СОДЕРЖАНИЕ

Том 29, номер 4, 2021

Граниты рапакиви Кодарского комплекса (Алданский щит):
возраст, источники и тектоническое положение

А. М. Ларин, А. Б. Котов, В. П. Ковач, Е. Б. Сальникова, Д. П. Гладкочуб, В. М. Саватенков, С. Д. Великославинский, Т. М. Сковитина, Н. Г. Ризванова, Н. А. Сергеева, В. Ю. Водовозов 339

Метабазиты зеленокаменного пояса Булунского блока (юго-запад Сибирской платформы)
как индикаторы состава и изотопных параметров архейской мантии

О. М. Туркина, А. Э. Изох, А. Д. Ножкин 365

Возраст, изотопные особенности и формационный тип пород и руд Аллареченского
сульфидного Cu-Ni месторождения Фенноскандинавского щита

А. Б. Вревский, С. И. Турченко 388

Экспериментальное исследование взаимодействия углекислого флюида
с минералами кумулуса ультраосновных интрузий при 950°C и 200 МПа

А. Г. Симакин, Т. П. Салова, О. Ю. Шапошникова, С. И. Исаенко, А. Н. Некрасов 411

Методика определения содержания воды в природных расплавах риолитового
состава методами спектроскопии комбинационного рассеяния
и электронно-зондового микроанализа

А. А. Котов, С. З. Смирнов, П. Ю. Плечов, Э. С. Персиков, Н. В. Черткова, И. А. Максимович, Н. С. Карманов, П. Г. Бухтияров 429

ПЕТРОЛОГИЯ, 2021, том 29, № 4, с. 339–364

УДК 552.2:551.72 (571.5)

ГРАНИТЫ РАПАКИВИ КОДАРСКОГО КОМПЛЕКСА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ): ВОЗРАСТ, ИСТОЧНИКИ И ТЕКТОНИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

© 2021 г. А. М. Ларин[a, *], А. Б. Котов[a], В. П. Ковач[a], Е. Б. Сальникова[a], Д. П. Гладкочуб[b], В. М. Саватенков[a], С. Д. Великославинский[a], Т. М. Сковитина[b], Н. Г. Ризванова[a], Н. А. Сергеева[a], В. Ю. Водовозов[c, d]

[a] *Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[b] *Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия*
[c] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[d] *Геологический институт РАН, Москва, Россия*
**e-mail: larin7250@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.10.2020 г.
После доработки 15.11.2020 г.
Принята к публикации 26.12.2020 г.

Выполнены геохимические, геохронологические (U-Pb по цирконам ID-TIMS) и изотопно-геохимические (Nd, Pb) исследования гранитоидов кодарского комплекса, развитых в западной части Алданского щита. Установлено, что они могут быть классифицированы как постколлизионные граниты рапакиви А-типа, образующие с мафит-ультрамафитовыми породами чинейского комплекса единую магматическую ассоциацию, сформированную в возрастном интервале 1876 ± 4–1859 ± 2 млн лет. Массивы этой ассоциации входят в состав гигантского Южно-Сибирского магматического пояса протяженностью более 2500 км, формирование которого происходило на завершающей стадии эволюции палеопротерозойского орогена (1.88–1.84 млрд лет) в процессе коллапса сформированных орогенических сооружений. В глобальном плане этот пояс представляет собой крупнейшую сшивающую тектоническую структуру, фиксирующую становление Сибирского кратона и вхождение его в палеопротерозойский суперконтинент Нуна. Формирование исходных магм гранитоидов кодарского комплекса происходило в результате мантийно-корового взаимодействия при смешении первичных базитовых мантийных магм или их производных и вторичных анатектических расплавов, возникших в результате парциального плавления вещества архейской нижней континентальной коры региона при термальном воздействии базитовых магм. Коровый компонент в составе источника явно преобладает и имеет гетерогенную природу. В составе мантийного компонента смешения доминирует вещество древней обогащенной мантии, не исключается также присутствие вещества типа OIB.

