text{He}$  (б) (модифицировано по (Буйкин и др., 2017)). Данные образцов GuliGH-9Dol, Guli85-134Cal и Guli85-126Dol ложатся вдоль корреляционных линий, пересекающих ось ординат в значениях 137145, 127043 и 111535, указывая на захваченный гелий с отношениями  $^4\text{He}/^3\text{He}$ , типичными для СКЛМ. Для обр. GuliGH-9Dol показано кумулятивное количество ударов в каждой ступени дробления (обозначено #) на рис. (а), чтобы продемонстрировать изменение отношений  $^4\text{He}/^3\text{He}$  с увеличением степени измельчения образца.

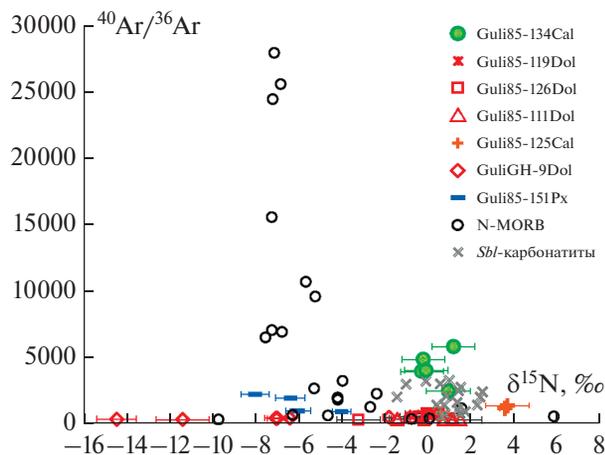
Данные на рис. 6 показывают корреляцию между отношениями первичного и радиогенного Ne к Ne в образцах Гулинского массива, что указывает на сильное элементное фракционирование (вероятно, из-за потери Ne) в карбонатах ранних стадий. Например, экспериментальные точки для ступеней дробления раннего кальцита, обр. Guli85-134Cal, из фоскорита образуют корреляцию, которая проходит через точку солнечного отношения  $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$  (Heber et al., 2009) и отношения радиогенных  $^4\text{He}/^{21}\text{Ne}$ , генерируемых в мантии (Ozima, Podosek, 2002). Отметим, что экспериментальные точки для большинства образцов на рис. 6 следуют тому же тренду. Подобная тенденция наблюдалась ранее для кольских карбонатов (Tolstikhin et al., 2002) и была объяснена преимущественной постмагматической потерей гелия за счет диффузии. Однако это объясняет только



**Рис. 3.** Трехизотопная диаграмма неона по данным ступенчатого дробления образцов Гулинского массива (переработана по (Буйкин и др., 2017)). Показаны линии смешения с воздушным компонентом (Air) для MORB (Moreira et al., 1998), СКЛМ (Hopp et al., 2004; Buikin et al., 2005) и плюма Reunion (Trieloff et al., 2002). Для самых первых ступеней дробления (в которых вклад мантийного  $^{21}\text{Ne}$  достаточно высок) данные для образцов Guli85-134Cal\_II, GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol (увеличенные символы) ложатся вдоль линии, близкой к линии смешения СКЛМ.

те экспериментальные данные, которые располагаются ниже точки, соответствующей соотношению скоростей образования  $^4\text{He}$  и  $^{21}\text{Ne}$  и солнечному отношению  $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ . Исключение составляют образцы (Guli85-126Dol и GuliGH-9Dol) карбонатов поздней стадии, в которых He/Ne соотношения образуют корреляционный тренд, явно выходящий за пределы значений, характерных для солнечного компонента и состава, соответствующего скоростям генерации радиогенных изотопов в мантии.

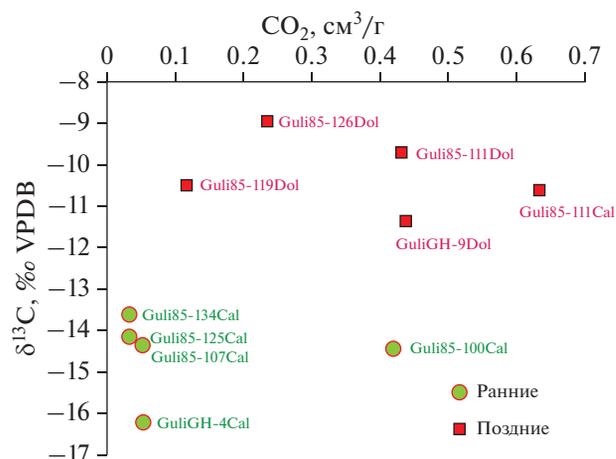
На диаграмме  $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}-^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  (рис. 7) данные, полученные для поздних карбонатов и кальцита ранней фоскоритовой стадии, образуют два разных тренда: один направлен к Ne-B (кальцит из фоскорита, обр. Guli85-134Cal\_II), а другой – к составу с высоким отношением  $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$  и крайне низким  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  (образцы Guli85-126Dol и GuliGH-9Dol). На первый взгляд, это может означать, что для карбонатов ранней и поздней стадий были характерны разные мантийные составы. Вторым объяснением может служить существенное элементное фракционирование во время магматической эволюции карбонатитовых расплавов. Единственными найденными нами литературными данными о растворимости благородных газов в карбонатитовых расплавах являются данные, опубликованные в работе (Burnard et al., 2010). Несмотря на значительные неопределенности, обусловленные экстраполяцией изме-



**Рис. 4.** Вариации отношений  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  и значения  $\delta^{15}\text{N}$  в ступенях дробления карбонатов и косьвита Гулинского массива (модифицировано по (Буйкин и др., 2016a)).

Для сравнения также представлены данные для закалочных стекол N-MORB (Буйкин и др., 2013) и карбонатов массива Себлявр (Кольский полуостров, Буйкин и др., 2014). Очевидно, что величины  $\delta^{15}\text{N}$  в карбонатах Гулинского и Себляврского комплексов неотличимы друг от друга (единственное исключение – обр. GuliGH-9Dol).

ренных значений растворимости на мантийные условия, авторы пришли к выводу, что относительные растворимости He и Ar в силикатных и карбонатных расплавах аналогичны. В случае схожего поведения He и Ne в карбонатных и силикатных расплавах, вероятный сценарий может включать постепенное увеличение отношения He/Ne в остаточных расплавах и, как следствие, во флюидных включениях более поздних генераций. Этот сценарий подтверждается повышенными значениями отношения  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  в образцах GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol (табл. 2) и увеличением как первичных, так и радиогенных отношений He к Ne, вызванных фракционированием в карбонатах поздних стадий (рис. 6). Такое же объяснение поведения отношения He/Ne во время магматической эволюции было предложено для карбонатов комплекса Санг Вэлли (Sung Valley, Индия), где наблюдался вклад источников с составами MORB и литосферной мантии (Basu, Murty, 2006). Между тем Е. Бакстер (Baxter, 2010) показал, что константы диффузии благородных газов, например в кальците, намного выше, чем в силикатах, в результате чего в пироксенах содержание мантийного гелия на 2–3 порядка больше, чем в кальцитах. Более того, Д. Черняк с соавторами (Cherniak et al., 2015) показали, что диффузия гелия из кальцита происходит быстрее, чем из доломита. Таким образом, еще одно возможное объяснение связано с различием коэффициентов диффузии гелия в кальците и доломите. Поскольку карбонаты поздней стадии в основном состоят из доломита, магматический

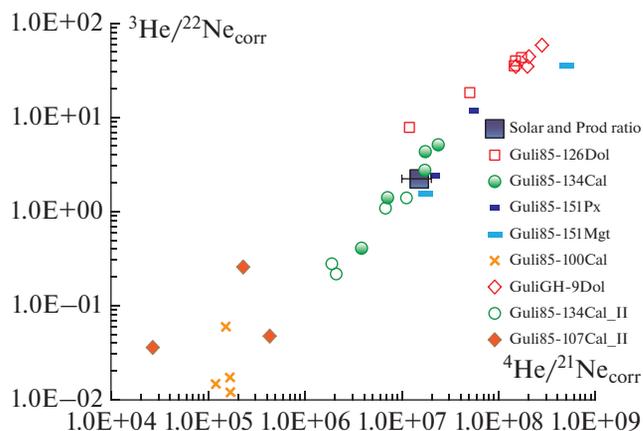


**Рис. 5.** Вариации изотопного состава углерода в зависимости от концентрации диоксида углерода (валовые значения) в карбонатах Гулинского массива. Породы более ранних этапов образования, как правило, содержат более низкие количества  $\text{CO}_2$  с более легким изотопным составом углерода.

и образованный *in situ* радиогенный гелий может лучше сохраняться.

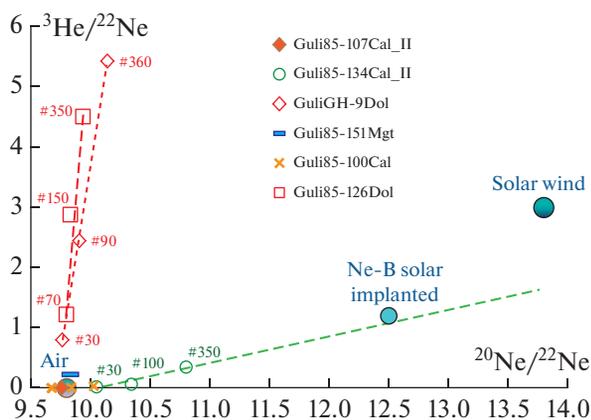
#### *Ne-Ar систематика: эволюция от мантийного к атмосферному составу*

Как было отмечено выше, карбонаты ранней и поздней стадий различаются по изотопному составу аргона: образцы ранней стадии характеризуются высокими значениями  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  (до 4900–5800 в отдельных ступенях дробления), то-



**Рис. 6.** Отношения первичного и радиогенного гелия к неону в образцах Гулинского массива (модифицировано по (Буйкин и др., 2017)).

Неон скорректирован на атмосферный компонент. Большой залитый квадрат – реперное значение (Solar and Prod. ratio), отвечающее солнечному отношению  $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$  и отношению радиогенного  $^4\text{He}$  к нуклеонному  $^{21}\text{Ne}$ , генерируемых в мантии.



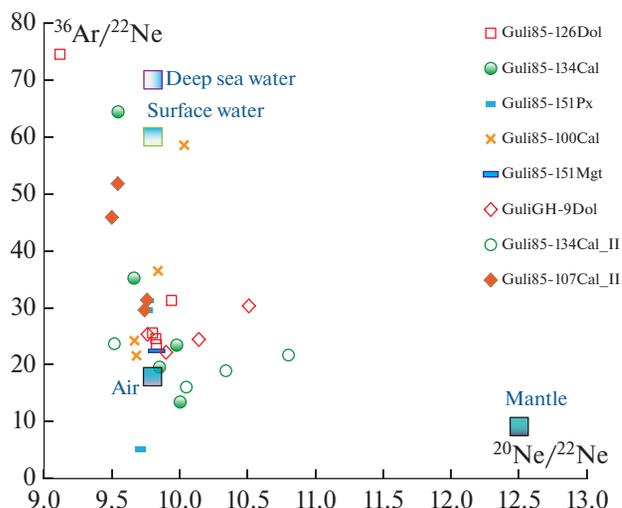
**Рис. 7.** Диаграмма  $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ – $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  для образцов Гулинского массива (модифицировано по (Буйкин и др., 2017)).

Точки составов солнечного ветра (Solar Wind), имплантированного солнечного ветра (Ne-B solar implanted) и воздуха (Air) также указаны. В то время как ступени дробления кальцита из раннего фоскорита, обр. Guli85-134Cal\_II, показывают типичное смешение мантия–атмосфера, два образца (GuliGH-9Dol и Guli85-126Dol) поздних карбонатитов указывают на смешение между атмосферным и элементно-фракционированным по отношению He/Ne компонентом.

гда как карбонатиты поздней стадии имеют существенно больший вклад атмосферного аргона, в результате чего величина  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  при их дроблении не превышает 830 (табл. 2, 3). Это указывает либо на преобладание в поздних флюидах атмосферных газов, либо на значительный вклад этих газов в карбонатиты поздней стадии. Последнее может быть обусловлено вторичными постмагматическими гидротермальными или метасоматическими процессами. Учитывая, что все изученные образцы достаточно свежие и не подвергались выветриванию, предпочтительным объяснением представляется взаимодействие благородных газов атмосферного типа с источником магматического флюида при формировании карбонатитов поздней стадии.

Изотопный состав неона также указывает на существенный вклад атмосферных газов в поздние флюиды: средние значения отношения  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  в карбонатитах поздней стадии неотличимы от атмосферного значения (9.8) в пределах погрешности измерения (табл. 2).

На рис. 8 показаны вариации отношений  $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$  и  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ . Большинство данных находится в пределах между составами атмосферного воздуха и насыщенных воздушным компонентом поверхностных или глубинных вод (Ozima, Podosek, 2002), что снова указывает на значительный вклад газов атмосферного типа. Лишь в двух образцах (GuliGH-9Dol и Guli85-134Cal) наблюдается тренд от почти нефракционированного воздуха в направлении мантийного конечного члена с повышенными (в 4–6 раз) за счет фракциониро-



**Рис. 8.** Ne-Ar изотопная систематика образцов Гулинского массива.

Также указаны составы мантийного (Mantle) и воздушного (Air) компонентов и составы газов, растворенных в приповерхностных (Surface Water) и глубинных морских (Deep Sea Water) водах.

вания отношениями  $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$ . В качестве альтернативы все данные можно объяснить смешением трех компонентов: мантийного, газов атмосферы и газов, растворенных в поверхностных или глубинных водах.

Для одного обр. Guli85-134Cal\_II (из ранних фоскоритов) зависимость отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  от  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  (рис. 9) соответствует гиперболическому тренду, который позволяет оценить значение отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в мантийном источнике, предполагая, что этот тренд представляют собой смесь атмосферного и мантийного компонентов. Более подробное описание этого подхода можно найти в (Hopp et al., 2007). Здесь мы предполагаем, что значения отношения  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  в мантии и атмосфере составляют 12.5 и 9.8 соответственно, а  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в атмосфере – 298.56 (Lee et al., 2006). Расчет производился по алгоритму Levenberg–Marquardt, встроенному в программный пакет Origin 9. Полученное расчетное мантийное отношение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  составило  $5247 \pm 42$  при параметре кривизны гиперболы  $r = 3.78 \pm 0.06$  (со значением  $\chi^2 = 0.22$ ). Расчет с недавно предложенным пересмотренным значением  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  в мантии, равным 12.7 (Moreira, Charnoz, 2016; Péron et al., 2017), дает немного более высокое отношение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в мантии, равное  $5339 \pm 44$ , при  $r = 3.98 \pm 0.07$ . Использование еще более высоких значений мантийного отношения  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  (например, 13.0, Yokochi, Marty, 2004) приводит к дальнейшему увеличению рассчитанных мантийных отношений  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  (в данном случае до  $5460 \pm 47$ ,  $r = 4.29 \pm 0.07$ ), однако во всех случаях расчетные величины  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  практически не отличаются в

пределах указанных погрешностей расчета. Значение  $r$  должно быть эквивалентно соотношению  $(^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne})_{\text{мантия}} / (^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne})_{\text{атм.}}$  и его можно сравнить с наблюдаемыми отношениями  $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$  в образцах, которые следуют тренду с положительным наклоном, начиная от значения  $\sim 14$  (т.е. ниже атмосферного;  $(^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne})_{\text{атм.}} = 18.7$ , Ozima, Rodosek, 2002) к более высокому ( $\sim 38$ ), чем в мантии, отношению  $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne}$  (рис. 8). Очевидно, что из диаграммы, приведенной на рис. 8, мы получаем  $r \sim 2.8$ . Предполагая для наших расчетов  $r$  фиксированным, мы приходим к значительно более высокому значению отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в мантии, равному  $6095 \pm 40$  ( $\chi^2 = 1.39$ ) при  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.5$ . Поскольку оценки элементных отношений могут иметь большую систематическую погрешность, чем определения отношений изотопов, мы больше всего полагаемся на расчеты, учитывающие переменное значение  $r$ , но в пределах неопределенности экспериментальных данных более высокие мантийные отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  допустимы. Следовательно, мантийное значение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , полученное для обр. Guli85-134Cal II, вероятно, находится в диапазоне от 5250 до 6100 (при мантийном отношении  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 12.5$ ). Меньшее из этих значений нам представляется наиболее вероятным.

Полученное изотопное отношение аргона ниже оценки для мантийного источника Лоихи (Гавайи), равной  $8000 \pm 1000$  (Trieloff et al., 2000), и аналогично оценке кольского мантийного плюма, составляющей приблизительно  $5000 \pm 1000$  (Marty et al., 1998). Это может свидетельствовать о вкладе плюмового или атмосферного аргона в мантийный источник карбонатитов массива Гули. Учитывая, что изотопный состав гелия и неона в наших образцах однозначно указывает на субконтинентальную литосферную мантию как на источник флюида в гулинских карбонатитах, наиболее вероятным механизмом представляется попадание атмосферного аргона в мантийный источник, например, при субдукции. Это предположение подтверждается данными, представленными на диаграмме  $^{36}\text{Ar}/^{22}\text{Ne} - ^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  (рис. 8), где экспериментальные точки лежат в треугольнике между составами мантии, атмосферы и поверхностных или глубинных вод. К аналогичному выводу пришли Й. Хопп с соавторами (Hopp et al., 2007) при изучении ультраосновных ксенолитов из СКЛМ Красного моря, которые также наблюдали гиперболические корреляции с  $r > 1$ . Данные по изотопному составу водорода во флюидных включениях в карбонатитах массива Гули (рис. 10) также подтверждают сценарий попадания благородных газов атмосферного типа в мантийный источник.

#### Источники $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$

Валовые значения  $\delta^{13}\text{C}$  в исследованных образцах находятся в пределах от  $-9.0$  до  $-11.4\%$

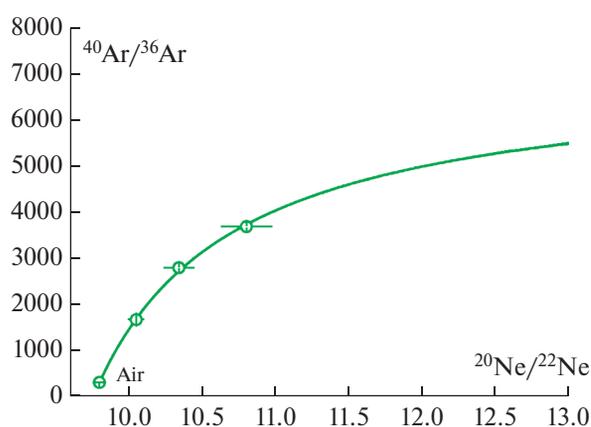
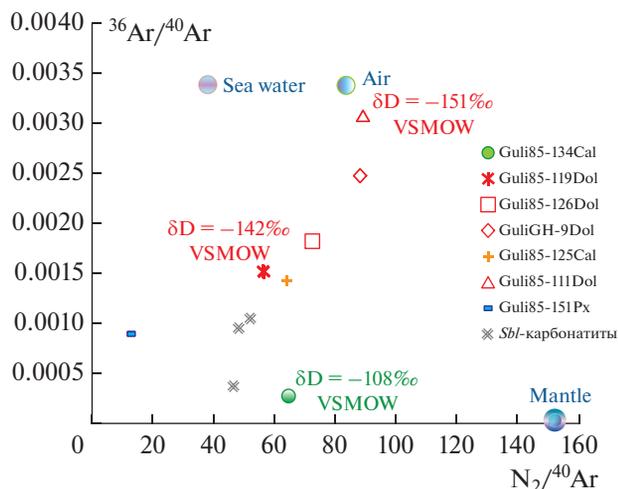


Рис. 9. Диаграмма в координатах  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - ^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ .

Лишь для одного образца (Guli85-134Cal II) точки данных ступенчатого дробления показывают хорошую корреляцию, позволяющую оценить отношение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в мантийном конечном члене (см. обсуждение в тексте).