Ключевые слова: гранитоиды, рапакиви, источники, континентальная кора, мантия, постколлизионная геодинамическая обстановка, геохронология, изотопная геохимия, петрогенезис, Алданский щит, Сибирский кратон

DOI: 10.31857/S0869590321030031

ВВЕДЕНИЕ

Граниты кодарского комплекса, распространенные в западной части Алданского щита в пределах Чара-Олекминского геоблока, издавна привлекали внимание геологов, исследовавших этот регион, спецификой текстурных и минералого-геохимических особенностей, сближающих их с гранитами рапакиви, а также громадными размерами массивов. Граниты рапакиви интересны в первую очередь тем, что с ними ассоциирует широкий круг разнообразных полезных ископаемых, нередко образующих крупные и даже уникальные по масштабам месторождения. К таковым относятся оловорудные месторождения провинций Питинга и Рондония в Бразилии, превративших эту страну в число мировых лидеров по запасам и добыче олова (Bettencourt et al., 1999), Cu-U-Au-Ag-REE месторождение Олимпик-Дам в Австралии, редкометальное месторождение Стрэндж-Лейк в Канаде и др. Граниты рапакиви достаточно широко распространены на древних платформах мира, где они образуют протяженные трансконтинентальные магматические пояса протерозойского возраста. Для них весьма характерна ассоциация с автономными анортозитами, которые так же как и граниты рапакиви, образуют крупные, а зачастую и гигантские плутоны. На Сибирской платформе граниты рапакиви известны в юго-восточной ее части, где они входят в состав Улкан-Джугджурской анортозит-рапакивигранит-щелочногранитной

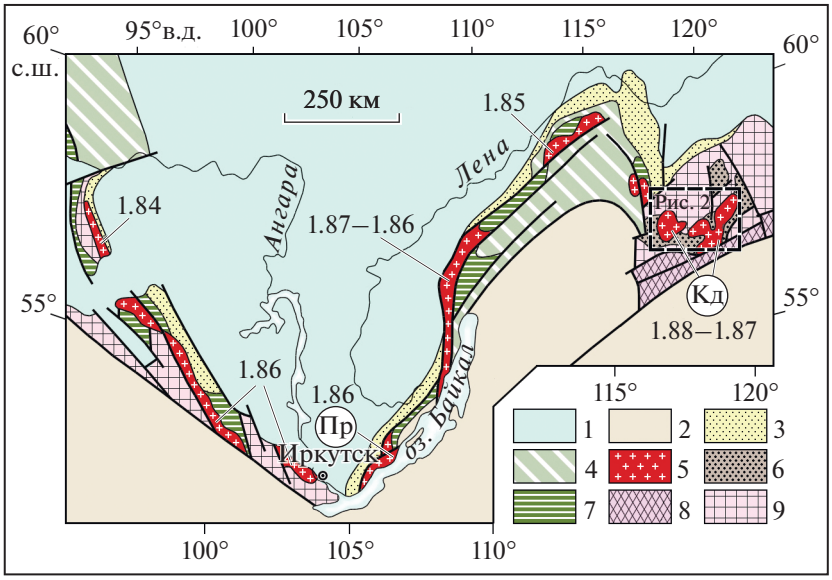

Рис. 1. Геологическое положение Южно-Сибирского постколлизионного магматического пояса (1.88–1.84 млрд лет) в складчатом обрамлении Сибирской платформы.
1 – осадочный чехол Сибирской платформы; 2 – Центрально-Азиатский складчатый пояс; 3, 4 – неопротерозойские тектонические структуры: 3 – перикратонные прогибы, 4 – складчато-надвиговые пояса на раннедокембрийском основании; 5–8 – палеопротерозойские тектонические структуры: 5 – Южно-Сибирский магматический пояс, 6 – эпикратонные бассейны, 7 – фрагменты складчатых поясов, 8 – сутурная зона (Пристановой пояс гранулитов); 9 – архейские краевые выступы Сибирской платформы. Кд – кодарский комплекс, Пр – приморский комплекс.

магматической ассоциации (1.74–1.70 млрд лет; Ларин, 2014) и в юго-западной ее части, где они входят в состав Южно-Сибирского магматического пояса (1.88–1.84 млрд лет), протягивающегося более чем на 2500 км по ее южному обрамлению от Енисейского кряжа и до Алданского щита (Ларин и др., 2003). Наряду с гранитами кодарского комплекса к гранитам рапакиви в пределах этого пояса принадлежат и граниты приморского комплекса, развитые в центральной его части (рис. 1).

Кодарский комплекс впервые был выделен М.М. Мануйловой в 1960 г. как комплекс рапакивиподобных гранитов (Мануйлова, 1960). Позже детальную геологическую и петрохимическую характеристику эти граниты получили в монографии Л.И. Салопа (Салоп, 1967), который также рассматривал их как граниты рапакиви. В.Т. Свириденко (Свириденко, 1975) относил граниты кодарского комплекса к формации гранитов рапакиви, а В.С. Федоровский (Федоровский, 1985) – к анортозит-рапакивигранитной формации. Однако первые достоверные сведения о возрасте этих гранитоидов (1876–1873 млн лет) были получены сравнительно недавно (Ларин и др., 2000). То же касается и степени геохимической и изотопно-геохимической изученности этих гранитоидов (Ларин и др., 1999, 2012). К сожалению, накопленных на сегодняшний день геохронологических, геохимических и изотопно-геохимических данных явно недостаточно для того, чтобы оценить условия формирования этих гранитоидов, идентифицировать их источники и определить геодинамическую обстановку их образования, что является необходимым условием для разработки непротиворечивой модели эволюции палеопротерозойского магматизма в истории геологического развития Алданского щита. В настоящей статье обсуждаются особенности геологического положения и результаты новых U-Pb геохронологических (ID-TIMS), геохимических и изотопно-геохимических (Sm-Nd и Pb-Pb) исследований гранитоидов кодарского комплекса Чара-Олекмиского геоблока Алданского щита.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ГРАНИТОВ КОДАРСКОГО КОМПЛЕКСА

Гранитоиды кодарского комплекса образуют серию крупных массивов (рис. 2) в юго-западном обрамлении Чара-Олекминского геоблока и тяготеют к Кодаро-Удоканскому прогибу, выполненному палеопротерозойскими метаосадочными породами удоканской серии. Наиболее крупные массивы комплекса: Кодарский (2400 км^2), Кеменский (860 км^2) и Каларский (752 км^2), по мнению В.С. Федоровского (1985), сливаются на глубине в единый гигантский Кодаро-Кеменский лополит. Они прорывают архейские метаморфические породы и породы ТТГ-ассоциации Олекминской гранит-зеленокаменной области, а также палеопротерозойские гранитоиды и метаосадочные породы

удоканской серии. Контакты с вмещающими породами резкие интрузивные, как правило, крутые, местами они имеют тектонический характер (Салоп, 1967). Граниты имеют явно посттектонический характер и секут складчатую структуру рамы. Для них характерны массивные текстуры и только в редких случаях отмечаются слабо выраженная гнейсовидность и структуры течения. Контактовое воздействие на вмещающие породы выражается в образовании различного рода роговиков (биотит-гранатовых, биотит-кордиеритовых, эпидотсодержащих и др.), а также скарноидов (диопсидовых, диопсид-гранатовых и др.). Ореолы контактовых роговиков представляют собой сравнительно узкие зоны. В зоне ближайшего экзоконтакта проявлены процессы фельдшпатизации, выражающиеся в образовании по роговикам порфиробластового калиевого полевого шпата и реже плагиоклаза.