VPDB в поздних и от  $-13.6$  до  $-16.2\%$  VPDB в ранних карбонатитах. Эти значения на несколько промилле ниже величин, полученных нами (Буйкин и др., 2013) и другими исследователями (Javoy, Peieau, 1991; Cartigny et al., 2001; Pineau et al., 2004 и др.) для  $\text{CO}_2$  из флюидных включений в закалочных стеклах MORB (от  $-3$  до  $-5\%$ ), и могут быть объяснены длительным низкотемпературным изотопным обменом между углеродом  $\text{CO}_2$  во включениях и решеткой карбонатных минералов. Согласно работе (Bottinga, 1968), изотопный обмен в системе кальцит- $\text{CO}_2$  при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  “облегчает” изотопный состав углерода в  $\text{CO}_2$  по сравнению с кальцитом на  $5-7\%$ . Изотопный состав углерода кальцитовых карбонатитов в глобальном масштабе колеблется в довольно узких пределах: например, в карбонатитах Маймеча-Котуйской провинции  $\delta^{13}\text{C}$  варьирует от  $-5.8$  до  $-6.9\%$  (Покровский, 2000). Однако как доломитовые карбонатиты, так и поздние кальцитовые карбонатиты Гулинского массива могут содержать гораздо более тяжелый углерод с  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-3$  до  $-4\%$  VPDB (наши новые данные, в табл. 4 не показаны). Вариации изотопного состава углерода в ступенях дробления можно объяснить неполным изотопным обменом при низких температурах и/или вкладом флюидов разного генезиса (прояснение этого вопроса требует дополнительных исследований и остается за рамками данной публикации). В этом смысле наблюдается сходство с изотопным составом углерода  $\text{CO}_2$ , выделенного из карбонатитов Себьявского ультраосновного комплекса Кольского полуострова (Буйкин и др., 2014а).

Наблюдаемое 20-кратное увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  от карбонатитов ранней стадии к поздней и одновременное повышение значений



**Рис. 10.** Вариации изотопного состава аргона в зависимости от отношения  $N_2/^{40}Ar$  (валовые значения) во флюидных включениях в мономинеральных образцах, отобранных из карбонатитов разных фаз формирования Гулинского массива (модифицировано по (Буйкин и др., 2016)). Значения  $\delta D$ , полученные для трех образцов (показаны на рисунке), коррелируют с отношениями  $^{40}Ar/^{36}Ar$  и существенно отличаются для раннего фоскорита и поздних карбонатитов, и свидетельствуют о возможном попадании высокотемпературных палеометеорных вод во флюидный источник карбонатитов поздних стадий образования. Для сравнения также показаны данные дробления (валовые значения) карбонатитов массива Себлявр (Буйкин и др., 2014) и реперные значения для воздуха (Air), насыщенной воздушными газами воды (ASW) и мантии (Mantle).

$\delta^{13}C$  в карбонатитах поздней стадии (табл. 4, рис. 5) на первый взгляд может быть вызвано фракционированием во время дегазации расплава, когда хорошо растворимый углерод накапливается в карбонатном расплаве, а первые порции  $CO_2$ , выделенные из этого расплава, обогащены легким изотопом углерода  $^{12}C$ . Таким образом, в ходе дегазации расплав обогащается тяжелым изотопом углерода, так же как и последние порции выделенного из него диоксида углерода. В случае, когда дегазация является единственным (или основным) процессом, влияющим на изменение этих параметров, должна быть положительная корреляция между  $\delta^{13}C$  и содержанием газа во флюидных включениях, однако в наших образцах этого не наблюдается (рис. 5).

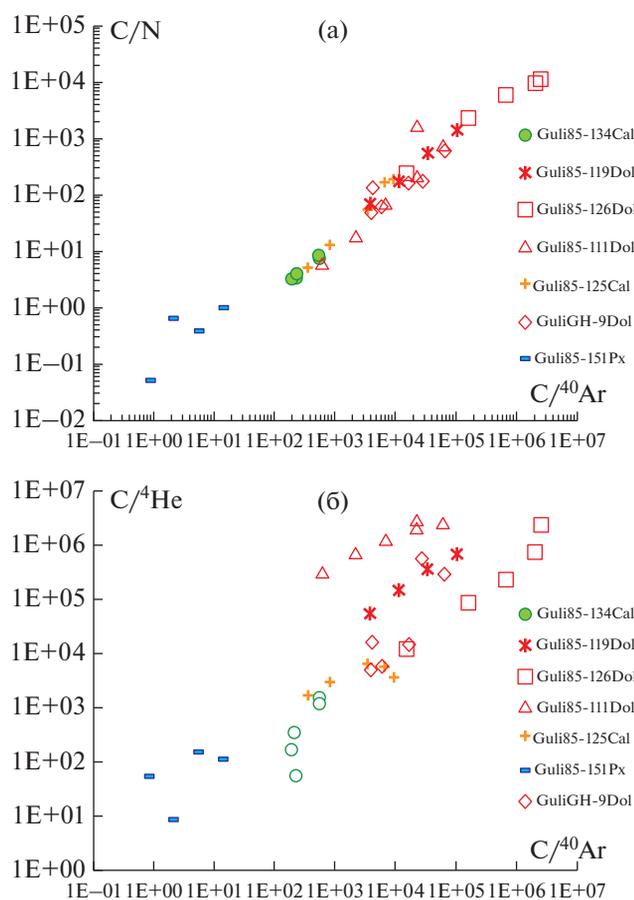
В отличие от  $CO_2$ , концентрации азота и аргона во включениях возрастают в обратной последовательности — от образцов поздней стадии к образцам ранней стадии. Как следствие, значения отношений  $C/N$  и  $C/^{40}Ar$  резко возрастают на много порядков от ранних к поздним карбонатитам (рис. 11а). Аналогичные изменения наблюдаются и для соотношения  $C/^{4}He$  (рис. 11б). Поскольку растворимость  $He$  в мантийных расплавах отли-

чается от растворимости  $Ar$  и  $N_2$  и близка к растворимости  $CO_2$ , одновременное увеличение концентрации  $CO_2$  ко всем этим газам не может быть объяснено фракционированием, зависящим от степени дегазации расплава. В связи с этим мы не можем исключить, что флюид, обогащенный  $CO_2$  с изотопно-тяжелым углеродом, мог быть добавлен в источник на поздних стадиях карбонатитообразования. Отметим еще раз, что в матрице минералов поздних карбонатитов наблюдается более изотопно-тяжелый углерод ( $-3...-4\%$  VPDB), в сравнении с матрицей кальцита из раннего фоскорита ( $-6\%$  VPDB).

Это предположение подтверждается вариациями концентраций углерода и азота по мере дробления (рис. 12): с увеличением концентрации  $CO_2$  в ступенях дробления кальцита из раннего фоскорита увеличивается концентрация  $N_2$  (а также и содержание аргона), как это наблюдалось, например, в закалочных стеклах MORB (Marty, Zimmermann, 1999; Буйкин и др., 2013). Для образцов поздних карбонатитов характерна противоположная тенденция, а это указывает на то, что аргон и азот в основном сконцентрированы в крупных включениях, а  $CO_2$  — в более мелких (рис. 12). Таким образом, наблюдается значительное изменение соотношения компонентов во флюидных включениях, о чем говорилось выше (рис. 11).

Древние осадочные карбонаты могут представлять собой дополнительный источник  $CO_2$  с изотопно-тяжелым углеродом и атмосферным аргоном (Егоров, 1991). Вероятный механизм предполагает проникновение палеометеорных вод, контактировавших с осадочными карбонатами, во флюидный источник поздних карбонатитов.

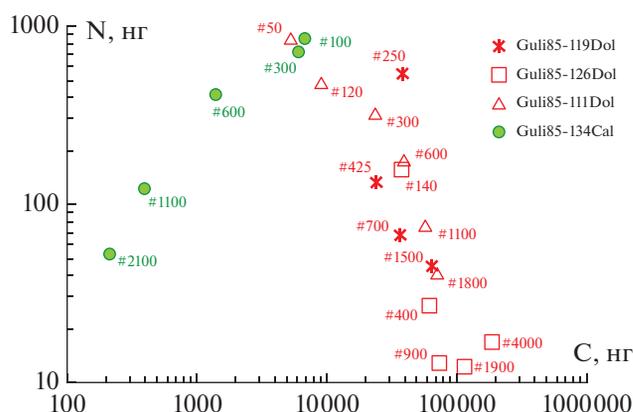
Кроме того, как было показано выше, отношения  $^{40}Ar/^{36}Ar$  и  $^{20}Ne/^{22}Ne$  снижаются от ранних к поздним карбонатитам и в последних приближаются к атмосферным значениям (рис. 3, 4, 10 и табл. 2), что указывает на возрастание роли взаимодействия между газами магматической системы и атмосферными летучими. Вероятным источником атмосферного компонента могут быть палеометеорные воды, циркуляция которых, безусловно, должна быть активирована внедрением горячего плутона. Изотопный состав водорода в  $H_2O$  из включений в кальците ранней фоскоритовой стадии ( $\delta D = -108\%$  VSMOW, обр. Guli85-134Cal) показывает обогащение дейтерием по сравнению с карбонатитами более поздней стадии ( $\delta D = -151\%$  VSMOW) (рис. 10, табл. 5). Это может указывать на возрастание вклада палеометеорных вод (Покровский, 2000) в баланс флюидной фазы по мере эволюции от ранних карбонатитов к поздним. Значительно более высокое значение  $\delta D$  в обр. Guli85-134Cal может указывать на существенно меньшее участие палеометеорных вод в источнике флюида на более ранних стадиях формирования карбонатных фаз в Гулинском массиве, что хорошо согласуется с изотопным составом  $Ar$  и  $Ne$ .



**Рис. 11.** Ковариации отношений  $C/^{40}\text{Ar}$  и  $C/\text{N}_2$  (а) и  $C/{}^4\text{He}$  и  $C/^{40}\text{Ar}$  (б) в ступенях дробления мономинеральных образцов из карбонатов Гулинского массива.

### $\text{N}_2$ -Ar систематика

Существенно различаясь по отношению  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , ранние и поздние карбонаты имеют удивительно однородный изотопный состав азота: средние значения  $\delta^{15}\text{N}$  в них совпадают ( $-0.44 \pm 0.28$  и  $0.31 \pm 0.27$ ; табл. 3) в пределах погрешности анализа. Эти значения отличаются от наблюдаемых в источнике MORB ( $\sim -5 \pm 2\%$ ; Cartigny, Marty, 2013) и предполагаемого компонента азота в мантии OIB с  $\delta^{15}\text{N} \sim -25\%$  (Mohapatra et al., 2009). В целом они близки к диапазону вариаций  $\delta^{15}\text{N}$ , наблюдаемых в кольских карбонатах и связанных с ними ультраосновных породах (Dauphas, Marty, 1999, Буйкин и др., 2014а). Единственным исключением является обр. GuliGH-9Dol, который показывает существенные вариации  $\delta^{15}\text{N}$  при ступенчатом дроблении (табл. 3; рис. 4). Однако с ростом отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  изотопный состав азота в этом образце становится близким к средним значениям для других карбонатов, изученных в настоящей работе (рис. 4).



**Рис. 12.** Вариации концентраций углерода и азота в ступенях дробления (модифицировано по (Буйкин и др., 2016)).

Образец кальцита из раннего фоскорита (Guli85-134Cal) показывает положительную корреляцию между концентрациями азота и углерода, тогда как для образцов самых поздних стадий формирования эта корреляция отрицательная. Кумулятивное количество ударов (#) для каждой ступени дробления также указано.

Образец пироксена из косьвита показал значения  $\delta^{15}\text{N}$  (рис. 4), типичные для мантийного источника MORB (Cartigny, Marty, 2013) и близкие к составу исходной мантии Земли —  $-6.8 \pm 0.9\%$  (Mallik et al., 2018). Наряду с повышенными соотношениями  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , это может указывать на присутствие чисто мантийного азота в магматических флюидах докарбонатитовых стадий. Наши предварительные результаты, полученные для ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород Гулинского массива, подтверждают данное предположение (Буйкин и др., 2020).

Валовые значения для образцов на диаграмме  $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}-\text{N}_2/^{40}\text{Ar}$  (рис. 10) образуют тренд, свидетельствующий о смешении атмосферного компонента и компонента с фракционированными  $\text{N}/\text{Ar}$  и высокими (мантийными)  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  отношениями. Такое поведение этих газов также отмечалось для карбонатитов массива Себлявр (Кольский полуостров) (Буйкин и др., 2014а) и метасоматизированного гранатового лерцолита из Оазиса Джетти (Восточная Антарктида; Буйкин и др., 2014б) и было объяснено различной растворимостью азота и аргона в воде. В целом изотопный состав азота в карбонатах Гулинского комплекса, так же как и в массиве Себлявр, предполагает участие палеометеорных вод.

### ВЫВОДЫ

На основании данных по He и Ne, полученных методом ступенчатого дробления, можно заключить, что первичным источником флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива была субконтинентальная литосферная мантия. благородных га-

зов плюмового типа в исследованных образцах не обнаружено. Единственным свидетельством их присутствия может быть значение отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , полученное для мантии массива Гули и составляющее  $\sim 5400$ , что аналогично значению для Кольского плюма ( $5000 \pm 1000$ ; Marty et al., 1998). Однако мы считаем, что более правдоподобным объяснением столь низкой величины  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в мантийном источнике с He и Ne, характерными для СКЛМ, является попадание атмосферного аргона в мантийный источник (например, при субдукции). Это предположение подтверждается Ar-Ne систематикой карбонатитов Гулинского массива. Процесс, повлиявший на формирование изотопных меток благородных газов непосредственно в мантийном источнике карбонатитов и приведший к расхождению гелий-неоновой и аргоновой систематик в этом источнике, также должен был привести и тяжелый органический азот, наблюдаемый во всех образцах карбонатитов.

Близкие к атмосферным отношения  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  и  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в карбонатитах поздней стадии указывают на существенный вклад флюида с благородными газами атмосферного типа, увеличивающийся по мере эволюции карбонатитовых расплавов. Согласно данным по изотопному составу аргона и водорода, наиболее вероятным процессом поступления вещества с атмосферными изотопными характеристиками в источник карбонатитов поздней стадии могли быть нагретые палеогеотермальные воды. На ранних стадиях формирования пород Гулинского массива преобладал мантийный компонент. Наши данные подтверждают предположение о важной роли гидротермальных процессов на поздних стадиях образования карбонатитов (например, Егоров, 1991).

Отсутствие четких доказательств присутствия плюмового компонента может указывать на то, что карбонатиты Гулинского массива образовались на затухающей стадии плюмового магматизма при значительном вкладе субконтинентальной литосферной мантии. Дальнейшие усилия по поиску возможного вклада плюмового источника должны быть сосредоточены на изучении благородных газов в породах более ранних этапов формирования массива.

*Благодарности.* Авторы выражают благодарность И.Т. Расс, В.Б. Полякову и анонимному рецензенту, а также научному редактору Е.О. Дубининой за ценные замечания, приведшие к существенному улучшению статьи.

*Источники финансирования.* Работа по обобщению материала и подготовке статьи выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России № 075-15-2020-802; аналитические данные по благородным газам были получены при поддержке Klaus Tschira Stiftung gGmbH; данные по азот-аргоновой изотопной систематике получены при поддержке гранта РФФИ № 19-05-00681; аналитические дан-

ные по воде и диоксиду углерода получены за счет бюджетной программы ГЕОХИ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Гриненко В.А. и др. Изотопные и элементные отношения С, N, Ne, Ar во флюидных включениях в закалочных стеклах MORB по данным ступенчатого дробления // Геохимия. 2013. № 4. С. 378–384.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н. Состав и источники летучих и благородных газов во флюидных включениях в пироксенитах и карбонатитах Себьявского массива, Кольский полуостров // Петрология. 2014а. Т. 22. № 5. С. 546–560.
- Буйкин А.И., Соловова И.П., Верховский А.Б. и др. RVТ-параметры флюидных включений и изотопный состав С, O, N, Ar в ксенолите гранатового лерцолита из района Оазиса Джетти, Восточная Антарктида // Геохимия. 2014б. № 10. С. 867–884.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Когарко Л.Н. и др. Эволюция флюидной фазы при формировании карбонатитов Гулинского массива по изотопным данным (С, N, Ar) // Докл. АН. 2016а. Т. 466. № 4. С. 459–461.
- Буйкин А.И., Кузнецова О.В., Севастьянов В.С., Невинный Ю.А. Способ ввода микроколичеств воды из флюидных включений в масс-спектрометр для измерения изотопного состава водорода и кислорода // Геохимия. 2016б. № 2. С. 220–223.
- Буйкин А.И., Когарко Л.Н., Хонн Й., Трилофф М. Данные по изотопному составу легких благородных газов в карбонатитах Гулинского массива выявляют субконтинентальную литосферную мантию, как первичный источник флюидов // Геохимия. 2017. № 5. С. 445–452.
- Буйкин А.И., Камалева А.И., Сорохтина Н.В. К вопросу об эффективности разделения захваченных и образованных *in situ* компонентов благородных газов при дроблении образцов в вакууме // Геохимия. 2018. № 6. С. 586–593.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Асавин А.М., Когарко Л.Н. Изотопный состав Ar и N и элементные отношения Ar, N, Ne, C во флюидных включениях в ультраосновных породах Гулинского массива (Полярная Сибирь) // Геохимия. 2020. № 11. С. 1199–1207.
- Васильев Ю.Р., Гора М.П., Кузьмин Д.В. Петрология фойдитового и меймечитового вулканизма Маймеча-Котуйской провинции (Полярная Сибирь) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 6. С. 817–833.
- Верховский А.Б. Происхождение изотопно-легкого азота в метеоритах // Геохимия. 2017. № 11. С. 969–983.
- Егоров Л.С. Йолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, 1991. 260 с.
- Малич К.Н., Когарко Л.Н., Баданина И.Ю., Белоусова Е.А. Hf-Nd изотопная систематика карбонатитов Гулинского массива (Маймеча-Котуйская провинция, Россия) // Докл. АН. 2018. Т. 480. № 3. С. 322–326.
- Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. М.: Наука, 2000. 228 с.
- Allegre C.J., Moreira M., Staudacher T.  $^4\text{He}/^3\text{He}$  dispersion and mantle convection // Geophys. Res. Lett. 1995. V. 22. P. 2325–2328.
- Basu S., Murty S.V.S. Noble gases in carbonatites of Sung Valley and Ambadongar: Implications for trapped components // Chem. Geol. 2006. V. 234. P. 236–250.

- Basu S., Murty S.V.S.* Nitrogen and argon in Sung Valley and Amba Dongar carbonatite complexes: Evidence of incomplete homogenization of mantle and recycled components // *J. Asian Earth Sci.* 2015. V. 107. P. 53–61.
- Baxter E.F.* Diffusion of Noble Gases in Minerals // *Diffusion in minerals and melts*. Eds. Y. Zhang, D.J. Cherniak. *Rev. Mineral. Geochem.* 2010. V. 72. P. 509–558.
- Bottinga Y.* Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. P. 800–808.
- Buikin A.I., Trieloff M., Hopp J. et al.* Noble gas isotopes suggest deep mantle plume source of late Cenozoic mafic alkaline volcanism in Europe // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 230. P. 143–162.
- Buikin A.I., Kuznetsova O.V., Velivetskaya T.A. et al.* An isotope ratio mass spectrometry-based method for hydrogen isotopic analysis in sub-microliter volumes of water: Application for multi-isotope investigations of gases extracted from fluid inclusions // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2020.  
<https://doi.org/10.1002/rcm.8923>
- Burnard P., Toplis M.J., Medynski S.* Low solubility of He and Ar in carbonatitic liquids: Implications for decoupling noble gas and lithophile isotope systems // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. P. 1672–1683.
- Cartigny P., Jendrzewski N., Pineau F. et al.* Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: The case of the Southwest Indian Ridge // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 194. P. 241–257.
- Cartigny P., Marty B.* Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere–crust–mantle connection // *Elements.* 2013. V. 9. P. 359–366.
- Cherniak D.J., Amidon W., Hobbs D., Watson E.B.* Diffusion of helium in carbonates: Effects of mineral structure and composition // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 165. P. 449–465.
- Dauphas N., Marty B.* Heavy nitrogen in carbonatites of the Kola Peninsula: A possible signature of the deep mantle // *Science.* 1999. V. 286. P. 2488–2490.
- Day J.M.D., Hilton D.R., Pearson D.G. et al.* Absence of a high time-integrated  $^3\text{He}/(\text{U}+\text{Th})$  source in the mantle beneath continents // *Geology.* 2005. V. 33. P. 733–736.
- Fedorenko V.A., Czamanske G.* Results of new field and geochemical studies of the volcanic and intrusive rocks of the Maymecha-Kotuy area, Siberian flood-basalt province, Russia // *Int. Geol. Rev.* 1997. V. 39. № 6. P. 479–531.
- Fischer T.P., Burnard P., Marty B. et al.* Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites // *Nature.* 2009. V. 459. P. 77–80.
- Gautheron C., Moreira M.* Helium signature of the subcontinental lithospheric mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 199. P. 39–47.
- Heber V.S., Wieler R., Baur H. et al.* Noble gas composition of the solar wind as collected by the Genesis mission // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 7414–7432.
- Hoernle K., Tilton G., Le Bas M.J. et al.* Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 142. P. 520–542.
- Hopp J., Trieloff M., Altherr R.* Neon isotopes in mantle rocks from the Red Sea region reveal large-scale plume–lithosphere interaction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 219. P. 61–76.
- Hopp J., Trieloff M., Buikin A.I. et al.* Heterogeneous mantle argon isotope composition in the subcontinental lithospheric mantle beneath the Red Sea region // *Chem. Geol.* 2007. V. 240. P. 36–53.
- Hopp J., Viladkar S.G.* Noble gas composition of Indian carbonatites (Amba Dongar, Sriwasan): Implications on mantle source compositions and late-stage hydrothermal processes // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 492. P. 186–196.
- Javoy M., Pineau F.* The volatiles record of a “popping” rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14° N: Chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1991. V. 107. P. 598–611.
- Javoy M., Pineau F., Staudacher T. et al.* Mantle volatiles sampled from a continental rift: The 1988 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania) // *Terra Abstracts.* 1989. V. 1. P. 324.
- Kamo S.L., Czamanske G.K., Amelin Y. et al.* Rapid eruption of Siberian flood-volcanic rocks and evidence for coincidence with the Permian-Triassic boundary and mass extinction at 251 Ma // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 214. № 1–2. P. 75–91.
- Kamo S.L., Czamanske G.K., Krogh T.E.* A minimum U-Pb age for Siberian flood-basalt volcanism // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 3505–3511.
- Kogarko L.N., Kononova V.A., Orlova M.P., Woolley A.R.* The alkaline rocks and carbonatites of the world. Part 2: Former U.S.S.R. London and New York: Chapman and Hall, 1995. 226 p.
- Kogarko L.N., Zartman R.E.* New data on the age of the Guli intrusion and implications for the relationships between alkaline magmatism in the Maymecha-Kotuy Province and the Siberian superplume: U–Th–Pb isotopic systematics // *Geochim. Int.* 2011. V. 49. № 5. P. 439–448.
- Lee J.-Y., Marti K., Severinghaus J.P. et al.* A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 4507–4512.
- Mallik A., Li Yu., Wiedenbeck M.* Nitrogen evolution within the Earth’s atmosphere–mantle system assessed by recycling in subduction zones // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 482. P. 556–566.
- Marty B., Zimmermann L.* Volatiles (H, C, N, Ar) in Mid-Ocean ridge basalts: Assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 3619–3633.
- Marty B., Tolstikhin I., Kamensky I.L. et al.* Plume-derived rare gases in 380 Ma carbonatites from the Kola region (Russia) and the argon isotopic composition in the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998. V. 164. P. 179–192.
- Mata J., Moreira M., Doucelance R. et al.* Noble gas and carbon isotopic signatures of Cape Verde oceanic carbonatites: Implications for carbon provenance // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 291. P. 70–83.
- Mohapatra R.K., Harrison D., Ott U. et al.* Noble gas and nitrogen isotopic components in Oceanic Island Basalts // *Chem. Geol.* 2009. V. 266. P. 29–37.
- Moreira M., Kunz J., Allègre C.* Rare gas systematics in popping rock: Isotopic and elemental compositions in the upper mantle // *Science.* 1998. V. 279. P. 1178–1181.
- Moreira M., Charnoz S.* The origin of the neon isotopes in chondrites and on Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 433. P. 249–256.
- Murty S.V.S., Basu S., Kumar A.* Noble gases in South Indian carbonatites: Trapped and in situ components // *J. Asian Earth Sci.* 2007. V. 30. P. 154–169.
- Ozima M., Podosek F.A.* Noble gas geochemistry. 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002. 286 p.

- Péron S., Moreira M., Putlitz B., Kurz M.D.* Solar wind implantation supplied light volatiles during the first stage of Earth accretion // *Geochem. Perspective Lett.* 2017. V. 3. P. 151–159.
- Pineau F., Shilobreeva S., Hekinian R. et al.* Deep-sea explosive activity on the Mid-Atlantic Ridge near 34°50' N: A stable isotope (C, H, O) study // *Chem. Geol.* 2004. V. 211. P. 159–175.
- Porcelli D., Wasserburg G.J.* Mass transfer of helium, neon, argon and xenon through a steady-state upper mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 4921–4937.
- Ray J.S., Ramesh R., Pande K.* Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites: Evidence for recycled inorganic carbon // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 170. P. 205–214.
- Ray J.S., Shukla A.D., Dewangan L.K.* Carbon and oxygen isotopic composition of Newania dolomite carbonatites, Rajasthan, India: Implications for source of carbonatites // *Mineral. Petrol.* 2009. V. 98. P. 269–282.
- Sasada T., Hiyagon H., Bell K., Ebihara M.* Mantle derived noble gases in carbonatites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 4219–4228.
- Scarsi P.* Fractional extraction of helium by crushing of olivine and clinopyroxene phenocrysts: Effects on the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  measured ratio // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. № 21. P. 3751–3762.
- Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Marty B. et al.* Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes, Kola Peninsula: Identification of lower mantle plume component // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 5. P. 881–901.
- Tolstikhin I.N., Kramers J.D., Hofmann A.W.* A chemical Earth model with whole mantle convection: The importance of core-mantle boundary layer (D") and its early formation // *Chem. Geol.* 2006. V. 226. P. 79–99.
- Trieloff M., Kunz J., Clague D.A. et al.* The nature of pristine noble gases in mantle plumes // *Science.* 2000. V. 288. P. 1036–1038.
- Trieloff M., Kunz J., Allègre C.J.* Noble gas systematics of the Réunion mantle plume source and the origin of primordial noble gases in Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 200. P. 297–313.
- Trieloff M., Kunz J.* Isotope systematics of noble gases in the Earth's mantle: Possible sources of primordial isotopes and implications for mantle structure // *Phys. Earth Planet. Int.* 2005. V. 148. № 1. P. 13–38.
- Trull T., Nadeau S., Pineau F. et al.* C-He systematics in hotspot xenoliths: Implications for mantle carbon contents and carbon recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 118. P. 43–64.
- Vechovsky A.B., Sephton M.A., Wright I.P., Pillinger C.T.* Separation of planetary noble gas carrier from bulk carbon in enstatite chondrites during stepped combustion // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 199. P. 243–255.
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S. et al.* Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // *Nature.* 2008. V. 454. P. 622–626.
- Yokochi R., Marty B., Pik R., Burnard P.* High  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in peridotite xenoliths from SW Japan – Revisited: Evidence for cosmogenic  $^3\text{He}$  released by vacuum crushing // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2005. V. 6, Q01004. <https://doi.org/10.1029/2004GC000836>
- Yokochi R., Marty B.* A determination of the neon isotopic composition of the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 225. P. 77–88.
- Zindler A., Hart S.R.* Chemical geodynamics // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 1986. V. 14. P. 493–571.

## The Sources and Evolution of Fluid Phases of Guli Massif Carbonatites (Polar Siberia): Summarizing of He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O Stepwise Crushing Data

A. I. Buikin<sup>1</sup>, J. Hopp<sup>2</sup>, A. B. Verchovsky<sup>3</sup>, L. N. Kogarko<sup>1</sup>, and M. Trieloff<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Klaus-Tschira-Labor für Kosmochemie, Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg, Germany*

<sup>3</sup>*The Open University, Milton Keynes, United Kingdom*

Here we present summarizing of isotopic compositions and element ratios of noble gases, nitrogen, carbon and hydrogen in carbonatites of different generations of the Guli massif (West Siberia, Russia) obtained by stepwise crushing. The data point to the subcontinental lithospheric mantle (SCLM) as a primary source of the fluid phase in Guli carbonatites. However, the estimated  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratio in the Guli mantle source of about 5400 is similar to the Kola plume value of  $5000 \pm 1000$  (Marty et al., 1998). One explanation of such a low estimated  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratio in the mantle end-member with SCLM type He ( $^4\text{He}/^3\text{He} \sim 120000$ ) and Ne ( $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}_{\text{mantle}} \sim 0.7$ ) is an admixture of atmospheric argon to the local mantle source (i.e., via subduction). This assumption is supported by the Ar-Ne systematics as well as by the data for hydrogen isotopic composition. Early carbonatite differs significantly from the later ones by the concentration of highly volatile components, as well as by the isotopic compositions of carbon (CO<sub>2</sub>), argon, and hydrogen (H<sub>2</sub>O). The mantle component dominated in fluids at the early formation stages of the Guli massif rocks, whereas the late stages of carbonatite formation were characterized by an additional fluid source, which introduced atmospheric argon and neon, and most likely a high portion of CO<sub>2</sub> with isotopically heavy carbon. The argon-neon-hydrogen isotope systematics suggest that the most plausible source of these late stage fluids are high temperature paleometeoritic waters. The absence of a plume signature could be explained in terms that Guli carbonatites have been formed at the waning stage of plume magmatic activity with an essential input of SCLM components.

**Keywords:** noble gases, nitrogen, major volatiles, fluid inclusions, carbonatites, Guli massif, stepwise crushing

УДК 549.08:550.4.02

## U-Pb (ID-TIMS) ДАТИРОВАНИЕ ВЫСОКОУРАНОВЫХ МЕТАМИКТИЗИРОВАННЫХ ЦИРКОНОВ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЕСТНЫХ ПОДХОДОВ

© 2021 г. А. А. Иванова<sup>а</sup>, \* Е. Б. Сальникова<sup>а</sup>, А. Б. Котов<sup>а</sup>, Ю. В. Плоткина<sup>а</sup>,  
Е. В. Толмачева<sup>а</sup>, Л. Ф. Сырицо<sup>б</sup>, В. Н. Бочаров<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: anna\_al\_ivanova@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2021 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 10.06.2021 г.

На примере литий-фтористых гранитов Тургинского массива (Восточное Забайкалье) продемонстрирована принципиальная возможность использования высокоуранового метамиктизированного циркона с высокой степенью радиационных повреждений для U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований с помощью методик предварительного высокотемпературного отжига и предварительной кислотной обработки. Показано, что для циркона с высокой дозой авторadiационного облучения возможен подбор оптимальных условий высокотемпературного отжига и кислотной обработки, обеспечивающих, с одной стороны, практически полное удаление метамиктной фазы, с другой – получение достаточного количества материала для U-Pb (ID-TIMS) датирования.

*Ключевые слова:* циркон, высокотемпературный отжиг, кислотная обработка, U-Pb геохронологические исследования, Тургинский массив, Восточное Забайкалье

DOI: 10.31857/S0869590321060042

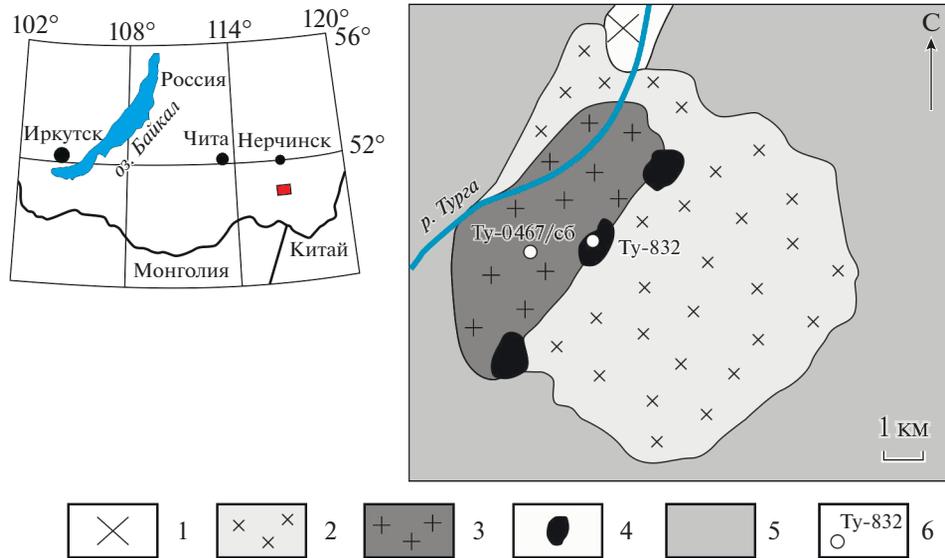
### ВВЕДЕНИЕ

В результате авторadiации, обусловленной присутствием примеси урана и включений уран-содержащих минералов, обычно происходит изменение кристаллической структуры циркона и появление в кристаллах этого минерала кристаллоаморфных участков. Как известно, миграционная способность радиогенных изотопов свинца зависит от состояния кристаллической решетки и, соответственно, от степени радиационных изменений структуры циркона (Holland, Kupf, 1950; Cherniak et al., 1991). Потери радиогенного свинца и урана вызывают нарушение U/Pb изотопных отношений в цирконе и приводят к несогласованию (дискордантности) полученных для него оценок возраста. Кроме того, циркон с нарушенной структурой может содержать примесный свинец с обычным изотопным составом, что вносит дополнительные существенные погрешности и неопределенности в оценку его U-Pb возраста.

В некоторых случаях для U-Pb датирования цирконов с радиационными изменениями структуры могут быть успешно использованы методики предварительного высокотемпературного отжига (Mattinson, 2005) и предварительной кис-

лотной обработки циркона (химическая абразия) (Макеев, 1981; Mattinson, 1994). В результате высокотемпературного отжига частично восстанавливается кристалличность циркона, а с помощью кислотной обработки удаляются нарушенные участки его кристаллов, а также минеральные и флюидные включения. Как правило, для химической абразии используется циркон с хорошей или средней степенью сохранности кристаллической структуры. Однако такой методический подход пока еще не использовался для цирконов, имеющих высокую степень радиационных повреждений (с дозой авторadiации  $D_\alpha > 2 \times 10^{18}$   $\alpha$ -расп/г, по (Замятин и др., 2019)) (Mattinson, 2005; Huyskens et al., 2016; Widmann et al., 2019).

В настоящей статье на примере изучения циркона из литий-фтористых гранитов Тургинского массива (Восточное Забайкалье) определены оптимальные условия высокотемпературного отжига и химической абразии зерен высокоуранового циркона для их U-Pb датирования (ID-TIMS). Показано, что разработанные методические подходы эффективны для датирования высокоурановых метамиктизированных цирконов с высокой дозой авторadiационного облучения ( $D_\alpha$ ).



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта Тургинского массива по Г.П. Зарайскому и др. (2009).

1 – ундинский гранит-гранодиоритовый комплекс ( $P_1$ ); 2 – шахтаминский монцодиорит-гранодиорит-гранитовый комплекс ( $J_{2-3}$ ); 3–4 – кукульбейский гранит-лейкогранитовый комплекс ( $J_3$ ): 3 – Li-сидерофиллитовые граниты первой фазы Тургинского массива, 4 – амазонитовые граниты второй фазы Тургинского массива; 5 – терригенные отложения ононской и ононско-борзинской серий ( $J_{1-2}$ ): аргиллиты, алевролиты, песчаники, конгломераты; 6 – места отбора проб для геохронологических исследований и их номера.

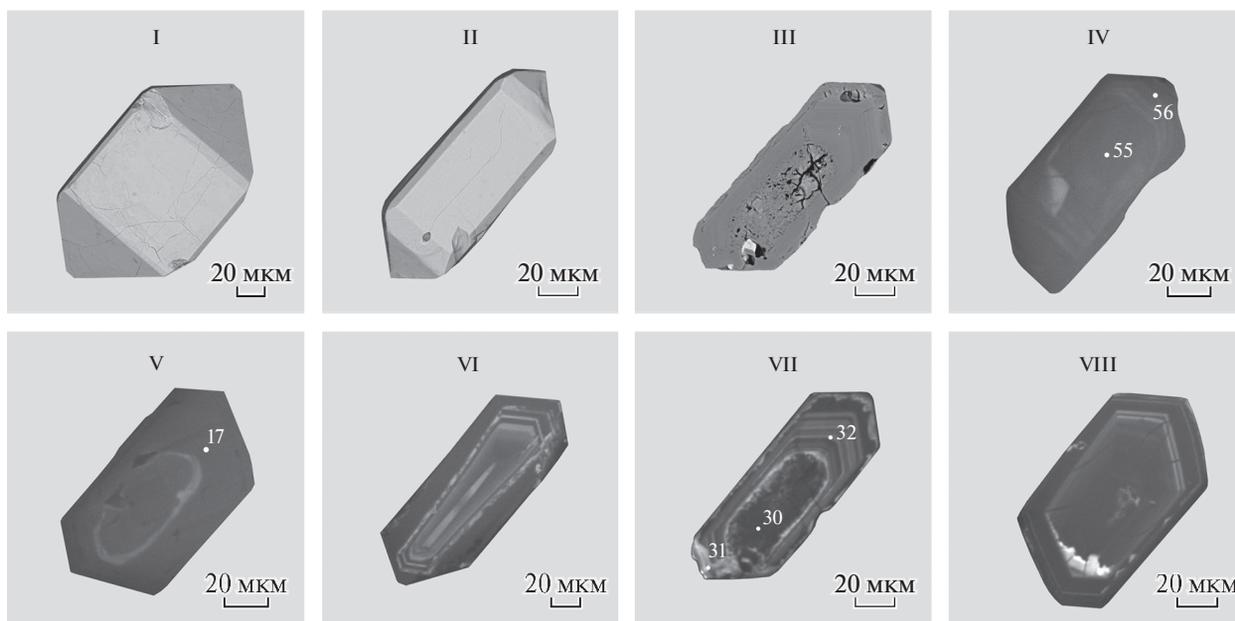
## ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТУРГИНСКОГО МАССИВА

Тургинский массив литий-фтористых гранитов кукульбейского комплекса (рис. 1) расположен в долине р. Турга в 350 км к юго-востоку от г. Читы в Тургинско-Калангуйской рудной зоне с редкометально-золото-флюоритовой специализацией (Объяснительная ..., 2001). Он приурочен к ядру брахиантиклинальной складки, сложенной нижнеюрскими отложениями ононской и ононско-борзинской серий, представленными аргиллитами, алевролитами, песчаниками и конгломератами. С северо-запада массив контактирует с нижнеюрскими осадочными породами, палеозойскими известняками и доломитами, а также гранитоидами ундинского гранит-гранодиоритового комплекса (Трошин и др., 1983). Основную часть массива составляют Li-сидерофиллитовые граниты первой фазы. Вторая фаза массива представлена амазонитовыми гранитами, которые образуют отдельные штоки и рои даек, приуроченные к зоне его контакта с монцонитами шахтаминского комплекса. Для геохронологических исследований были отобраны представительные пробы из обеих разновидностей пород кукульбейского комплекса: средне-равномернозернистых гранитов с Li-сидерофиллитом и средне- и мелкозернистых гранитов литионит-амазонит-альбитового состава (рис. 1). Граниты Тургинского массива являются субщелочными и относятся к плюмазитовым редкометальным гранитам, однако содержат повышенные концентрации высокозарядных

элементов и характеризуются проявлением апгитовой аксессуарной минерализации (Сырицо и др., 2021).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения состава цирконов из гранитов Тургинского массива использован сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max20, AzTec Energy 350 (параметры:  $U = 20$  кВ,  $I = 1.7$  нА, рабочее расстояние 10 мм, диаметр пучка 5 мкм, длительность накопления 30 с) (ресурсный центр “Геомодель” Научного Парка СПбГУ). Рамановские спектры получены на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 в ресурсном центре “Геомодель”, оснащенном твердотельным лазером ( $\lambda = 532.37$  нм, мощность 100 мВт) и микроскопом Olympus BX 41 с объективами  $10\times$  и  $50\times$  (диаметр анализируемого участка 2 мкм, накопление 50–100 с), погрешность определения  $0.5$  см $^{-1}$ . Калибровка осуществлялась по полосе ртутной лампы с длиной волны 546.07 нм, что для используемого лазера соответствует значению рамановского сдвига 471.26 см $^{-1}$ . Катодолюминесцентное исследование циркона проводилось в ИГГД РАН (Санкт-Петербург) на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA3 ( $U = 15$  кВ, рабочее расстояние 12.5–13.0 мм). Микрофотографии кристаллов циркона в режиме вторичных электронов выполнены на сканирующем электронном микроскопе HITACHI TM 3000 (Pe-



**Рис. 2.** Микрофотографии кристаллов циркона из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива (проба Ту-0467/сб), выполненные в режимах вторичных электронов (I–II), обратноотраженных электронов (III) и катодолюминесценции (IV–VIII).

Кристаллы циркона после высокотемпературного отжига при 850°C (VI, VII) и 900°C (VIII). Цифрами обозначены участки кристаллов циркона, для которых получены рамановские спектры.