Возрастное положение гранитов кодарского комплекса, согласно геологическим данным, определяется прорыванием ими метаосадочных пород верхних и средних частей разреза удоканской серии (чинейской и кеменской подсерий), а также синметаморфических (синколлизионных) гранитов куандинского и ничатского комплексов. Согласно данным (Ковач и др., 2018), основанным на геохронологических (U-Th-Pb LA-ICP-MS) исследованиях детритовых цирконов, отложение осадочных пород чинейской и кеменской подсерий могло происходить не раньше 1.9 млрд лет назад. Возраст гранитов ничатского комплекса составляет 1906 ± 4 млн лет (Ларин и др., 2006). Таким образом, нижняя возрастная граница гранитов кодарского комплекса не превышает 1.9 млрд лет. Верхняя возрастная граница определяется прорыванием гранитов Каларского массива дайками диабазов доросского комплекса, возраст которых составляет по результатам датирования Sm-Nd методом 1055 ± 69 млн лет (Иванов и др., 1995). Последние геохронологические исследования (Ларин и др., 2000) показали, что граниты Кеменского массива кодарского комплекса имеют возраст 1876 ± 4 млн лет. Практически такой же возраст был установлен и для гранитов Ханинского массива – 1873 ± ± 2 млн лет, который некоторые исследователи (Государственная ..., 2010) рассматривают в составе пуричиканского комплекса.

В составе плутонов кодарского комплекса выделяется две интрузивные фазы: (1) грубозернистые порфировидные биотит-амфиболовые и биотитовые граниты, реже гранодиориты и кварцевые сиениты; (2) мелкозернистые порфировидные биотитовые лейкократовые граниты, образующие небольшие штокообразные и плитообразные тела. Породы первой фазы явно доминируют. В эндоконтактовых зонах иногда отмечаются диориты и монцониты. Чаще они встречаются в виде мафических инклавов среди гранитов, образуя структуры минглинга. Граниты второй фазы развиты весьма неравномерно. Наибольшим распространением они пользуются в Каларском массиве, наименее эродированном массиве комплекса. Он содержит большое количество ксенолитов и крупные провесы кровли вмещающих пород удоканской серии. Из жильных пород в массивах комплекса развиты в основном мелкозернистые лейкограниты, гранит-порфиры и мусковит-альбитовые граниты. Последние наиболее характерны для Каларского массива и локализованы как в его краевых частях, так и в апикальных зонах. Пегматиты редки.

Гранитоиды имеют, как правило, массивные и порфировые текстуры. Характерной особенностью гранитоидов этого комплекса является наличие маргинационных текстур, выражающихся в наличии крупных таблитчатых или овоидных вкрапленников микроклин-пертита, нередко имеющих олигоклазовые оболочки. Это, а также ряд особенностей минерального состава, таких как наличие порфировых выделений дипирамидального дымчатого кварца, постоянное присутствие высокожелезистых железо-магнезиальных силикатов (моноклинный и ромбический пироксен, амфибол и биотит), а также флюорита, сближает эти породы с гранитами рапакиви. Среди полевых шпатов в гранитоидах, как правило, преобладает микроклин-пертит. Плагиоклаз варьирует по составу от олигоклаза до олигоклаз-андезина. Альбит присутствует главным образом в альбит-мусковитовых жильных гранитах. Акцессорные минералы представлены цирконом, апатитом, сфеном, ортитом, магнетитом, ильменитом, рутилом, молибденитом и флюоритом.

Постмагматические процессы в гранитах выражаются в альбитизации, мусковитизации, грейзенизации и флюоритизации. Наиболее интенсивно они проявлены в Каларском плутоне, где зоны проявления этих метасоматических процессов ассоциируют с телами альбит-мусковитовых гранитов.

С гранитоидами кодарского комплекса связана разнообразная минерализация: золотая, молибденовая, редкометальная, олово-вольфрамовая, свинцово-цинковая, флюоритовая и урановая. Наиболее интересны урановые месторождения в апоскарновых альбитовых метасоматитах. В 40–50-х годах прошлого века некоторые из них (Мраморное, Сюльбан, Хадатканда и др.) прошли стадию разведки и даже разрабатывались вручную.

Массивы гранитов этого типа, по мнению Л.И. Салопа (1967), являются типичными трещинными малоглубинными интрузиями, внедрившимися на заключительном этапе периода складкообразования (позднеорогенные интрузии). С гранитами кодарского комплекса ассоциируют мафит-ультрамафитовые расслоенные плутоны чинейского комплекса аналогичного возраста – 1867 ± 3 млн лет (Попов и др., 2009).