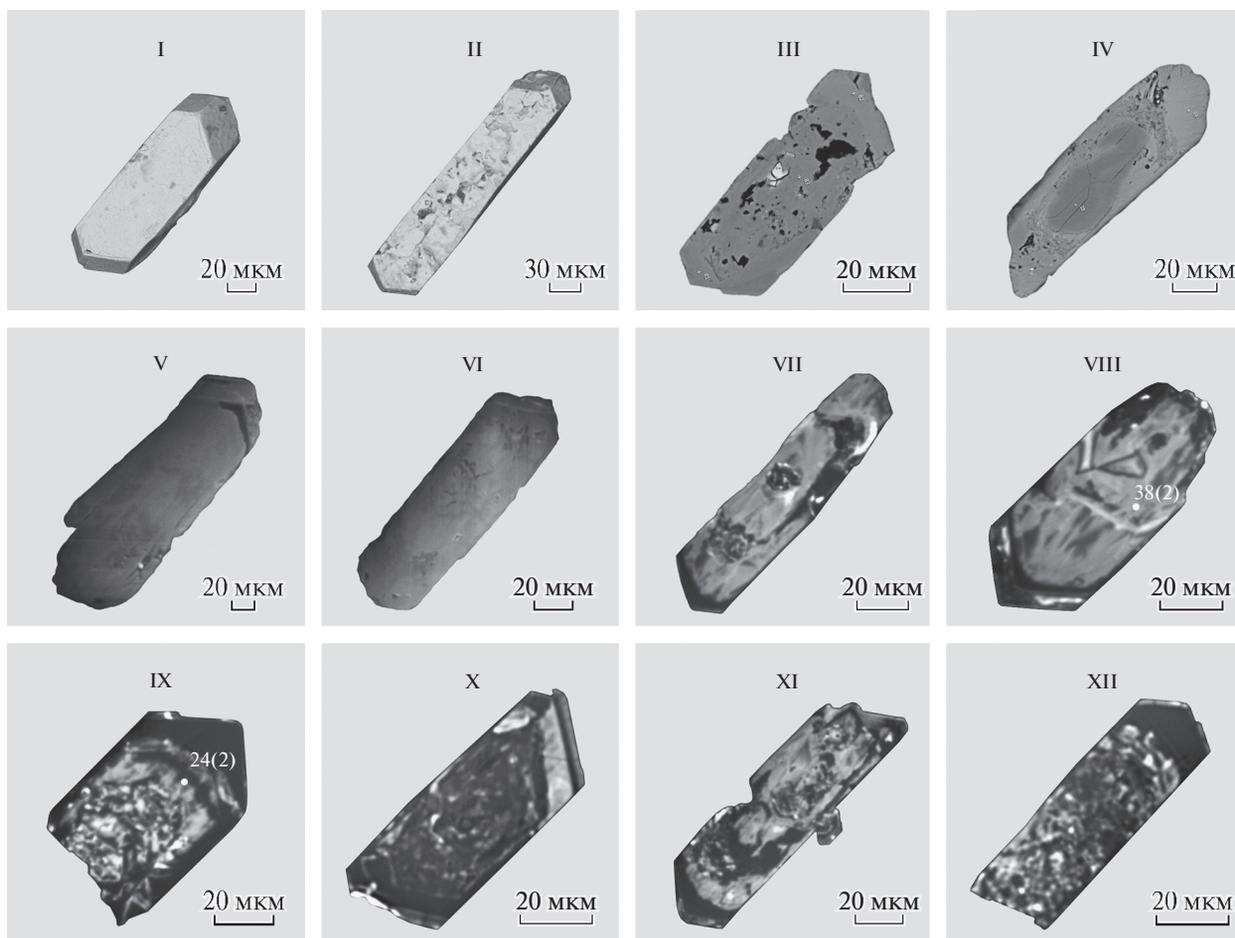
сурсный центр микроскопии и микроанализа Научного Парка СПбГУ).

Отобранные для U-Pb геохронологических исследований навески наиболее прозрачных кристаллов циркона (40–300 зерен) подвергались высокотемпературному отжигу в муфельной печи “SNOL E5CC” в керамических или кварцевых тиглях при 850 и 900°C в течение 48 ч (Mattinson, 2005) с последующей кислотной обработкой смесью 35% HF + 15% HNO<sub>3</sub> в пропорции 5 : 1 в течение 2–6 ч в температурном интервале 180–230°C. После предварительной обработки циркон был проанализирован по стандартной методике (Krogh, 1973). Для изотопных исследований использован изотопный индикатор <sup>202</sup>Pb–<sup>235</sup>U. Изотопные анализы выполнены на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON TI в статическом и динамическом (при помощи счетчика ионов) режимах. Точность определения U/Pb отношений, а также и содержаний U и Pb составила 0.5%. Холостое загрязнение не превышало 15 пг Pb и 1 пг U. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием программ “PbDAT” и “ISOPLOT” (Ludwig, 1991, 2003). При расчете возрастов были использованы значения констант распада урана по (Steiger, Jager, 1976). Поправки на обычный свинец введены в соответствии с эволюционной моделью Стейси–Крамерса (Stacey, Kramers, 1975).

## РЕЗУЛЬТАТЫ U-Pb ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циркон из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива (проба Ту-0467/сб) образует идиоморфные полупрозрачные и непрозрачные призматические кристаллы темно-коричневого цвета, ограничение которых определяется комбинацией пирамиды {111} и призмы {110} (рис. 2, I–II). Размеры кристаллов циркона изменяются от 100–300 мкм до 1 мм ( $K_{удл} = 1.7–3.0$ ). Они характеризуются осцилляторной зональностью (рис. 2; IV, VI–VIII). В центральных частях кристаллов часто наблюдаются метамиктизированные участки (рис. 2, III, V, VII; а также см. ниже рис. 4, I, III, IV), обогащенные ураном (до 3–5 мас. % UO<sub>2</sub>) и торием (до 1–2 мас. % ThO<sub>2</sub>), и включения U- и Th-содержащих минералов (Иванова и др., 2018). В цирконе также присутствуют расплавные и флюидные включения. Последние локализованы преимущественно в метамиктизированных участках кристаллов (рис. 4; I, III, IV).

Циркон из амазонитового гранита второй фазы Тургинского массива (проба Ту-832) представлен непрозрачными и полупрозрачными идиоморфными кристаллами белого и коричневого цвета, ограниченными призмой {100} и дипирамидой {111} (рис. 3, I–II). Размер кристаллов изменяется от 50 до 200 мкм ( $K_{удл} = 2.0–3.0$ ). В них присутствуют расплавные и многочисленные флюидные вклю-



**Рис. 3.** Микрофотографии кристаллов циркона из амазонитового гранита второй фазы Тургинского массива (проба Ту-832), выполненные в режимах вторичных электронов (I–II), обратноотраженных электронов (III–IV) и катодолюминесценции (V–XII).

Кристаллы циркона после отжига при 850°C (VII–IX) и 900°C (X–XII). Цифрами обозначены участки кристаллов циркона, для которых получены рамановские спектры.

чения (рис. 5). Результаты катодолюминесцентных исследований (рис. 3) и рамановской спектроскопии свидетельствуют о высокой степени их метамиктности. Среднее содержание  $\text{ThO}_2$  в цирконе из амазонитовых гранитов составляет 1–2 мас. %, а  $\text{UO}_2$  – 2–7 мас. % (Иванова и др., 2018).

По формуле, приведенной в работе (Nasdala et al., 2001), для изученных цирконов на основании данных о содержаниях U и Th рассчитана доза их авторадационного облучения ( $D_\alpha$ ). Для циркона из Li-сидерофиллитового гранита значение  $D_\alpha$  составляет  $6.0 \times 10^{18}$ – $1.1 \times 10^{19}$   $\alpha$ -расп/г, а для циркона из амазонитового гранита –  $7.0 \times 10^{18}$ – $2.3 \times 10^{19}$   $\alpha$ -расп/г. Такие высокие значения  $D_\alpha$  свидетельствуют об интенсивном проявлении в них процессов радиационно-индуцированной метамиктизации. Например, при  $D_\alpha > 6 \times 10^{18}$   $\alpha$ -расп/г содержание аморфной фазы в цирконе превышает 80% (Zhang, Salje, 2001). Как правило, прямые

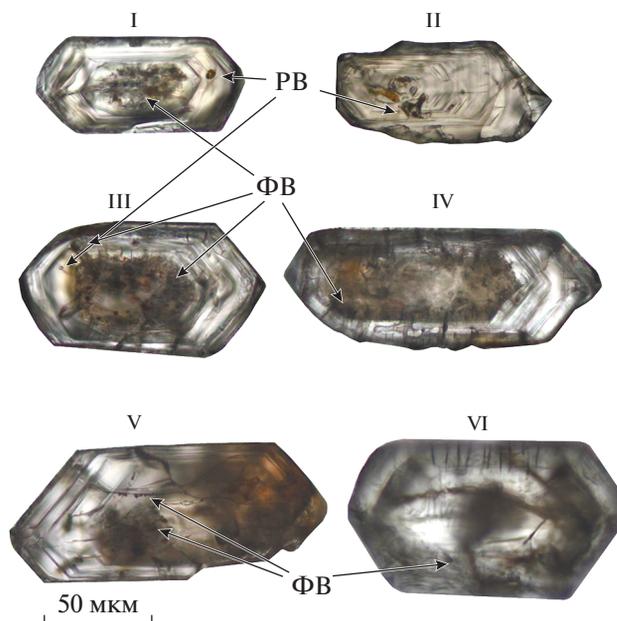
U-Pb геохронологические исследования таких цирконов не позволяют получить надежной геохронологической информации. Поэтому была проведена серия экспериментов для выявления оптимальных условий высокотемпературного отжига и предварительной кислотной обработки описанных выше цирконов, которые, как нам представляется, позволяют получить достоверные оценки возрастов высокоурановых метамиктизированных цирконов.

**Высокотемпературный отжиг.** Отобранные для U-Pb геохронологических исследований навески наиболее прозрачных кристаллов циркона из Li-сидерофиллитового и амазонитового гранитов Тургинского массива подвергались высокотемпературному отжигу при температурах 850 и 900°C в течение 48 ч. В соответствии с работой (Mattinson, 2005), в качестве основного принято значение температуры отжига 850°C. Согласно литературным данным (Widmann et al., 2019), при темпера-

туре свыше  $915^{\circ}\text{C}$  происходит рекристаллизация аморфных доменов. С целью максимального улучшения кристалличности слабоповрежденных участков без достижения рекристаллизации сильноповрежденных доменов и, как следствие, сохранения большего количества материала после кислотной обработки при проведении некоторых экспериментов температура отжига была увеличена до  $900^{\circ}\text{C}$  (№ 4, 7, 10 в табл. 1). Видимые изменения кристаллов циркона проявились во всех случаях в незначительном увеличении их прозрачности, изменении окраски (появление ярко выраженного рыжего оттенка), а также значительном повышении интенсивности катодоллюминесценции (рис. 2, VI–VIII; рис. 3, VII–XII), что позволяет предполагать частичное восстановление их кристалличности. Это подтверждается исследованиями с помощью рамановской спектроскопии. В качестве индикатора рассматривался пик со значением рамановского сдвига в области  $1008\text{ см}^{-1}$  (рис. 6), отвечающий наиболее структурно-чувствительной колебательной моде  $\text{V}_{1g}$  ( $\text{v}_3$ ) силикатного иона  $\text{SiO}_4$  в цирконе (Nasdala et al., 2001, 2004). Сдвиг максимума моды может быть обусловлен радиационным расширением решетки циркона, образованием твердых растворов и локальными напряжениями, а сильное расширение полосы  $\text{v}_3$  характерно для циркона с высокой степенью повреждения структуры (Шапова и др., 2017, 2018).

Цирконы из Li-сидерофиллитового и амазонитового гранитов, подвергнутые высокотемпературному отжигу, демонстрируют ярко выраженный тренд смещения положения пика моды  $\text{v}_3$  ( $\text{SiO}_4$ ) в более высокочастотную область (в сторону значения  $1008\text{ см}^{-1}$ , характерного для “идеального” высококристаллического циркона) по шкале рамановского сдвига и уменьшения ширины полосы (рис. 7). Для циркона из Li-сидерофиллитового гранита это смещение происходит в среднем от  $991 \pm 3$  до  $999 \pm 2\text{ см}^{-1}$  (ширина полосы изменяется от  $27 \pm 16$  до  $15 \pm 6\text{ см}^{-1}$ ). Температура отжига на изменение этих параметров не влияет (рис. 7а). Для циркона из амазонитового гранита после отжига наблюдается смещение пика моды  $\text{v}_3$  ( $\text{SiO}_4$ ) в среднем от  $989 \pm 3$  до  $996 \pm 2\text{ см}^{-1}$  (ширина полосы изменяется от  $48 \pm 24$  до  $19 \pm 4\text{ см}^{-1}$ ). При этом после отжига при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в некоторых случаях пик моды  $\text{v}_3$  ( $\text{SiO}_4$ ) смещается ближе к “идеальному” значению  $1008\text{ см}^{-1}$  (рис. 7б), что может свидетельствовать о более высокой эффективности повышенной температуры отжига для восстановления кристалличности метамиктизированного циркона.

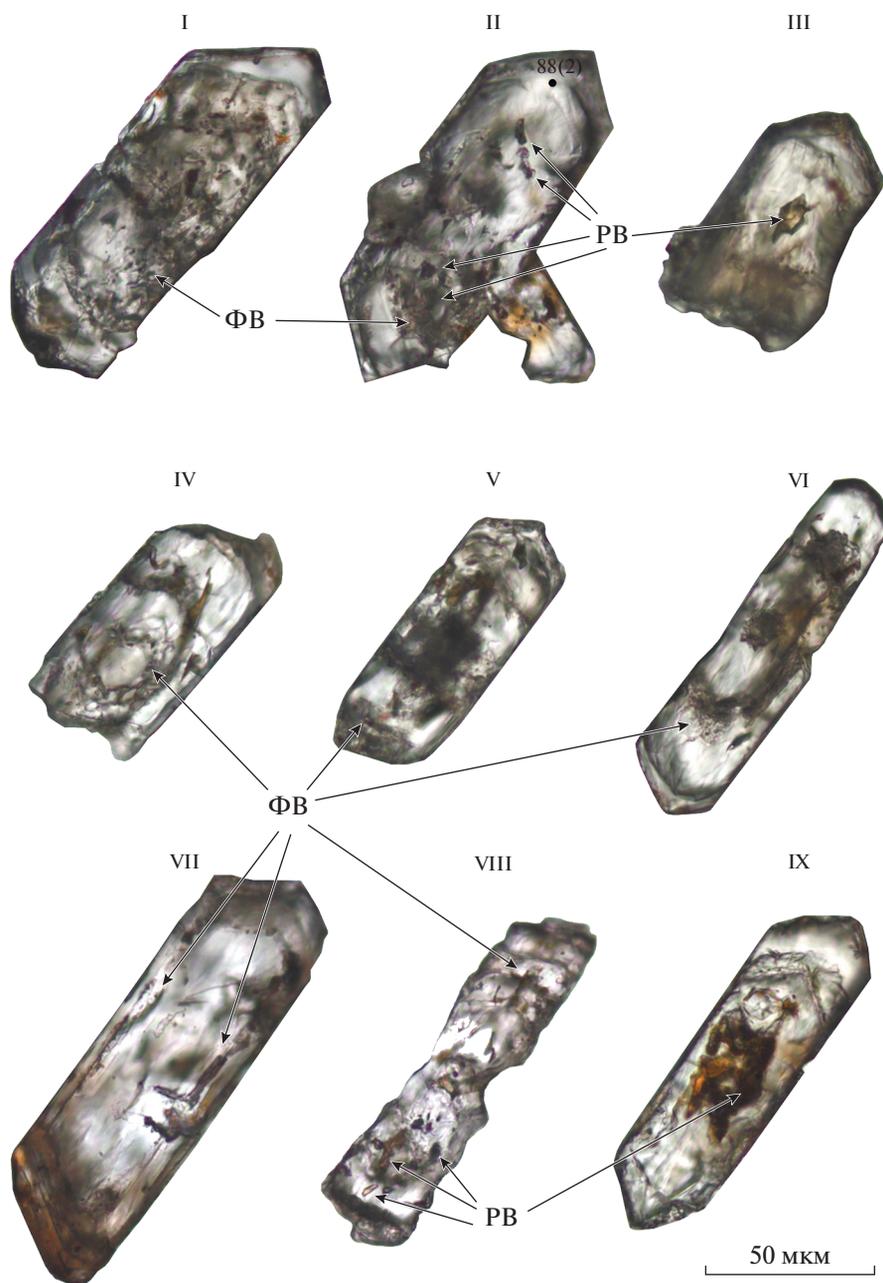
К сожалению, для многих из изученных кристаллов циркона пики моды  $\text{v}_3$  ( $\text{SiO}_4$ ) на рамановских спектрах не проявлены (рис. 6) из-за высокой степени радиационных повреждений, а также



**Рис. 4.** Микрофотографии кристаллов циркона из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива (проба Ту-0467/сб) в проходящем свете до (I–II) и после отжига при  $850^{\circ}\text{C}$  (III–IV) и  $900^{\circ}\text{C}$  (V–VI). PB – расплавные включения, FB – флюидные включения.

наложенной флюоресценции, обусловленной высокими содержаниями U, Th и REE. Кроме того, на всех рамановских спектрах циркона из гранитов Тургинского массива зафиксированы нехарактерные для этого минерала пики моды  $\text{v}_1$  ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup> в области около  $810\text{ см}^{-1}$  (рис. 6), что может быть связано с U в кристаллической решетке или присутствием микровключений торбернита (Шапова и др., 2017, 2018).

Описанные особенности изменения циркона в результате высокотемпературного отжига в целом согласуются с данными, приведенными в работах (Nasdala et al., 1995, 1998, 2004; Widmann et al., 2019; Geisler et al., 2001 и др.). Оптимальным для изученных цирконов предполагается отжиг при температуре  $850^{\circ}\text{C}$ . Увеличение температуры отжига до  $900^{\circ}\text{C}$ , вероятно, приводит к более полному восстановлению кристалличности нарушенных зон и повышению их устойчивости к выщелачиванию, что требует более длительной и, возможно, более высокотемпературной кислотной обработки для эффективного удаления метамиктной фазы. Прослеживается корреляция между увеличением температуры отжига до  $900^{\circ}\text{C}$  и ростом доли обыкновенного свинца при уменьшении значения  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  отношения в анализируемых пробах (№ 4, 7, 10 в табл. 1). Эта закономерность может рассматриваться как подтверждение избы-



**Рис. 5.** Микрофотографии кристаллов циркона из амазонитового гранита второй фазы Тургинского массива (проба Ту-832) в проходящем свете до (I–III) и после отжига при 850°C (IV–VI) и 900°C (VII–IX). РВ – расплавные включения, ФВ – флюидные включения. Цифрами обозначены участки кристаллов циркона, для которых получены рамановские спектры.

точной рекристаллизации зон с потерями радиогенного свинца.

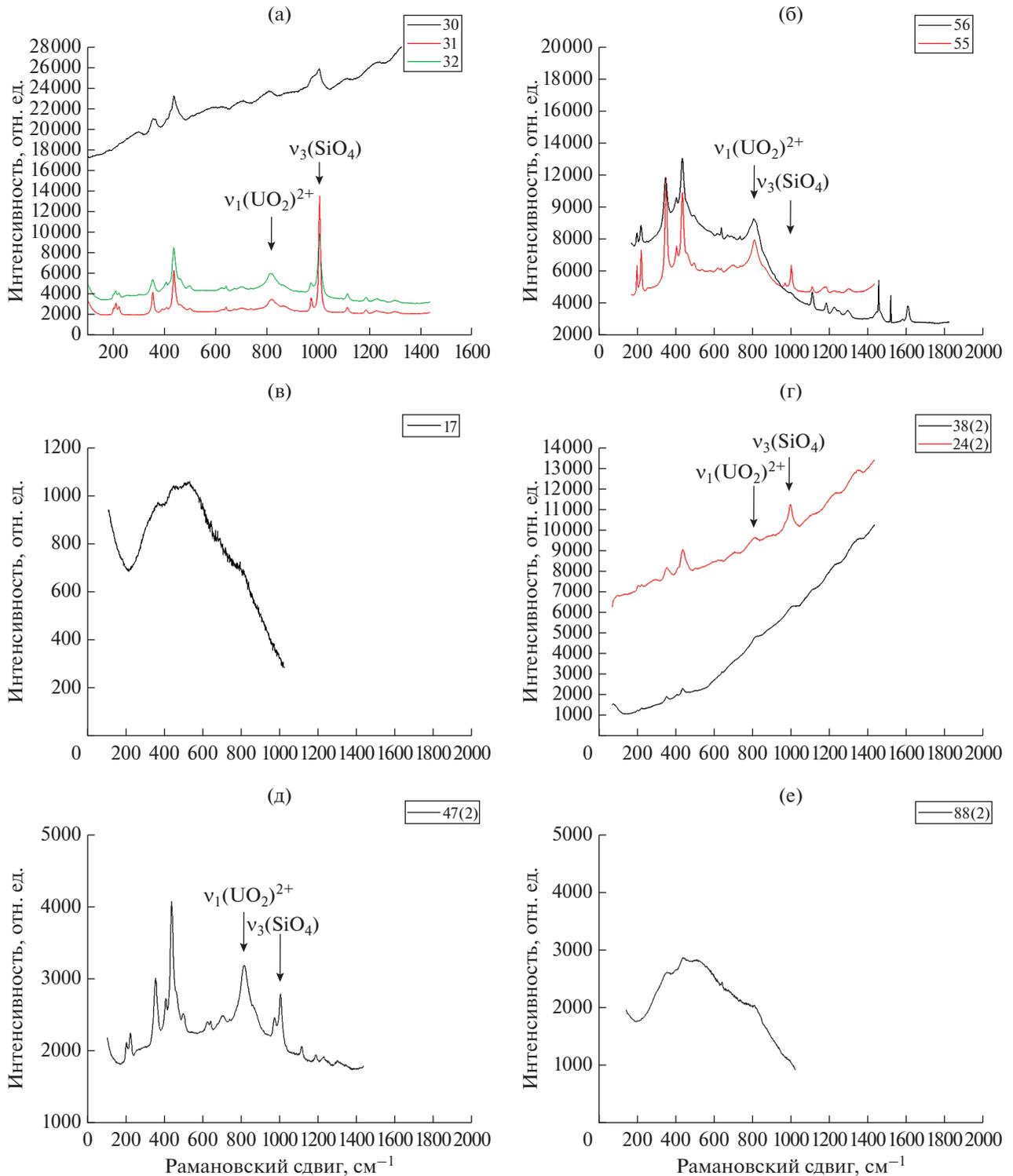
**Кислотная обработка.** Для изучения эффективности удаления метамиктной фазы цирконов в ходе кислотной обработки проведена серия экспериментов при разной температуре и длительности экспозиции. В большинстве случаев в результате кислотной обработки сохранялись лишь мелкие фрагменты (5–20 мкм) кристаллов циркона (рис. 8).

Циркон из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива подвергался кислотной обработке при температурах 220 и 230°C в течение 2 и 4 ч (№ 1–5, табл. 1). В результате обработки в течение 2 ч, скорее всего, были удалены как нарушенные авторадацией участки кристаллов циркона, так и микровключения U- и Th-содержащих минералов. Кристаллические остатки циркона после обработки в течение 2 ч в

Таблица 1. Результаты U–Pb геохронологических исследований цирконов из гранитов Тургинского массива

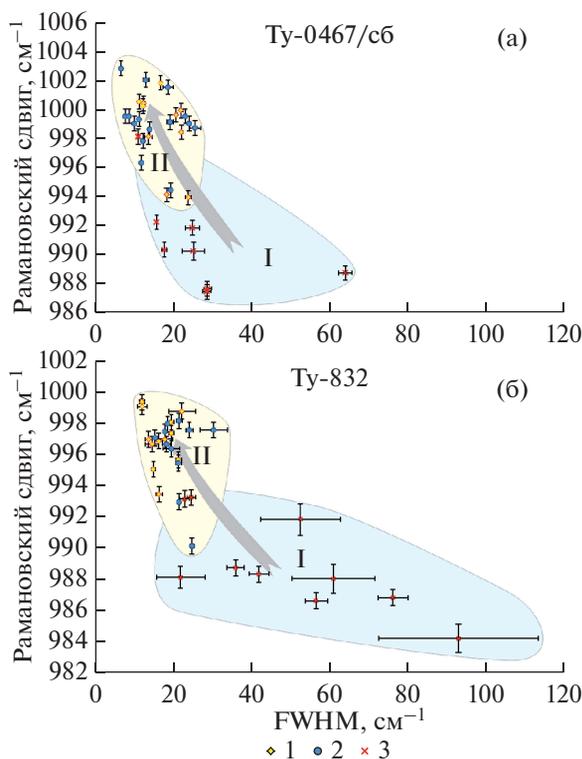
Номер п/п	Размерная фракция (мкм) и характеристика циркона	U/Pb	Pb <sub>0</sub> /Pb <sub>t</sub>	Изотопные отношения					Rho	Возраст, млн лет		
				<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb <sup>a</sup>	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb <sup>a</sup>	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
Li-сидерофиллитовый гранит первой фазы Тургинского массива (проба Ту-0467/сб)												
1	100–300, 45 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 2.0/220°C	42.3	0.13	382	0.0493 ± 1	0.0632 ± 1	0.1463 ± 3	0.0215 ± 1	0.62	139 ± 1	137 ± 1	163 ± 4
2	100–300, 300 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 2.0/220°C	47.2	0.09	622	0.0492 ± 2	0.0737 ± 1	0.1485 ± 6	0.0219 ± 1	0.52	141 ± 1	140 ± 1	156 ± 8
3	100–300, 140 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 2.0/230°C	45.2	0.03	1589	0.0491 ± 1	0.0671 ± 1	0.1518 ± 2	0.0224 ± 1	0.89	143 ± 1	143 ± 1	153 ± 2
4	100–300, 100 крист., ВО = 900°C, кисл. обр. = 2.0/230°C	32.3	0.32	135	0.0492 ± 2	0.0714 ± 1	0.1494 ± 7	0.0220 ± 1	0.46	140 ± 1	141 ± 1	157 ± 10
5	100–300, 180 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 4.0/220°C	18.8	0.50	77	0.0505 ± 8	0.0916 ± 1	0.1869 ± 30	0.0268 ± 1	0.43	174 ± 3	171 ± 2	217 ± 35
Амазонитовый гранит второй фазы Тургинского массива (проба Ту-832)												
6	<75, 230 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 4.0/180°C	46.5	0.04	1368	0.0498 ± 1	0.0176 ± 1	0.1553 ± 2	0.0226 ± 1	0.85	146 ± 1	144 ± 1	188 ± 2
7	<75, 40 крист., ВО = 900°C, кисл. обр. = 4.0/180°C	34.2	0.29	180	0.0501 ± 2	0.0155 ± 1	0.1568 ± 8	0.0227 ± 1	0.50	148 ± 1	145 ± 1	200 ± 11
8	<75, 180 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 4.0/180°C	48.6	0.01	3546	0.0491 ± 1	0.0140 ± 1	0.1509 ± 2	0.0223 ± 1	0.89	143 ± 1	142 ± 1	154 ± 1
9	<75, 190 крист., ВО = 850°C, кисл. обр. = 2.0/220°C	33.0	0.16	330	0.0498 ± 3	0.0268 ± 1	0.1882 ± 13	0.0274 ± 1	0.50	175 ± 1	174 ± 1	186 ± 15
10	<75, 70 крист., ВО = 900°C, кисл. обр. = 6.0/180°C	15.4	0.73	44	0.0505 ± 8	0.0106 ± 1	0.1353 ± 24	0.0194 ± 1	0.36	129 ± 2	124 ± 1	219 ± 40

Примечание. <sup>a</sup>Изотопные отношения, скорректированные на холостой опыт и обычный свинец; Rho – коэффициент корреляции ошибок отношений <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U – <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U; Pb<sub>0</sub> – обычный Pb; Pb<sub>t</sub> – общий Pb; ВО – высокотемпературный отжиг циркона; кисл. обр. = 2.0/220°C – кислотная обработка циркона с заданной экспозицией (часы) и температурой. Величины ошибок (2σ) соответствуют последним значащим цифрам.



**Рис. 6.** Спектры рамановского рассеяния цирконов из Li-сидерофиллитового (а–в) и амазонитового (г–е) гранитов Тургинского массива.

55, 56, 17, 88(2) – до отжига; 30, 31, 32, 24(2), 38(2) – после отжига при 850°C; 47(2) – после отжига при 900°C. Номера спектров соответствуют номерам участков кристаллов циркона, для которых получены рамановские спектры (рис. 2, 3, 5).



**Рис. 7.** Соотношение ширины (FWHM — полная ширина на половине высоты пика) и положения полосы  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  цирконов из Li-сидерофиллитового (а) и амазонитового (б) гранитов Тургинского массива по данным рамановской спектроскопии до высокотемпературного отжига (поле I) и после (поле II). 1 — после отжига при  $900^\circ\text{C}$ , 2 — после отжига при  $850^\circ\text{C}$ , 3 — без отжига.

целом характеризуются низкой долей обычного Pb (табл. 1), а точки их изотопного состава располагаются на дискордии, верхнее пересечение которой с конкордией соответствует возрасту  $146 \pm 4$  млн лет (СКВО — 0.067, нижнее пересечение отвечает нулю) (рис. 9а). Увеличение температуры кислотной обработки до 4 ч (№ 5, табл. 1) привело к практически полному растворению кристаллов циркона и, соответственно, к резкому уменьшению количества доступного для исследований материала и существенному увеличению погрешности определений U/Pb отношений.

Циркон из амазонитового гранита второй фазы Тургинского массива характеризуется более высокой способностью к растворению по сравнению с цирконом из Li-сидерофиллитового гранита, что согласуется с более высокой дозой его авторадикационного облучения. Оптимальной для этого циркона является предварительная кислотная обработка в течение 4 ч при температуре  $180^\circ\text{C}$ . Как видно на рис. 9б, точки изотопного состава остатков циркона после обработки в указанных условиях (№ 6, 7, 8; табл. 1) аппроксимируются дискордией, нижнее пересечение которой с конкор-

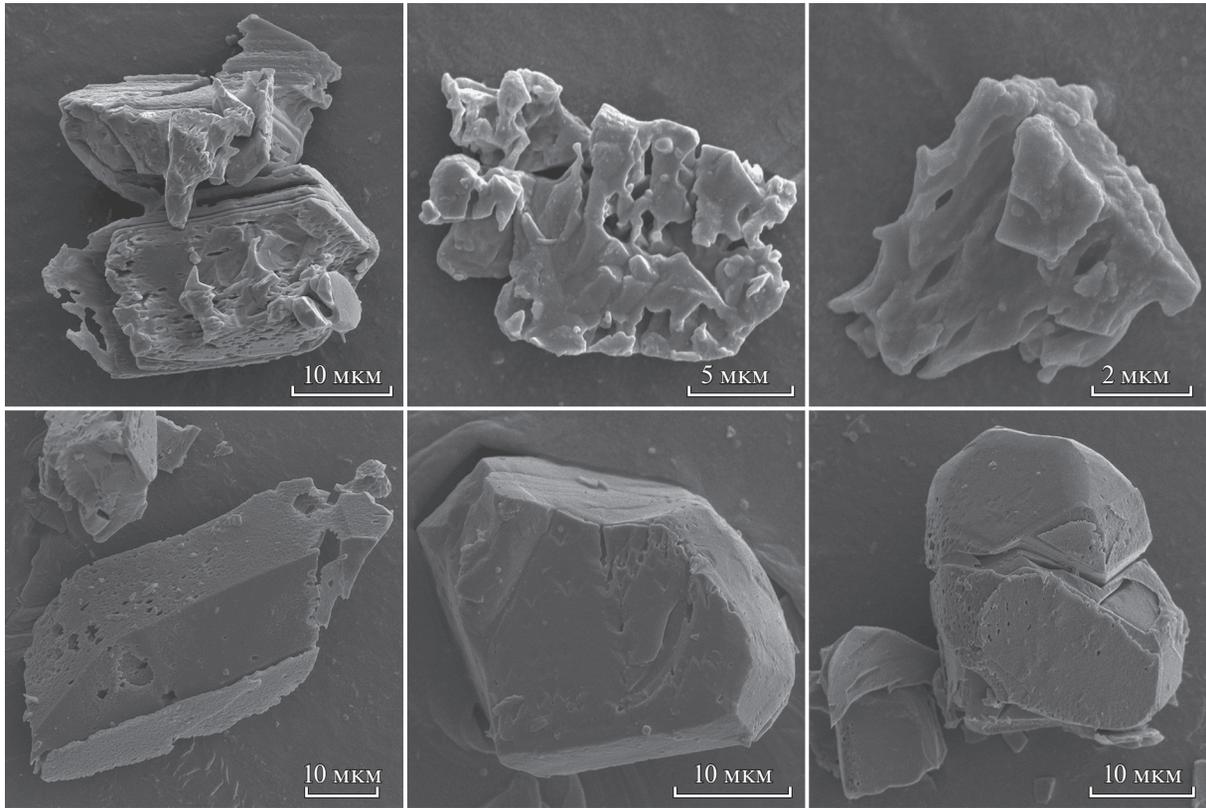
дией соответствует возрасту  $141 \pm 1$  млн лет (СКВО — 0.014, верхнее пересечение отвечает  $1575 \pm 470$  млн лет).

В результате более мягкой обработки циркона из амазонитового гранита сохраняется не только мелкокристаллический остаток, но и значительное количество внешне целых или слабо фрагментированных кристаллов циркона. Повышение температуры до  $220^\circ\text{C}$  (№ 9, табл. 1) или увеличение времени экспозиции до 6 ч (№ 10, табл. 1) приводит к значительному сокращению объема кристаллического остатка и увеличению погрешности определений U/Pb отношений. В то же время нельзя исключать, что увеличение температуры отжига до  $900^\circ\text{C}$  может способствовать частичному восстановлению кристаллическости нарушенных зон и повышению их устойчивости к кислотной обработке (№ 7 и 10, табл. 1). Оптимальным для этого циркона предполагается предварительный отжиг при температуре  $850^\circ\text{C}$ .

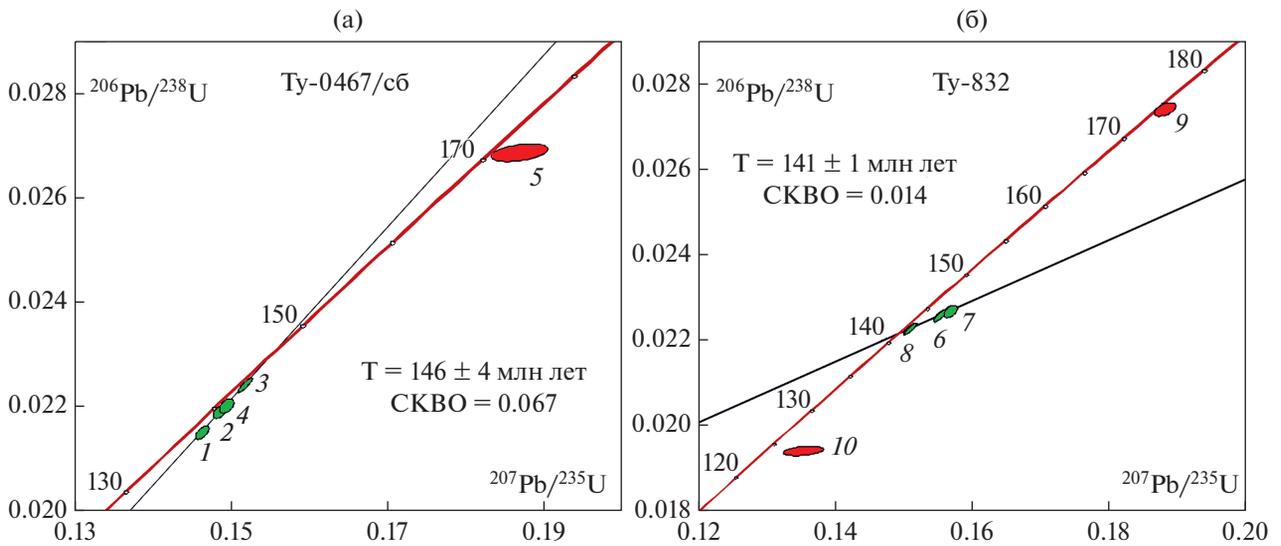
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенного исследования впервые продемонстрирована принципиальная возможность использования высокоуранового метамиктизированного циркона с высокой степенью радиационных повреждений для U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований. Показано, что для циркона с высокой дозой авторадикационного облучения возможен подбор оптимальных условий высокотемпературного отжига и кислотной обработки, обеспечивающих, с одной стороны, практически полное удаление метамиктной фазы, а с другой — получение достаточного количества материала для U-Pb (ID-TIMS) датирования. Такими условиями для изученного циркона с  $D_\alpha \geq 2 \times 10^{18}$   $\alpha$ -расп/г мы предлагаем считать высокотемпературный отжиг в течение 48 ч при температуре  $850^\circ\text{C}$  и выщелачивание в смеси 35% HF + 15% HNO<sub>3</sub> (5 : 1) при температуре  $180^\circ\text{C}$  с экспозицией 4 ч.

В пределах погрешностей оценки возраста цирконов из гранитов Тургинского массива ( $146 \pm 4$  и  $141 \pm 1$  млн лет), полученные с использованием модифицированной методики химической абразии, согласуются с известными оценками возраста формирования редкометальных гранитов кукульбейского комплекса:  $142.1 \pm 0.6$  млн лет, Rb-Sr метод (Костицын и др., 2004),  $140.3 \pm 2.6$  и  $140.6 \pm 2.9$  млн лет — U-Pb метод по циркону (Абушкевич, Сырицо, 2007). Таким образом, проведенное исследование позволило уточнить имеющиеся данные о возрасте формирования литий-фтористых гранитов Тургинского массива, которые существенно различались:  $133.8 \pm 1.2$  млн лет, Rb-Sr метод (Сырицо и др., 2021);  $143 \pm 5$  млн лет, Rb-Sr метод (Шергина, неопубл. данные);  $152.7 \pm 3.9$  млн лет, U-Pb (SIMS) по циркону (Удоратина и др., 2017).



**Рис. 8.** Микрофотографии остатков кристаллов циркона из Li-сидерофиллитового гранита первой фазы Тургинского массива после кислотной обработки с экспозицией 2 ч при 230°C.



**Рис. 9.** Диаграммы с конкордией для цирконов из Li-сидерофиллитового (а) и амазонитового (б) гранитов Тургинского массива. Номера точек на диаграммах соответствуют порядковым номерам в табл. 1.

*Благодарности.* Авторы выражают глубокую благодарность А.В. Чугаеву (ИГЕМ РАН) за ценные замечания, которые позволили значительно улучшить статью.