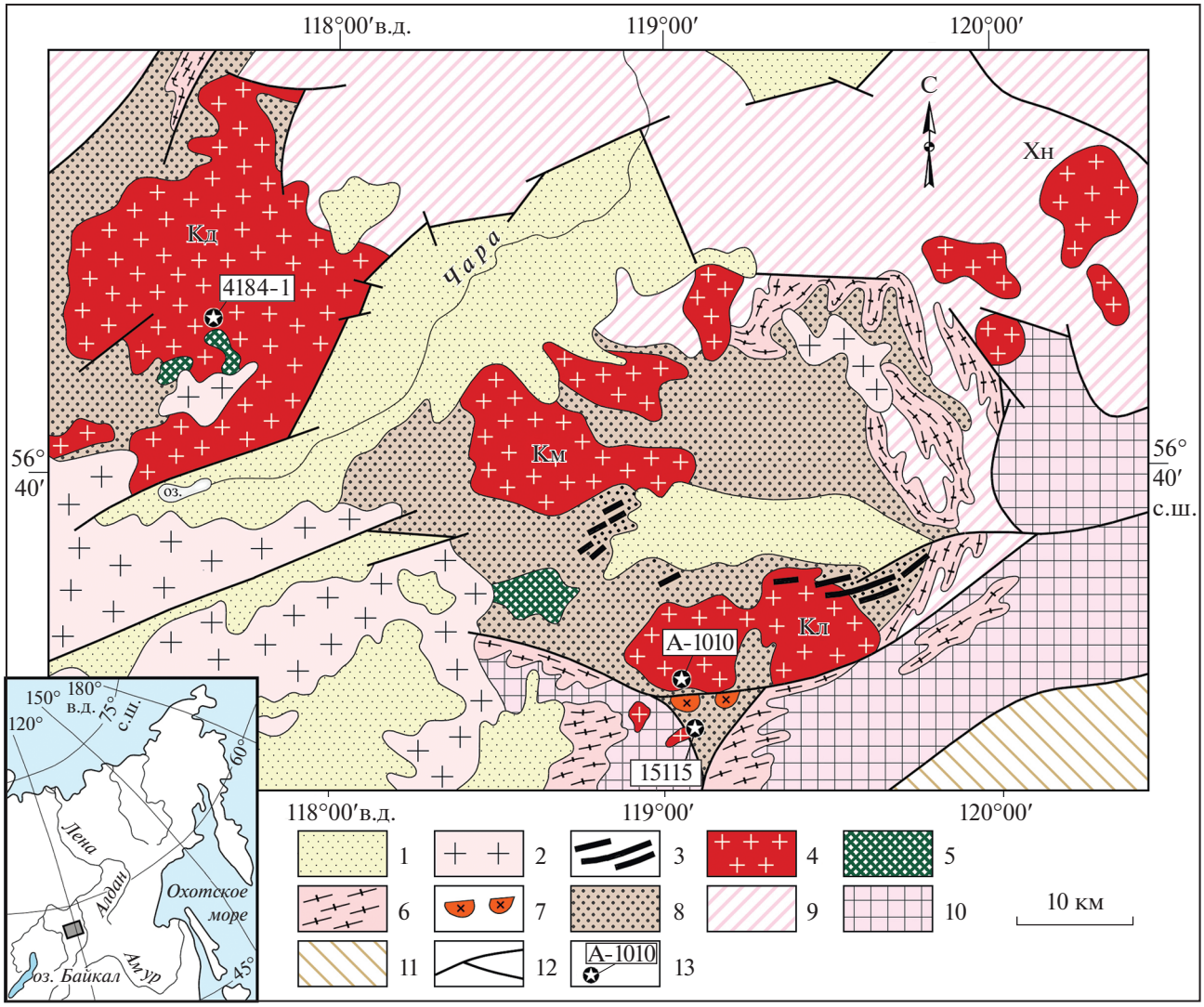

Рис. 2. Схема размещения массивов гранитоидов кодарского комплекса в пределах Чара-Олекминского геоблока Алданского щита.
1 – рифты и наложенные впадины постраннедокембрийского возраста; 2 – фанерозойские гранитоиды; 3 – рифейские дайки базитов дорасского комплекса; 4–8 – палеопротерозойские геологические образования: 4, 5 – постколлизионная чиней-кодарская магматическая ассоциация (1.88–1.86 млрд лет): 4 – гранитоиды кодарского комплекса (массивы: Кд – Кодарский, Км – Кеменский, Кл – Каларский, Хн – Ханинский), 5 – расслоенные интрузии чинейского комплекса; 6 – синколлизионные граниты куандинского комплекса (~1.9 млрд лет); 7 – анорогенные щелочные граниты катугинского комплекса (2.07 млрд лет); 8 – метаосадочные породы эпикратонных впадин Удоканского типа; 9 – архейские тоналит-трондьемит-гнейсовый комплекс и зеленокаменные пояса Олекминской гранит-зеленокаменной области; 10, 11 – архей-палеопротерозойские геологические образования: 10 – высокобарические гранулиты Курультинского блока Станового сутурной зоны; 11 – метаморфические и ультраметаморфические породы станового комплекса Джугджуро-Станового супертеррейна; 12 – разрывные нарушения; 13 – места отбора геохронологических проб.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

Определение содержаний главных элементов в породах выполнено рентгенофлюоресцентным методом, а содержаний элементов-примесей методом ICP-MS с относительной погрешностью 3–5%.

Выделение акцессорного циркона проводилось по стандартной методике с использованием тяжелых жидкостей. Выбранные для U-Pb геохронологических исследований (ID-TIMS) кристаллы циркона подвергались многоступенчатому удалению поверхностных загрязнений в спирте, ацетоне и 1 M HNO_3. При этом после каждой ступени они промывались особо чистой водой. Химическое разложение циркона и выделение U и Pb выполнялись по модифицированной методике T.E. Kpoy (Krogh, 1973). Для изотопных исследований использовался смешанный изотопный индикатор ^{235}U-^{202}Pb. Определения изотопного состава Pb и U выполнялись на многоколлекторных масс-