*Источники финансирования.* Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 18-05-00957 и 20-05-00437) и ИГГД РАН (тема FMNU-2019-0005).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абушкевич В.С., Сырицо Л.Ф.* Изотопно-геохимическая модель формирования Li-F-гранитов Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье. СПб.: Наука, 2007. 148 с.
- Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Шапова Ю.В.* JPD-анализ как основа для исследования строения зерен циркона с микронным пространственным разрешением при геохронологических построениях // Докл. АН. 2019. Т. 485. № 4. С. 479–483.
- Иванова А.А., Сырицо Л.Ф., Баданина Е.В., Сагитова А.М.* Циркон полиформационного Тургинского массива с амазонитовыми гранитами (Восточное Забайкалье) и его петрогенетическое значение // ЗРМО. 2018. Ч. 147. № 6. С. 1–21.
- Костицын Ю.А., Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю.* Rb-Sr изотопные свидетельства генетической общности биотитовых и Li-F гранитов на примере месторождений Спокойнинское, Орловское и Этыкинское (Восточное Забайкалье) // Геохимия. 2004. № 9. С. 940–948.
- Макеев А.Ф.* Радиационно-химические превращения цирконов и их применение в геохронологии. Л.: Наука, 1981. 64 с.
- Объяснительная записка к государственной геологической карте, лист М-50-IX (Калангуй). СПб: Изд-во СПб картографич. ф-ки ВСЕГЕИ, 2001. 159 с.
- Сырицо Л.Ф., Иванова А.А., Баданина Е.В., Волкова Е.В.* Амазонитовые Li-F граниты REE-Zr-Nb-Th-U специализации: геохимия, минералогия, изотопная геохронология Тургинского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2021. Т. 29. № 1. С. 64–89.
- Трошин Ю.П., Гребенщикова В.И., Бойко С.М.* Геохимия и петрология редкоземельных плюмазитовых гранитов. Новосибирск: Наука, 1983. 182 с.
- Удоратина О.В., Варламов Д.А., Цыганков А.А. и др.* Изотопно-геохимические характеристики гранитоидов Шахтаминского и Кукульбейского комплексов (Восточное Забайкалье): новые данные // Граниты и эволюция Земли: мантия и кора в гранитообразовании. 2017. С. 304–308.
- Шапова Ю.В., Вотяков С.Л., Панкрушина Е.А., Замятин Д.А.* К методике идентификации и исследования локальных особенностей структуры минералов-концентраторов редкоземельных и радиоактивных элементов по данным рамановской спектроскопии // ЕЖЕГОДНИК-2016. Тр. ИГГ УрО РАН. 2017. В. 164. С. 315–328.
- Шапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А. и др.* Оптическая спектроскопия циркона: температурные эффекты рамановского рассеяния и люминесценции, влияние структурного разупорядочения // Всероссий-
- ская молодежная научная конференция “Минералы: строение, свойства, методы исследования”. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018. С. 229–231.
- Cherniak D.J., Lanford W.A., Ryerson F.J.* Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford backscattering techniques // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. № 6. P. 1663–1673.
- Geisler T., Pidgeon R.T., van Bronswijk W., Pleyzier R.* Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon: A Raman spectroscopic study // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 1163–1176.
- Holland H.D., Kulp J.L.* Geologic age from metamict minerals // Science. 1950. V. 111. № 2882. P. 312.
- Huyskens M.H., Zink S., Amelin Y.* Evaluation of temperature-time conditions for the chemical abrasion treatment of single zircons for U-Pb geochronology // Chem. Geol. 2016. V. 438. P. 25–35.
- Krogh T.E.* A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V. 37. P. 485–494.
- Ludwig K.R.* PbDat for MS-DOS, version 1.21 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 88–542. 1991. 35 p.
- Ludwig K.R.* Isoplot 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center Spec. Publ. 2003. V. 4.
- Mattinson J.M.* A study of complex discordance in zircons using step wise dissolution techniques // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 116. P. 117–129.
- Mattinson J.M.* Zircon U-Pb chemical abrasion “CATIMS” method: Combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved and accuracy of zircon ages // Chem. Geol. 2005. V. 220. P. 47–66.
- Nasdala L., Irmer G., Wolf D.* The degree of metamictization in zircon: A Raman spectroscopic study // Eur. J. Mineral. 1995. P. 471–478.
- Nasdala L., Pidgeon R.T., Wolf D., Irmer G.* Metamictization and U-Pb isotopic discordance in single zircons: A combined Raman microprobe and SHRIMP ion probe study // Mineral. Petrol. 1998. V. 62. № 1–2. P. 1–27.
- Nasdala L., Wenzel M., Vavra G. et al.* Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V. 141. P. 25–144.
- Nasdala L., Smith D.C., Kaindl R., Ziemann M.A.* Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research // EMU Notes in Mineral. 2004. V. 6. № 9. P. 1–63.
- Stacey J.S., Kramers I.D.* Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // Earth Planet. Sci. Lett. 1975. V. 26. № 2. P. 207–221.
- Steiger R.H., Jager E.* Subcommission of geochronology: Convention of the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. V. 36. № 2. P. 359–362.
- Widmann P., Davies J.H.F.L., Schaltegger U.* Calibrating chemical abrasion: Its effects on zircon crystal structure, chemical composition and U-Pb age // Chem. Geol. 2019. V. 511. P. 1–10.
- Zhang M., Salje E.K.* Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state // J. Physics: Condensed Matter. 2001. V. 13. № 13. P. 3057.

## U-Pb (ID-TIMS) Geochronological Studies of High-Uranium Metamict Zircons: New Opportunities of Familiar Approaches

A. A. Ivanova<sup>1</sup>, E. B. Salnikova<sup>1</sup>, A. B. Kotov<sup>1</sup>, Yu. V. Plotkina<sup>1</sup>,  
E. V. Tolmacheva<sup>1</sup>, L. F. Syritso<sup>2</sup>, and V. N. Bocharov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia*

On the example of the Li-F Turga massif (Eastern Transbaikalia) the principal possibility of using high-uranium metamict zircon with a high self-irradiation  $\alpha$ -dose for U-Pb geochronological studies (ID-TIMS) is demonstrated. There is an optimized methodology of “chemical abrasion”, accompanied by preliminary high-temperature annealing, the efficiency of which is confirmed by the Raman spectroscopy. It was demonstrated for zircon with high self-irradiation  $\alpha$ -dose that selection of optimal conditions of high-temperature annealing and preliminary acid treatment allow to remove metamict phases with saving proper material for U-Pb (ID-TIMS) studies.

*Keywords:* zircon, high-temperature annealing, acid treatment, U-Pb geochronological studies, Turga massif, Eastern Transbaikalia

УДК 550.425

## β-ФАКТОРЫ ТИТАНИТА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ ТИТАНИТ–ИЛЬМЕНИТ–РУТИЛ

© 2021 г. Д. П. Крылов\*

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

\*e-mail: dkrylov@dk1899.spb.edu

Поступила в редакцию 07.12.2020 г.

После доработки 12.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Методом “замороженных фононов” теории функционала плотности впервые определены температурные зависимости β-факторов  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  титанита (с учетом основных изоморфных замещений  $\text{Al} + \text{F} \Leftrightarrow \text{Ti} + \text{O}$ ,  $\text{Ti} + \text{O} \Leftrightarrow \text{Al} + \text{OH}$ ,  $\text{Ti} + \text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}$ ) и ильменита (с учетом замещения  $\text{Fe} \Leftrightarrow \text{Mg}$ ). Факторы фракционирования изотопов кислорода между титанитом ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), ильменитом ( $\text{FeTiO}_3$ ) и рутилом ( $\text{TiO}_2$ ) при изотопных равновесиях определяется соотношениями:

$$1000 \ln \alpha_{\text{ttn-ilm}} = 1000 \ln \beta_{\text{ttn}} - 1000 \ln \beta_{\text{ilm}} = 1.96836x - 0.10514x^2 + 0.00319x^3,$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{ttn-rt}} = 1000 \ln \beta_{\text{ttn}} - 1000 \ln \beta_{\text{rt}} = 1.80155x - 0.09262x^2 + 0.00288x^3, \quad x = 10^6/T^2 \text{ (K}^{-2}\text{)}.$$

Результаты могут использоваться в геотермометрии, особенно в кальций-силикатных и кальций-щелочных породах магматического, метаморфического и метасоматического происхождения.

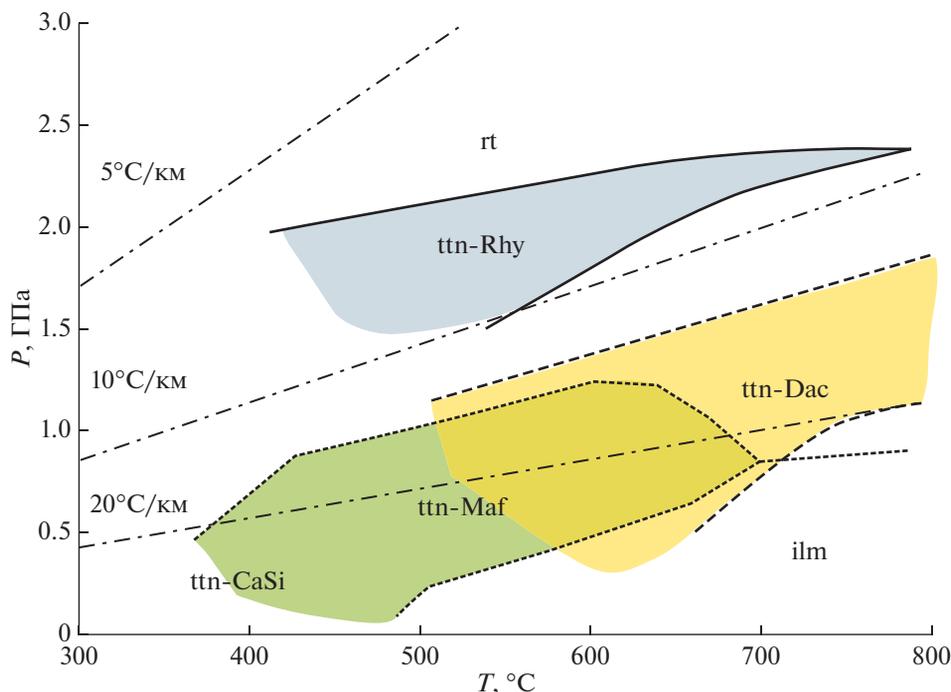
**Ключевые слова:** β-факторы, фракционирование изотопов кислорода, титанит, ильменит, рутил, изотопная геотермометрия

DOI: 10.31857/S0869590321050046

Титанит (ttn, или сфен) – ортосиликат  $\text{CaTiSiO}_4\text{O}$ , встречающийся в виде акцессорного минерала в магматических, метаморфических и осадочных породах. Стабильность титанита во многом определяется соотношением  $\text{Ca}/\text{Al}$ , фугитивностью летучих компонентов (Frost et al., 2000) и ограничивается реакциями с образованием (или разложением) других Ti-содержащих фаз, главным образом ильменита (ilm,  $\text{FeTiO}_3$ ) и рутила (rt,  $\text{TiO}_2$ ) (рис. 1). Титанит обычно присутствует в породах с пониженным содержанием Al (кальций-силикатные породы, базиты). Состав титанита может значительно отклоняться от  $\text{CaTiSiO}_5$  (Ti-ttn), особенно за счет замещений  $\text{Al} + \text{F} \Leftrightarrow \text{Ti} + \text{O}$  (до 55 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Ti} + \text{O} \Leftrightarrow \text{Al} + \text{OH}$  (вплоть до конечного члена вуагнатита  $\text{CaAlSiO}_4\text{OH}$ , наиболее характерного для относительно низкотемпературных условий) (Krüger et al., 2015) и  $\text{Ti} + \text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}$ . Повышенные содержания алюминия и фтора отмечаются для высоких и ультравысоких давлений. Пространственная группа титанита варьирует от низкотемпературной формы  $P2_1/c$  ( $\alpha$ -ttn) ( $\beta$ -ttn  $A2/a$  при  $T > 485$  К) до  $C2/c$  ( $\gamma$ -ttn при  $T > 825$  К или  $P > 3.5$  ГПа) (Malcherek, Fischer, 2018).

Поскольку титанит принимает участие в многочисленных реакциях минералообразования (включая как Ti-содержащие фазы – ильменит и рутил, так и силикаты, карбонаты, компоненты флюи-

да), он может быть использован в качестве трасера термодинамических процессов (барометр по содержанию Al-ttn, Kapp et al., 2009; термометр по содержанию Zr в титаните, Hayden et al., 2008; Kohn, 2017 и др.). В качестве примеров реакций, ограничивающих поля стабильности титанита в породах разного состава и при различных интенсивных параметрах процессов ( $P$ ,  $T$ , состав флюида), можно привести  $\text{ilm} + \text{qtz} + \text{CaO} \Leftrightarrow \text{ttn} + \text{usp}$ ;  $\text{ttn} + \text{fa} \Leftrightarrow \text{hed} + \text{ilm}$ ;  $\text{ttn} + \text{usp} + \text{qtz} \Leftrightarrow \text{hed} + \text{ilm}$ ;  $\text{qtz} + \text{cc} + \text{rt} \Leftrightarrow \text{ttn} + \text{CO}_2$ ;  $\text{zo} + \text{qtz} + \text{rt} \Leftrightarrow \text{ttn} + \text{an}$  (где qtz – кварц, usp – ульвошпинель, fa – фаялит, hed – геденбергит, cc – кальцит, zo – цоизит, an – анортит) и многие другие (Frost et al., 2000). Изотопные эффекты соответствующих фазовых превращений могут характеризовать условия образования или преобразования титанита, если известны зависимости факторов фракционирования изотопов между титанитом и другими фазами от температуры. Такие зависимости были получены полуэмпирически (методом “инкрементов”, Hoffbauer et al., 1994, Zheng et al., 2003), а также эмпирически (“природные” калибровки, King et al., 2001). Проблемы, связанные с применением перечисленных методов для определения факторов фракционирования изотопов, неоднократно отмечались (например, Chacko et al., 2001; Horita, Clayton, 2007). Так, метод инкрементов до сих пор



**Рис. 1.** Области стабильности титанита в метаморфических породах (схематическое представление по данным Kohn, 2017).

ttn-Rhy, ttn-Dac – в породах кислого состава (метариолиты и дациты); ttn-Maf – в породах основного состава, ttn-CaSi – в кальций-силикатных породах. При повышенных давлениях титанит замещается рутилом (rt), при пониженных давлениях – ильменитом (ilm).

Штрихпунктирные линии соответствуют геотермическому градиенту 5, 10 и 20°C/км.

не обеспечивает адекватное описание эффектов масс катионов, влияния гидроксильных групп и ковалентности связи на величину изотопного фракционирования. При этом отмечается, что основанные на силах связи методы (в том числе и все варианты метода инкрементов) по сути “являются производными подходами, в которых энергии связи служат в качестве меры энергии колебаний, являющиеся исходной причиной фракционирования изотопов, ... не составляют какую-либо отдельную теорию изотопного фракционирования, ... и могут использоваться для оценки изотопного фракционирования только пока нет либо экспериментальных данных, либо результатов теоретических вычислений” (Chacko et al., 2001, P. 31–32). При построении природных (эмпирических) калибровок необходимо выполнение нескольких критериев, включая достижение и сохранение изотопного равновесия и возможность определения соответствующих температур с помощью независимых изотопных или других термометров (там же, P. 33).

Цель настоящей работы – определение изотопного фракционирования кислорода между титанитом и другими Ti-содержащими фазами (в частности, рутилом и ильменитом) на основе вычисления β-факторов. Тем самым, условия реакций изотопного обмена могут быть сопоставлены

с условиями реакций образования или преобразования Ti-содержащих фаз и использованы в геотермометрии и петрохронологии. Для рутила значения β-факторов были определены ранее (Крылов, Кузнецов, 2019), для сфена и ильменита температурные зависимости β-факторов получены в настоящей работе из “первых принципов” (без использования каких-либо эмпирических предположений) с применением теории функционала плотности (DFT).

### МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ

Фактор фракционирования изотопов между фазами А и В,  $10^3 \ln \alpha_{AB}$  можно определить на основе изменения частот колебаний при замещении изотопов. При изотопном равновесии  $1000 \ln \alpha_{AB} = 1000 \ln \beta_A - 1000 \ln \beta_B$  (Chacko et al., 2001), а величины β (“β-факторы”) в гармоническом приближении (например, Meheut et al., 2007):

$$\ln \beta = \frac{1}{N_q} \sum_{\{q\}} \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{3N_{at}} \ln \left( \frac{v_{q,i}^* \sinh(hv_{q,i}/2kT)}{v_{q,i} \sinh(hv_{q,i}^*/2kT)} \right) \right], \quad (1)$$

где  $v_{q,i}$  – частоты нормальных колебаний (фононов) с волновым вектором  $q$  первой зоны Бриллюэна и индексом фононной ветви  $i$  от 1 до

**Таблица 1.** Значения  $\beta$ -факторов ( $1000\ln\beta$ ) титанита, ильменита и крайних членов изоморфизма

$T, ^\circ\text{C}$	$x$	CaTiSiO <sub>4</sub> O			Изоморфные миналы				ilm	gklt
		$C2/c$	$A2/a$	$P2_1/c$	vua	AlF	FeOH	Zr-ttn		
0	13.403	95.61	96.00	94.87	102.05	102.76	95.79	89.36	79.75	80.094
100	7.182	55.34	55.58	54.89	59.32	59.66	55.45	51.57	45.02	46.493
200	4.467	35.83	35.98	35.54	38.74	38.70	36.15	33.32	28.72	29.888
300	3.044	24.97	25.08	24.77	27.15	26.99	25.32	23.20	19.84	23.335
400	2.207	18.35	18.43	18.20	20.03	19.85	18.67	17.04	14.50	15.569
500	1.673	14.03	14.09	13.92	15.36	15.18	14.31	13.02	11.05	11.665
600	1.312	11.07	11.12	10.98	12.13	11.98	11.31	10.27	8.70	9.140
700	1.056	8.95	8.99	8.88	9.82	9.69	9.15	8.30	7.02	7.365
800	0.868	7.38	7.41	7.32	8.11	7.99	7.56	6.85	5.78	6.063
900	0.727	6.19	6.22	6.14	6.81	6.70	6.34	5.74	4.85	5.084
1000	0.617	5.27	5.29	5.22	5.79	5.70	5.40	4.88	4.12	4.320
1100	0.530	4.53	4.55	4.50	4.99	4.91	4.65	4.20	3.54	3.714
1200	0.461	3.94	3.96	3.91	4.34	4.27	4.04	3.66	3.08	3.233
1300	0.404	3.46	3.48	3.43	3.81	3.75	3.55	3.21	2.70	2.835
1400	0.357	3.06	3.08	3.04	3.37	3.32	3.14	2.84	2.39	2.506
1500	0.318	2.73	2.74	2.71	3.01	2.96	2.80	2.53	2.13	2.233
Коэффициенты полинома $ax - bx^2 + cx^3$ для вычисления $1000\ln\beta$										
	a	8.62408	8.66486	8.55831	9.52309	9.34685	8.86713	7.99452	6.71927	7.04829
	b	0.14699	0.14854	0.14717	0.21441	0.16703	0.19549	0.12987	0.06874	0.08002
	c	0.00267	0.00272	0.00274	0.00537	0.00311	0.00501	0.00230	0.00085	0.00109

Примечание. Коэффициенты полиномов аппроксимированы с шагом  $10^\circ\text{C}$  при коэффициенте корреляции  $R^2 > 0.99$ ; в таблице представлены значения  $1000\ln\beta$  с шагом  $100^\circ\text{C}$ ;  $x = 10^6/T^2$  ( $\text{K}^{-2}$ ).  $C2/c$ ,  $A2/a$ ,  $P2_1/c$  – пространственные группы симметрии титанита. *vua* – CaAlSiO<sub>4</sub>OH (вуагнатит), *AlF* – CaAlSiO<sub>4</sub>F, *FeOH* – CaFe<sup>3+</sup> + SiO<sub>4</sub>OH, *Zr-ttn* – CaZrSiO<sub>4</sub>O, *ilm* – ильменит, *gklt* – MgTiO<sub>3</sub> (гейкелит).

$3N_{\text{at}}$  ( $N_{\text{at}}$  – количество атомов),  $T$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ,  $h$  и  $k$  – постоянные Планка и Больцмана,  $N$  – число атомов, подвергающихся изотопному замещению,  $N_q$  – количество векторов  $q$ , учитываемых при суммировании. Надстрочный индекс \* относится к более тяжелому изотопу.

Для определения частот колебаний различных изотопологов применен метод “замороженных фононов” теории функционала плотности (DFT) с использованием набора гауссовых полноэлектронных базисов и функционала V3LYP после оптимизации параметров решетки и координат атомов (программа CRYSTAL17) (детали см. в Приложении А). Далее, согласно соотношению (1), вычислены величины  $1000\ln\beta$  для различных температур (от 0 до  $1500^\circ\text{C}$  с шагом  $10^\circ\text{C}$ ) и определены температурные зависимости  $1000\ln\beta$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $\beta$ -ФАКТОРОВ

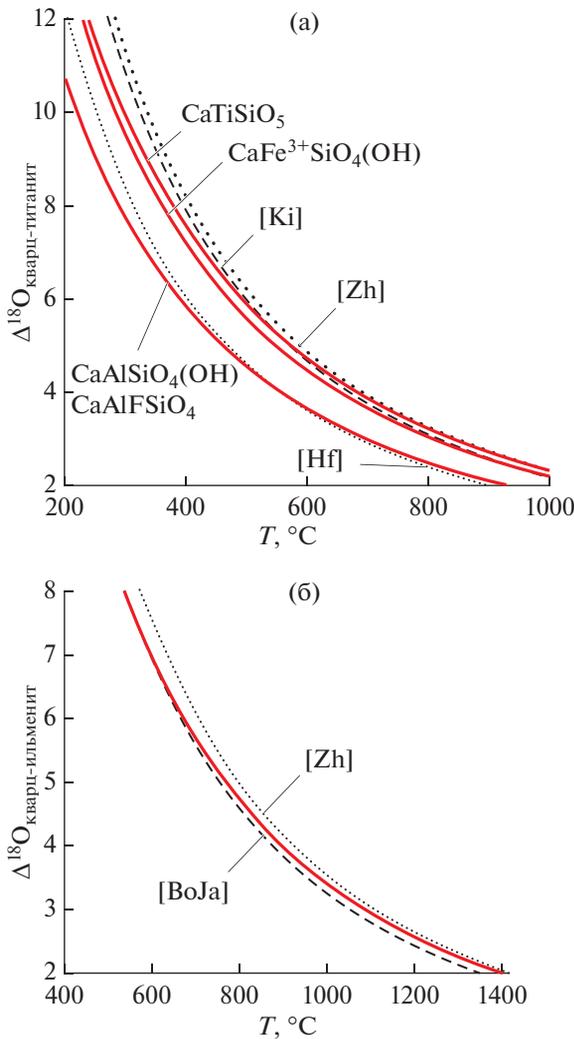
$\beta$ -факторы для отдельных полиморфных модификаций титанита ( $P2_1/c$ ,  $A2/a$ ,  $C2/c$ ), крайних членов изоморфных замещений титанита

CaAlSiO<sub>4</sub>F (*AlF-ttn*), CaFe<sup>3+</sup> + SiO<sub>4</sub>OH (*FeOH-ttn*), CaAlSiO<sub>4</sub>OH (*vua*), ильменита и рутила (для последнего, Крылов, Кузнецов, 2019) представлены посредством аппроксимирующих полиномов в виде  $1000\ln\beta = Ax + Bx^2 + Cx^3$ ,  $x = 10^6/T^2$  ( $\text{K}^{-2}$ ) (табл. 1). Форма представления в виде кубического полинома, принятая в настоящей работе, обеспечивает хорошую точность представления результатов в пределах всего диапазона температуры (коэффициент детерминации  $R^2 > 0.999$  при  $T$  от 0 до  $1500^\circ\text{C}$ ).

Для всех полиморфных модификаций CaTiSiO<sub>5</sub> вычисленные  $\beta$ -факторы практически одинаковы и обобщенное соотношение для чистого титанита (без изоморфных примесей) записывается в виде:

$$1000\ln\beta(\text{ttn}) = 8.68763x - 0.17388x^2 + 0.00404x^3 \quad (0 < T < 1500^\circ\text{C}). \quad (2)$$

С учетом же изоморфных замещений и при условии идеальности соответствующих твердых растворов, выражения  $\beta$ -факторов отдельных компонентов твердых растворов можно объединить



**Рис. 2.** Факторы фракционирования  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  между кварцем и титанитом (а) и кварцем и ильменитом (б) в зависимости от температуры. Сплошные линии – рассчитаны по данным настоящей работы (титанит) и (Qin et al., 2016) (кварц:  $1000 \ln \beta_{\text{qtz}} = 12.55277x - 0.41976x^2 + 0.01979x^3$ ); пунктирная линия – эмпирические (природные) калибровки ([Ki]: King et al., 2001 для титанита и [BoJa]: Bottinga, Javoy, 1975 для ильменита); точечные линии – полуэмпирические калибровки методом инкрементов ([Hf]: Hoffbauer et al, 1994) и модифицированных инкрементов ([Zh]: Zheng et al., 2003). Факторы фракционирования  $\text{CaAlSiO}_4(\text{OH})$  и  $\text{CaAlFSiO}_4$  практически идентичны и на рисунке (а) представлены единой линией.

согласно соотношению  $1000 \ln \beta \approx \sum (1000 \ln \beta_i) X_i$ . Например, если титанит ( $\text{ttn}\Sigma$ ) представляет твердый раствор  $\text{CaTiSiO}_5$ ,  $\text{CaAlSiO}_4\text{F}$  и  $\text{CaAlSiO}_4\text{OH}$ , то:

$$1000 \ln \beta(\text{ttn}\Sigma) = S \times 1000 \ln \beta_S + A \times 1000 \ln \beta_A + V \times 1000 \ln \beta_V,$$

где S, A, V – молярные содержания кислорода в  $\text{CaTiSiO}_5$ ,  $\text{CaAlSiO}_4\text{F}$  и  $\text{CaAlSiO}_4\text{OH}$  соответствен-

но и условие нормирования записывается в виде:  $1 - S = A + V$ . Таким образом,

$$1000 \ln \beta(\text{ttn}) = (8.68763 + 0.65922A + 0.83546V)x - (0.17388 - 0.00685A + 0.04053V)x^2 + (0.00404 - 0.00093A + 0.00133V)x^3. \quad (3)$$

Аналогичное соотношение определено и для ильменита (табл. 1):

$$1000 \ln \beta(\text{ilm}) = 6.71927x - 0.06874x^2 + 0.00085x^3 \quad (0 < T < 1500^\circ\text{C}). \quad (4)$$

При изоморфизме  $\text{FeTiO}_3 \leftrightarrow \text{MgTiO}_3$  (гейкелит, gklt):

$$1000 \ln \beta(\text{ilm} - \text{gklt}) = (1 - X_{\text{gklt}}) \times 1000 \ln \beta_{\text{FeTiO}_3} + X_{\text{gklt}} 1000 \ln \beta_{\text{gklt}} = (6.71927 + 0.32902X_{\text{gklt}})x - (0.06874 + 0.01128X_{\text{gklt}})x^2 + (0.00085 + 0.00024X_{\text{gklt}})x^3.$$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Сравнение факторов изотопного фракционирования  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  титанита и ильменита с результатами полуэмпирических и эмпирических калибровок*

Для сравнения с калибровками изотопного фракционирования кислорода титанита, полученного эмпирическими (природные калибровки, King et al., 2001) и полуэмпирическими методами (калибровки методом инкрементов, Zheng, 1993; Hoffbauer et al., 1994), в качестве единой референтной связи используется Si–O (в кварце). На рис. 2а показаны факторы фракционирования между кварцем и титанитом, определенные разными методами в зависимости от температуры. На рис. 3 демонстрируются возможные отклонения значений температуры, вычисленных с помощью различных калибровок, относительно рассчитанных в настоящей работе. Значительные расхождения могут обуславливаться, например, отсутствием равновесия и неточностью определения температуры в природных минеральных ассоциациях (природные эмпирические калибровки); отсутствием критериев достоверности и точности применения эмпирических закономерностей в полуэмпирических калибровках (Horita, Clayton, 2007).

По нашим данным, в сочетании с известными  $1000 \ln \beta$  кварца (Qin et al., 2016) фактор изотопного фракционирования кислорода между кварцем и титанитом без изоморфных примесей:

$$1000 \ln \alpha_{\text{qtz-ttn}} = 1000 \ln \beta_{\text{qtz}} - 1000 \ln \beta_{\text{ttn}} = 3.86514x - 0.24588x^2 + 0.01575x^3. \quad (5)$$

При  $T > 400\text{--}500^\circ\text{C}$  соотношение (5) соответствует эмпирическим (King et al., 2001) и полуэмпирическим зависимостям, полученным методом “модифицированных” инкрементов (Zheng et al., 2003) с отклонениями, не превышающими 0.2–0.3‰ (рис. 2а). В то же время в широкой области температур наблюдаются значительные (около 1‰) расхождения с другими полуэмпирическими калибровками (Hoffbauer et al., 1994). Необходимо отметить существенное влияние CaAl-ttn компоненты на изотопное фракционирование титанита (рис. 2а). Интервал применимости полуэмпирических калибровок (Zheng et al., 2003) ограничен, и при  $T < 400^\circ\text{C}$  сопоставление калибровок недостоверно.

Величина изотопного фракционирования кислорода между кварцем и ильменитом определяется соотношением:

$$1000 \ln \alpha_{\text{qtz-ilim}} = 1000 \ln \beta_{\text{qtz}} - 1000 \ln \beta_{\text{ilim}} = 5.83350x - 0.35102x^2 + 0.01894x^3. \quad (6)$$

Полученные значения отличаются от известных калибровок температурных зависимостей  $1000 \ln \alpha_{\text{qtz-ilim}}$ , полученных методом модифицированных инкрементов, на величины до 2‰ при  $T \approx 400\text{--}600^\circ\text{C}$  (Zheng et al., 2003). Расхождение оценок температуры, полученных согласно теоретическим калибровкам относительно полуэмпирических/эмпирических зависимостей в температурном интервале  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ , меняется от 40 до  $-10^\circ\text{C}$ , при повышении температуры уменьшается до  $-40\text{--}-60^\circ\text{C}$  (рис. 3).

Отметим, что вхождение Zr в структуру титанита, которое применяется в качестве термометра (Hayden et al., 2008), в соответствии с реакцией  $\text{CaTiSiO}_5 + \text{zrn} = \text{CaZrSiO}_5 (\text{Zr-ttn}) + \text{rt} + \text{qtz}$  оказывает влияние на соответствующее изотопное равновесие только при значительных концентрациях Zr. Тем не менее, учитывая большое содержание  $\text{ZrO}_2$  в титаните из пород щелочных магматических серий (до 15.3 мас. %  $\text{ZrO}_2$ , Chakmouradian et al., 2003), замещение  $\text{Ti} \Rightarrow \text{Zr}$  может приводить к заметным изменениям фактора изотопного фракционирования между титанитом и другими фазами. При этом значения величины  $\beta$  изоморфной смеси ttn и Zr-ttn определяются по соотношению:

$$1000 \ln \beta(\text{ttn}) = (1 - X_{\text{Zr}}) \times 1000 \ln \beta(\text{ttn}) + X_{\text{Zr}} \times 1000 \ln \beta(\text{Zr-ttn}), \quad (7)$$

где  $1000 \ln \beta(\text{ttn})$  и  $1000 \ln \beta(\text{Zr-ttn})$  –  $\beta$ -факторы соответствующих минералов (табл. 1), а  $X_{\text{Zr}}$  – мольная доля Zr в титаните ( $\text{ttn} + \text{Zr-ttn} = 1$ ).

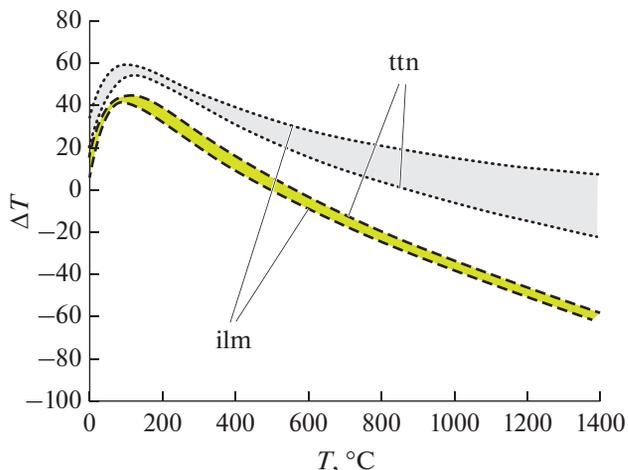


Рис. 3. Различие оценок температуры, вычисленных с использованием разных калибровок относительно результатов DFT (настоящая работа). Условные обозначения см. рис. 2.

### Влияние давления на изотопное фракционирование

Влияние давления на  $\beta$ -факторы можно определить посредством равенства:

$$\left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \approx - \frac{V}{K_T} \left( \frac{\Delta \ln \beta}{\Delta V} \right)_T, \quad (8)$$

где  $K_T$  – изотермический модуль объемной упругости,  $V$  – объем ячейки,  $P$  – давление, ГПа. Таким образом, определение влияния давления на величину  $\beta$ -фактора сводится к определению  $\beta$ -факторов для разных объемов решетки минералов (что полностью согласуется с расчетами влияния давления непосредственно по изменениям отдельных частот колебаний: Polyakov, Kharlashina, 1994; Polyakov, 1998). В качестве оценок  $K_T$  приняты значения, рассчитанные в рамках квазигармонического приближения (CRYSTAL17, Erba, 2014) (табл. 2) и соответствующие известным экспериментальным данным (например, Kunz et al., 2000).

Оценки изменения  $1000 \ln \beta$  в зависимости от давления по соотношению (8), выраженные в виде кубического полинома от  $x = 10^6/T^2$ , представлены в табл. 2. При пониженных температурах влияние величины давления на  $\beta$ -факторы больше, чем влияние давления той же величины при высоких температурах. Например, при  $T = 100^\circ\text{C}$   $1000 \Delta \ln \beta / \Delta \ln V \approx -83$ , при  $T = 500^\circ\text{C}$   $1000 \Delta \ln \beta / \Delta \ln V \approx -22.5$ , а при  $T = 1000^\circ\text{C}$   $1000 \Delta \ln \beta / \Delta \ln V \approx -8.6$ . Наши вычисления при различных объемах ячеек титанита и ильменита показывают, что при сверхвысоких давлениях  $\beta$ -факторы могут значительно меняться. Например, при температуре  $300^\circ\text{C}$  и давлении более 2 ГПа  $1000 \ln \beta_{\text{ttn}}$  и  $1000 \ln \beta_{\text{ilim}}$  могут увеличиваться более чем на 0.5–0.6. При очень низком градиенте  $5^\circ\text{C}/\text{км}$  уве-

Таблица 2. Влияние давления на β-факторы

Соединение	V (Å <sup>3</sup> )	K <sub>T</sub> , ГПа	∂K <sub>T</sub> /∂P	Δ1000lnβ/ΔP		
				a <sub>p</sub>	b <sub>p</sub>	c <sub>p</sub>
Титанит	375.6	140	3.7	0.11080	-0.00467	0.00014
AlF-титанит	355.4	129	3.8	0.10945	-0.00367	0.00009
Вуагнатит	352.6	107	3.7	0.09090	-0.00034	0.00012
Ильменит	108.3	173	4.2	0.10018	-0.00162	0.00002
Рутил	61.6	242	5.2	0.09901	-0.00233	0.00005

Примечание. Расчеты изотермического модуля объемной упругости ( $K_T$ ) и  $\partial K_T/\partial P$  выполнены в рамках квазигармонического приближения с использованием автоматизированного алгоритма (Приложение Б, Егба, 2013).  $V$  (Å<sup>3</sup>) – оптимизированный объем ячейки в стандартных условиях. Поправка на давление вычисляется согласно соотношению (8):  $\Delta 1000 \ln \beta \approx P$  (ГПа)  $\times$   $(a_p x + b_p x^2 + c_p x^3)$ . Для удобства функция  $\Delta 1000 \ln \beta = 1000 \ln \beta(P) - 1000 \ln \beta(1 \text{ бар})$  приведена в виде кубического полинома в зависимости от  $x = 10^6/T^2$  (К<sup>-2</sup>).

личение давления до 3 ГПа возможно при  $T$  около 500°C (что также может привести к увеличению  $1000 \ln \beta$  на  $\approx 0.5-0.6$ ), а при умеренном градиенте (10°C/км) такое же давление достигается только при  $T > 1000^\circ\text{C}$  (с возможным увеличением  $1000 \ln \beta \approx$  на 0.2). Чем ниже геотермический градиент, тем существеннее может быть отклонение значения  $\beta$  (в зависимости от  $P$ ). Однако изменения β-факторов практически одинаково для титанита, ильменита и рутила (табл. 2) и даже при экстремальных условиях (за пределами нормального или даже ультранизкого геотермического градиента) взаимно компенсируется и не оказывает какого-либо существенного влияния на фракционирование изотопов *между* фазами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые без каких-либо эмпирических допущений на основе теории функционала плотности в гармоническом приближении определены β-факторы <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O титанита и ильменита. В сочетании с известными β-факторами рутила, определенного тем же методом (Крылов, Кузнецов, 2019), или любых других равновесных с титанитом фаз (например, кварца, который использован в качестве референтной фазы при сопоставлении с эмпирическими и полуэмпирическими калибровками) полученные результаты могут применяться в геотермометрии, что может быть особенно актуально при отсутствии изотопных анализов других фаз в изотопном равновесии с Ti-содержащими минералами. Факторы изотопного фракционирования CaTiSiO<sub>5</sub> практически не меняются при фазовых преобразованиях  $C2/c \Leftrightarrow A2/a \Leftrightarrow P2_1/c$ . Экстремальные давления могут приводить к некоторым изменениям β-факторов отдельных Ti-содержащих минералов, однако не оказывают какого-либо значимого влияния на фракционирование изотопов *между* титанитом, ильменитом и рутилом.

Однако существенное влияние на величину константы равновесия может оказывать вхождение изоморфных примесей. В том числе замещения CaAlSiO<sub>4</sub>F (характерные для высокобарических условий) и CaAlSiO<sub>4</sub>OH необходимо учитывать при определении температуры. Другие конечные члены изоморфных замещений в титаните также могут быть учтены (например, по соотношениям 3 или 7, учитывая β-факторы крайних членов изоморфных замещений, табл. 1), но их влияние менее заметно либо из-за близости β-факторов (CaFe<sup>3+</sup> + SiO<sub>4</sub>OH), либо ввиду обычно незначительных концентраций (CaZrSiO<sub>4</sub>O). Представляется перспективным применение определенных факторов изотопного фракционирования при изучении, в частности различных стадий кристаллизации кальций-щелочных плутонов, метаморфических (“ttn-петрохронология”, Kohn, 2017), гидротермальных и метасоматических пород, обогащенных Ti-содержащими минералами.

*Благодарности.* Автор выражает глубокую признательность рецензентам Е.О. Дубининой и В.Б. Полякову за конструктивные замечания, которые во многом способствовали улучшению статьи. Вычислительные ресурсы предоставлены РЦ “ВЦ СПбГУ” (<http://cc.spbu.ru>).

*Источники финансирования.* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-05-00175) и темы НИР FMUW-2021-0003.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А.

### Расчет колебательных спектров

Частоты колебаний вычисляются, исходя из сил взаимодействия между всеми атомами кристаллической решетки (вторая производная энергии по величинам смещений атомов). Для определения действующих на какой-либо атом сил по методу “замороженных фононов” (реализованному в программе CRYSTAL) производится смещение этого атома относительно равновесного положе-

ния, и энергия фонона вычисляется как функция величины смещения в зависимости от различия энергии решетки со смещенным атомом от энергии идеальной решетки. Вычисление методом замороженных фононов для общего волнового вектора осуществляется с помощью построения расширенных ячеек, для которых волновой вектор  $q$  является вектором обратной решетки, линейные размеры которой должны быть не менее чем  $2\pi/|q|$  (Baroni et al., 2001). Для представления атомов использованы наборы гауссовых полноэлектронных базисов (Krüger et al., 2015, <http://www.crystal.unito.it>): Ti (86-51(3d)G), Al (88-311G), Ca (86-511G21), Si (86-311G1), O (8-411G1), F (73-11G1) (Krüger et al., 2015), H (3-1p1G), Fe (TVZP, тройной зета-базис с поляризацией, Peintinger et al., 2013) и Mg (8-511G). Для вычисления взаимодействия между атомами применен функционал V3LYP.

Вычисления включали два этапа: оптимизацию параметров решетки и определение частот колебаний изотопологов (аналогичные параметры вычислений использованы ранее, Крылов, 2019). В процессе оптимизации геометрии (по квази-ньютонскому алгоритму) определялись координаты ядер атомов и параметры решетки с минимальной энергией. Сходимость в процессе оптимизации оценивалась по среднеквадратичному отклонению (RMS) и абсолютному значению наибольшей компоненты градиентов и смещений ядер для всех атомов. Для максимальных и среднеквадратичных (RMS) градиентов выбраны значения (0.00012, 0.00003 а.у). Достоверность проведенных DFT вычислений подтверждается сравнением вычисленных в результате оптимизации геометрических параметров ячеек с экспериментальными. Отклонения от параметров решетки, полученных экспериментально (Gutmann et al., 2013) для кристаллографических параметров примитивной ячейки, не превышают 2–3%.

Нахождение частот фононов в точке  $\Gamma = (0, 0, 0)$  сводится к диагонализации взвешенной на массы атомов матрицы вторых производных энергии по смещениям атомов (Pascale et al., 2004; Dovesi et al., 2013):

$$W_{ij}(0) = \sum_G \frac{H_{\alpha i, \beta j}^{0G}}{\sqrt{M_i M_j}},$$

где  $H_{ij}^{0G}$  – это вторая производная энергии  $V(u)$  в равновесии относительно атома  $\alpha$  в ячейке 0 и атома  $\beta$  из ячейки  $G$ ,  $M$  – массы атомов. Совокупность собственных значений матрицы  $W$ ,  $\kappa_n$  представляет квадраты частот колебаний  $\omega^2$ . В общем случае ( $q$  может быть отлична от  $\Gamma$ ) вычисления производятся по расширенным ячейкам, размеры которых определяются набором точек зоны Бриллюэна, обеспечивающих необходимую представительность суммирования по  $q$ -векторам и точ-

ность результатов ( $\omega$ ). Расширенные ячейки (“суперячейки”) строились посредством линейных преобразований единичных векторов примитивных ячеек (Dovesi et al., 2018). В настоящей работе вычисления проведены по расширенным ячейкам с  $Nq = 1$  (исходная ячейка), 2, 4 и 8. Сходимость результатов для  $ttn$  и  $ilm$  с точностью  $<0.01\%$  достигнута при  $Nq = 8$ .