спектрометрах TRITON TI и Finnigan MAT-261 в статическом и динамическом (с помощью электронного умножителя) режимах. Точность определения содержаний U и Pb и U/Pb отношения составила 0.5%. Холостое загрязнение не превышало 15 пг Pb и 1 пг U. Обработка экспериментальных данных проводилась при помощи программ "PbDAT" (Ludwig, 1991) и "ISOPLOT" (Ludwig, 2003). При расчете возрастов использовались общепринятые значения констант распада урана (Steiger, Jager, 1976). Поправки на обычный свинец вводились в соответствии с модельными величинами (Stacey, Kramers, 1975). Все ошибки приведены на уровне 2σ.

Sm-Nd и Pb-Pb изотопные данные получены в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (г. Санкт-Петербург). Навески около 100 мг растертых в пудру образцов горных пород, к которым добавлялись смешанные трассеры ^{149}Sm-^{150}Nd и ^{85}Rb-^{84}Sr, разлагались в тефлоновых бюксах в смеси HCl + HF + HNO_3 при температуре 110°C. Полнота разложения проверялась под бинокуляром. Редкоземельные элементы выделялись посредством стандартной катионо-обменной хроматографии на колонках смолы BioRad AG1-X8 200–400 меш, а Sm и Nd – с помощью экстракционной хроматографии на колонках LN-Spec (100–150 меш) фирмы Eichrom. Изотопные составы Sm и Nd измерялись на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в статическом режиме. Измеренные отношения $^{143}Nd/^{144}Nd$ нормализовались к отношению $^{146}Nd/^{144}Nd$ = 0.7219 и приводились к отношению $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0.512115 в Nd стандарте JNdi-1. Средневзвешенное значение $^{143}Nd/^{144}Nd$ в Nd стандарте JNdi-1 за период измерений составляло 0.512108 ± 7 (n = 10). Точность определения концентраций Sm и Nd – ±0.5%, изотопных отношений $^{147}Sm/^{144}Nd$ – ±0.5%, $^{143}Nd/^{144}Nd$ – ±0.005% (2σ). Уровень холостого опыта не превышал 0.2 нг Sm и 0.5 нг Nd.