Точность вычислений в программе CRYSTAL контролировалась набором параметров, в том числе TOLINTEG (сходимость кулоновских и обменных интегралов) со значениями 8 8 8 9 30 и критерием сходимости энергии самосогласованного поля (SCF), установленном на уровне  $10^{-12}$  Хартри. Точность суммирования по узлам обратной решетки определяется факторами сжатия  $IS = 6$  (титанит) и  $IS = 8$  (ильменит), что соответствует 112 независимым  $q$ -векторам неприводимой части зоны Бриллюэна (IBZ) титанита и 90 независимым  $q$ -векторам IBZ ильменита. При расчетах матричных элементов обменно-корреляционного потенциала применена прецизионная сетка из 75 радиальных и 974 угловых точек (параметр XLGRID). Достоверность полученных значений для параметров решетки и частот колебаний подтверждается сравнением с экспериментальными данными (Malcherek, Fischer, 2018), при этом отклонения от параметров единичной ячейки, полученных экспериментально, менее 2%.

Для вычисления свойств тел в квазигармоническом (QHA) приближении в программе CRYSTAL17 реализован полностью автоматический алгоритм, основанный на непосредственной находении фононных частот  $\omega_{kp}$  в зависимости от объема ( $V$ ). Для заданной  $T$  равновесный объем,  $V(T)$ , находится минимизацией свободной энергии Гельмгольца (Erba, 2014):  $F^{QHA}(T, V) = U_0(V) + F_{vib}^{QHA}(T, V)$  относительно  $V$  при фиксированной  $T$ . Зависимый от температуры модуль объемного сжатия,  $K_T(T)$ , определяется как вторая производная  $F^{QHA}$  по объему:

$$K_T(T) = V(T) \left( \frac{\partial^2 F^{QHA}(V, T)}{\partial V^2} \right).$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б.

### Использование масштабного множителя для согласования расчетных и экспериментальных частот фононов

Для устранения систематической ошибки в ряде случаев выполняется согласование расчетных частот нормальных колебаний с соответствующими наблюдаемыми частотами (Рамановских, ИК-спектров, Meheut et al., 2007, 2009 и др.). Для этого используется умножение значений рассчитанных частот на масштабный множитель (SF) –

**Таблица Б1.** Сравнение вычисленных (DFT) и наблюдаемых (Рамановские и ИК-спектры) частот

Параметр	CaTiSiO <sub>4</sub> O <sup>(1)</sup>	CaAlSiO <sub>4</sub> F <sup>(2)</sup>	CaAlSiO <sub>4</sub> OH <sup>(3)</sup>	ttn (средние)	FeTiO <sub>3</sub> <sup>(4)</sup>
Sω, см <sup>-1</sup>	11.99	7.18	5.09	—	11.47
R <sup>2</sup>	0.9993	0.9999	0.9997	—	0.9952
SF(ω <sub>i</sub> <sup>exp</sup> /ω <sub>i</sub> )	1.01190	1.00748	0.99410	—	0.97167
σ <sub>SF</sub>	0.005	0.003	0.003	—	0.026
Коэффициенты полинома ax + bx <sup>2</sup> + cx <sup>3</sup> для вычисления 1000lnβ с поправкой на масштабный множитель					
a	8.75965	9.47955	9.41496	8.76364	6.34439
b	-0.15355	-0.17086	-0.21050	-0.17602	-0.06147
c	0.00289	0.00318	0.00526	0.00408	0.00072

Примечание. Sω – среднее квадратическое отклонение:  $S\omega = \sqrt{\sum(\omega_i - \omega_i^{\text{exp}})^2/n}$ ; R – коэффициент корреляции между вычисленной и наблюдаемой частотой, SF(ω<sub>i</sub><sup>exp</sup>/ω<sub>i</sub>) – масштабный множитель, σ<sub>SF</sub> – стандартная ошибка SF. Экспериментальные данные: <sup>(1)</sup>Zhang et al. (2013), <sup>(2)</sup>Krüger et al. (2013), <sup>(3)</sup>база данных RRUFF, Lafuente et al. (2015), <sup>(4)</sup>Hofmeister (1993).

коэффициент линейной регрессии между рассчитанными и наблюдаемыми частотами.

В табл. Б1 приведены показатели погрешности вычисленных частот относительно известных экспериментальных данных, рассчитанные масштабные множители и коэффициенты полинома для вычисления 1000lnβ с учетом поправки SF, который, по сути, является мерой систематического отклонения от экспериментальных данных. Для титанита применение SF приводит к незначительному увеличению 1000lnβ (например, около 0.7 при T = 0°C и 0.1 при T = 500°C), тогда как для ильменита применение SF вызывает гораздо более существенные изменения 1000lnβ (около 4.0 при T = 0°C и 0.6 при T = 500°C). Отклонение SF от единицы по абсолютной величине близко к статистической ошибке (σ<sub>SF</sub>) в определении SF. Это свидетельствует о том, что вопрос об использовании SF для согласования результатов расчетов и наблюдаемых частот для ильменита требует дополнительного исследования. По этой причине в настоящей работе SF не использовался для корректировки рассчитываемых величин β-факторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Крылов Д.П. Кислородные и кремниевые β-факторы циркона, определенные из первых принципов // Петрология. 2019. Т. 27. № 4. С. 420–430.
- Крылов Д.П., Кузнецов А.Б. Фракционирование изотопов кислорода в полиморфах TiO<sub>2</sub> (рутил, анатаз, брукит), определенное из “первых принципов” // Докл. АН. 2019. Т. 489. № 1. С. 57–59.  
<https://doi.org/10.1134/S1028334X19110047>
- Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // Rev. Modern Physics. 2001. V. 73.

№ 2. P. 515–562.

<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>

Bottinga Y., Javoy M. Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks // Rev. Geoph. Space Physics. 1975. V. 13. № 2. P. 401–418.  
<https://doi.org/10.1029/RG013i002p00401>

Chacko T., Cole D.R., Horita J. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 43. № 1. P. 1–81.  
<https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.1>

Chakhmouradian A., Reguir E., Mitchell R.H. Titanite in carbonatitic rocks: Genetic dualism and geochemical significance // Periodico di Mineralogia. 2003. V. 72. P. 107–113.

Dovesi R., Ferrari A.V., De La Pierre V., Orlando R. Structure and vibrational spectra // Compr. Inorg. Chem. II. 2013. V. 9. P. 971–987.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00941-4>

Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // WIREs Computational Molecular Sci. 2018. V. 8. № 4. e1360.  
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>

Erba A. On combining temperature and pressure effects on structural properties of crystals with standard ab initio techniques // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 12. P. 124115.  
<https://doi.org/10.1063/1.4896228>

Frost B.R., Chamberlain K.R., Schumacher J.C. Sphene (titanite) phase relations and role as a geochronometer // Chemical Geol. 2000. V. 172. Is. 1–2. P. 131–148.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00240-0)

Gutmann M.J., Refson K., Zimmermann M.V. et al. Room temperature single-crystal diffuse scattering and ab initio lattice dynamics in CaTiSiO<sub>5</sub> // J. Phys. Condens. Matter. 2013. V. 25. № 31. P. 315–402.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/31/315402>

Hayden L.A., Watson E.B., Wark D.A. A thermobarometer for sphene (titanite) // Contrib. Mineral. Petrol. 2008. V. 155. P. № 3. P. 529–540.  
<https://doi.org/10.1007/s00410-007-0256-y>

Hoffbauer R., Hoernes S., Fiorentini E. Oxygen isotope thermometry based on a refined increment method and its applications to granulite-grade rocks from Sri Lanka // Pre-

- cambrian Res. 1994. V. 66. № 1–4. P. 199–220.  
[https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)90051-5)
- Hofmeister A.M. IR reflectance spectra of natural ilmenite: Comparison with isostructural compounds and calculation of thermodynamic properties // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. № 2. P. 281–295
- Horita J., Clayton R.N. Comment on the studies of oxygen isotope fractionation between calcium carbonates and water at low temperatures by Zhou and Zheng (2003; 2005) // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. № 12. P. 3131–3135.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.033>
- Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project // Highlights in Mineralogical Crystallography. Eds. T. Armbruster, R.M. Danisi. 2015. Berlin. P. 1–30.  
<https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>
- Kapp P., Maning C.E., Tropper P. Phase-equilibrium constraints on titanite and rutile activities in mafic epidote amphibolites and geobarometry using titanite-rutile equilibria // J. Metamorph. Geol. 2009. V. 27. P. 509–521.  
<https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2009.00836.x>
- King E., Valley J.W., Davis D.W., Kowallis B.J. Empirical determination of oxygen isotope fractionation factors for titanite with respect to Zircon and Quartz // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. № 18. P. 3165–3175.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00639-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00639-1)
- Kohn M.J. Titanite petrochronology // Rev. Mineral. Geochim. 2017. V. 83. P. 419–441.  
<https://doi.org/10.2138/rmg.2017.83.13>
- Krüger H., Többers D., Tropper P. et al. Single-crystal structure and Raman spectroscopy of synthetic titanite analog CaAlSiO<sub>4</sub>F // Mineral. Petrol. 2015. V. 109. № 5. P. 631–641.  
<https://doi.org/10.1007/s00710-015-0393-3>
- Kunz M., Arlt T., Stolz J. In situ powder diffraction study of titanite (CaTiOSiO<sub>4</sub>) at high pressure and high temperature // Amer. Mineral. 2000. V. 85. Is. 10. P. 1465–1473.  
<https://doi.org/10.2138/am-2000-1016>
- Malcherek T., Fischer M. Phase transitions of titanite CaTiSiO<sub>5</sub> from density functional perturbation theory // Physical Rev. Materials. 2018. V. 2. 023602.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.023602>
- Meheut M., Lazzeri M., Balan E., Mauri F. Equilibrium isotopic fractionation in the kaolinite, quartz, water system: Prediction from first-principles density-functional theory // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. № 13. P. 3170–3181.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.012>
- Meheut M., Lazzeri M., Balan E., Mauri F. Structural control over equilibrium silicon and oxygen isotopic fractionation: A first-principles density-functional theory study // Chem. Geol. 2009. V. 258. № 1. P. 28–37.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.051>
- Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Lopez Gejo F. et al. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. № 6. P. 888–897.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.20019>
- Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T. Consistent gaussian basis sets of Triple-Zeta valence with polarization quality for solid-State Calculations // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 6. P. 451–459.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.23153>
- Polyakov V.B. On anharmonic and pressure corrections to the equilibrium isotopic constants for minerals // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. № 18. P. 3077–3085.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00220-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00220-8)
- Polyakov V.B., Kharlashina N.N. Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 21. P. 4739–4750.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90204-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90204-6)
- Qin T., Wu F., Wu Z., Huang F. First-principles calculations of equilibrium fractionation of O and Si isotopes in quartz, albite, anorthite, and zircon // Contrib. Mineral. Petrol. 2016. V. 171. № 11. P. 1–14.  
<https://doi.org/10.1007/s00410-016-1303-3>
- Tropper P., Manning C.E. The current status of titanite-rutile thermobarometry in ultrahigh-pressure metamorphic rocks: The influence of titanite activity models on phase equilibrium calculations // Chem. Geol. 2008. V. 254. № 1. P. 123–132.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.010>
- Zhang M., Salje E.K.H., Redfern S.A.T. et al. Intermediate structures in radiation damaged titanite (CaTiSiO<sub>5</sub>): A Raman spectroscopic study // J. Phys. Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 115402.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/11/115402>
- Zheng Y.-F., Zhao Z.-F., Li S.-G., Gong B. Oxygen isotope equilibrium between ultrahigh-pressure metamorphic minerals and its constraints on Sm-Nd and Rb-Sr chronometers // Geol. Soc. London. Spec. Publ. 2003. V. 220. P. 93–117.  
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.220.01.06>

## β-Factors of Titanite and Oxygen Isotope Fractionation among Titanite-Ilmenite-Rutile

D. P. Krylov

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

<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O β-factors have been originally calibrated against temperature by the frozen-phonon approach of the density functional theory for titanite (considering the principal isomorphic substitutions Al + F ⇌ Ti + O, Ti + O ⇌ Al + OH, Ti + O ⇌ Fe<sup>3+</sup> + OH) and ilmenite (considering Fe ⇌ Mg substitution). The equilibrium oxygen isotope fractionation factors between titanite (CaTiSiO<sub>5</sub>), ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) and rutile (TiO<sub>2</sub>) are expressed as:

$$1000 \ln \alpha_{\text{tn-ilm}} = 1000 \ln \beta_{\text{tn}} - 1000 \ln \beta_{\text{ilm}} = 1.96836x - 0.10514x^2 + 0.00319x^3,$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{tn-rt}} = 1000 \ln \beta_{\text{tn}} - 1000 \ln \beta_{\text{rt}} = 1.80155x - 0.09262x^2 + 0.00288x^3, x = 10^6/T^2 \text{ (K}^{-2}\text{)}.$$

The results can be applied for geothermometry, especially to study calc-silicate and calc-alkaline rocks of magmatic, metamorphic, and metasomatic origins.

**Keywords:** β-factors, oxygen isotope fractionation, titanite, ilmenite, rutile, isotope geothermometry

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ Тома 29 за 2021 год

<i>Азимов П.Я., Ризванова Н.Г.</i> Проявление позднеэокафеннского метаморфизма повышенных давлений в зональном метаморфическом комплексе Северного Приладожья (юго-восток Фенноскандинавского щита)	3	292–308
<i>Арискин А.А., Пшеницын И.В., Дубинина Е.О., Коссова С.А., Соболев С.Н.</i> Изотопный состав серы в оливиновых габброноритах рудоносного апофиза Йоко-Довыренского интрузива в Северном Прибайкалье	6	569–587
<i>Борисов А.А.</i> Форма выделений металлического железа в экспериментальных стеклах: не верь глазам своим?	1	104–109
<i>Борисова Е.Б., Балтыбаев Ш.К.</i> Петрохимические критерии появления ставролита в метапелитах при среднетемпературном метаморфизме низких и средних давлений	5	536–551
<i>Буйкин А.И., Норр J., Верховский А.Б., Козарко Л.Н., Trieloff M.</i> Источники и эволюция флюидной фазы карбонатитов Гулинского массива (Западная Сибирь): обобщение данных по изотопному составу He, Ne, Ar, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O, полученных методом ступенчатого дробления	6	636–655
<i>Великославинский С.Д., Крылов Д.П., Котов А.Б., Ковач В.П., Толмачева Е.В., Сквитина Т.М.</i> Сравнительный анализ составов базальтов архея и фанерозоя: возможности и ограничения геодинамических реконструкций по геохимическим данным	5	508–535
<i>Вревский А.Б., Турченко С.И.</i> Возраст, изотопные особенности и формационный тип пород и руд Аллареченского сульфидного Cu-Ni месторождения Фенноскандинавского щита	4	388–410
<i>Врублевский В.В., Гертнер И.Ф.</i> Палеозойские щелочно-мафитовые интрузии Кузнецкого Алатау, их источники и условия образования расплавов	1	31–63
<i>Гусев Н.И., Сергеева Л.Ю., Скублов С.Г.</i> Свидетельства субдукции палеопротерозойской океанической коры в Хапчанском поясе Анабарского щита Сибирского кратона	2	115–135
<i>Дмитриева А.В., Гордон Ф.А., Лепехина Е.Н., Загорная Н.Ю.</i> Неоархейские гранитоиды Хаутаваарской структуры, Карелия: плавление гетерогенной литосферы аккреционного орогена	3	309–338
<i>Иванов М.В., Бушмин С.А.</i> Термодинамическая модель флюидной системы H <sub>2</sub> O–CO <sub>2</sub> –NaCl при P–T параметрах средней и нижней коры	1	90–103
<i>Иванова А.А., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Плоткина Ю.В., Толмачева Е.В., Сырицо Л.Ф., Бочаров В.Н.</i> U–Pb (ID–TIMS) датирование высокоурановых метамиктизированных цирконов: новые возможности известных подходов	6	656–667
<i>Каргин А.В.</i> Полистадийность мантийного метасоматоза при формировании кимберлитовых магм: на примере кимберлитов трубки им. В. Гриба, Архангельская алмазоносная провинция	3	227–255
<i>Козаков И.К., Ковач В.П., Сальникова Е.Б., Диденко А.Н., Плоткина Ю.В., Федосеенко А.М.</i> Формирование неопротерозойской континентальной коры в структурах центрального сегмента Центрально-Азиатского складчатого пояса	2	195–226
<i>Котов А.А., Смирнов С.З., Плечов П.Ю., Персиков Э.С., Черткова Н.В., Максимович И.А., Карманов Н.С., Бухтияров П.Г.</i> Методика определения содержания воды в природных расплавах риолитового состава методами спектроскопии комбинационного рассеяния и электронно-зондового микроанализа	4	429–447
<i>Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Котельникова З.А.</i> Экспериментальное изучение катионообменных равновесий твердых растворов галлиевых полевых шпатов (Na,K)GaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> с водно-солевым флюидом (NaCl–KCl–H <sub>2</sub> O) при 550°C и 1.5 кбар	5	552–566
<i>Крылов Д.П.</i> β-факторы титанита и фракционирование изотопов кислорода в системе титанит–ильменит–рутил	6	668–676

<i>Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Азимов П.Я., Дубинина Е.О.</i> Sr- и С-хемостратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях среднетемпературного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия	2	172–194
<i>Ларин А.М., Котов А.Б., Ковач В.П., Сальникова Е.Б., Гладкочуб Д.П., Саватенков В.М., Великославинский С.Д., Сквитина Т.М., Ризванова Н.Г., Сергеева Н.А., Водовозов В.Ю.</i> Граниты рапакиви Кодарского комплекса (Алданский щит): возраст, источники и тектоническое положение	4	339–364
<i>Лебедев В.А., Гольцман Ю.В., Олейникова Т.И., Парфенов А.В., Якушев А.И.</i> Плиоценовый постколлизийный вулканизм Центральной Армении: изотопная геохронология и закономерности геохимической эволюции магматических расплавов	6	603–635
<i>Некрылов Н., Корнеева А.А., Савельев Д.П., Анциферова Т.Н.</i> Вариации состава и степени плавления источника оливин-порфирировых пород Камчатского Мыса (Восточная Камчатка): результаты геохимического моделирования содержаний рассеянных элементов в расплавах	1	19–30
<i>Поляков В.Б., Шилобреева С.Н.</i> Рассеянный углерод в базальтах измененной океанической коры: изотопный состав и механизмы формирования	6	588–602
<i>Самсонов А.В., Постников А.В., Спиридонов В.А., Ларионова Ю.О., Ларионов А.Н., Травин А.В., Постникова О.В., Соловьева Н.В., Сабиров И.А., Спиридонов И.В.</i> Неоархейские гранитоиды на западе Тунгусского супертеррейна, фундамент Сибирской платформы: геохронология, петрология, тектоническое значение	5	451–477
<i>Силантьев С.А., Кубракова И.В., Набиуллина С.Н.</i> Мафит-ультрамафитовые комплексы хребтов Стелмейт (Северо-Западная Пацифика) и Ширшова (Берингово море): геохимическое сходство и различие	1	3–18
<i>Симакин А.Г., Салова Т.П., Шапошникова О.Ю., Исаенко С.И., Некрасов А.Н.</i> Экспериментальное исследование взаимодействия углекислого флюида с минералами кумулула ультраосновных интрузий при 950°C и 200 МПа	4	411–428
<i>Скобленко А.В., Дегтярев К.Е.</i> Раннепалеозойские высоко- и ультравысокобарические комплексы западной части Центрально-Азиатского орогенного пояса: возраст, условия и модели формирования	3	256–291
<i>Сырицо Л.Ф., Иванова А.А., Баданина Е.В., Волкова Е.В.</i> Амазонитовые Li-F граниты REE-Nb-Zr-Th-U специализации: геохимия, минералогия, изотопная геохронология Тургинского массива в Восточном Забайкалье	1	64–89
<i>Туркина О.М., Изох А.Э., Ножкин А.Д.</i> Метабазиты зеленокаменного пояса Булунского блока (юго-запад Сибирской платформы) как индикаторы состава и изотопных параметров архейской мантии	4	365–387
<i>Цыбуляев С.В., Савко К.А., Самсонов А.В., Кориш Е.Х.</i> Палеопротерозойские рифтогенные вулканы OIB- и MORB-типов Курского блока Восточной Сарматии: петрология и геодинамика	2	136–171
<i>Шарков Е.В., Чистяков А.В., Богина М.М., Щипцов В.В., Беляцкий Б.В., Фролов П.В.</i> Петрология среднепалеопротерозойского ультрамафит-щелочно-карбонатитового интрузивного Тикшеозерского комплекса (Северная Карелия)	5	478–507
Авторский указатель тома 28 за 2020 г.	1	110
Авторский указатель тома 29 за 2021 г.	6	677–678
<b>Выпускающий редактор в 2021 г.: № 6: Дубинина Е.О.</b>		