При расчете величин $\varepsilon_{Nd}(T)$ и модельных возрастов $T_{Nd}(DM)$ использовались современные значения однородного хондритового резервуара (CHUR) по (Jacobsen, Wasserburg, 1984) ($^{143}Nd/^{144}Nd$ = = 0.512638, $^{147}Sm/^{144}Nd$ = 0.1967) и деплетированной мантии (DM) по (Goldstein, Jacobsen, 1988) ($^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0.513151, $^{147}Sm/^{144}Nd$ = 0.21365). Для учета возможного фракционирования Sm и Nd во внутрикоровых процессах для коровых (S-тип) гранитоидов и осадочных пород рассчитывались двустадийные ("коровые") Nd-модельные возрасты $T_{Nd}(C)$ (Keto, Jacobsen, 1987) с использованием среднекорового отношения $^{147}Sm/^{144}Nd$ = 0.12 (Taylor, McLennan, 1985).

Для измерения изотопного состава обыкновенного Pb пород использовались полевые шпаты и галенит как минералы с наиболее низкими значениями μ ($^{238}U/^{204}Pb$). Образцы полевых шпатов выделялись по стандартным методикам. После чего фракции отмывались от поверхностных загрязнений 10% раствором двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, затем растирались в пудру. После этого фракции полевых шпатов выщелачивались 0.5 N плавиковой кислотой при температуре 20°C 10 мин, 11 N HCl 4 ч при температуре 80°C, затем примерно 12 ч при температуре 20°C, затем по такой же схеме они выщелачивались 16 N HNO_3. Выщелачивание производилось для того, чтобы удалить возможно присутствующий радиогенный Pb. Остаток после выщелачивания разлагался при температуре 110°C смесью концентрированных HF и HNO_3. Химическое выделение Pb и U из пород проводилось на анионообменной смоле Bio-RadAG1-X8 в растворах кислот HBr-HCl, согласно методике (Manhes et al., 1984). Изотопный анализ Pb и U выполнялся в остатках от выщелачивания и выщелоках на многоколлекторном масс-спектрометре Finnigan MAT-261 в режиме одновременной регистрации ионных токов исследуемых элементов с погрешностью внутри опыта 0.01% (2σ). Изотопный состав Pb и U измерялся в одноленточном режиме на рениевых испарителях. Для измерений использовался силикатный эмиттер в смеси с H_3PO_4. Общий уровень лабораторного загрязнения Pb и U не превышал 0.1 и 0.01 нг соответственно. Поправка изотопных отношений Pb на фракционирование проводилась по методике двойного изотопного разбавления с использованием трассера ^{235}U-^{204}Pb-^{207}Pb (Мельников, 2005). Ошибки измерения изотопных отношений $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ и $^{208}Pb/^{204}Pb$, определенные по серии параллельных анализов стандарта породы BCR-1, не превышали 0.03, 0.03 и 0.05% соответственно. Расчеты изотопных отношений и содержаний Pb и U проводились с использованием программы PBDAT (Ludwig, 1991), модельных параметров – с помощью программы "ISOPLOT" (Ludwig, 1988).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИТОИДОВ КОДАРСКОГО КОМПЛЕКСА

Гранитоиды кодарского комплекса изменяются по составу от гранодиоритов и кварцевых сиенитов до лейкогранитов при явном преобладании гранитов (рис. 3а, табл. 1), среди которых наибольшим распространением пользуются умеренно- и высокоглиноземистые (A/CNK) = 0.99–1.30) и высокожелезистые (f = 0.77–0.99) породы. В координатах (K_2O + Na_2O)–SiO_2 составы этих гранитоидов распределены между полями умеренно-щелочных пород и пород нормального ряда. Для них характерны варьирующие, но в целом повышенные содержания щелочей (K_2O + Na_2O = 6.0–

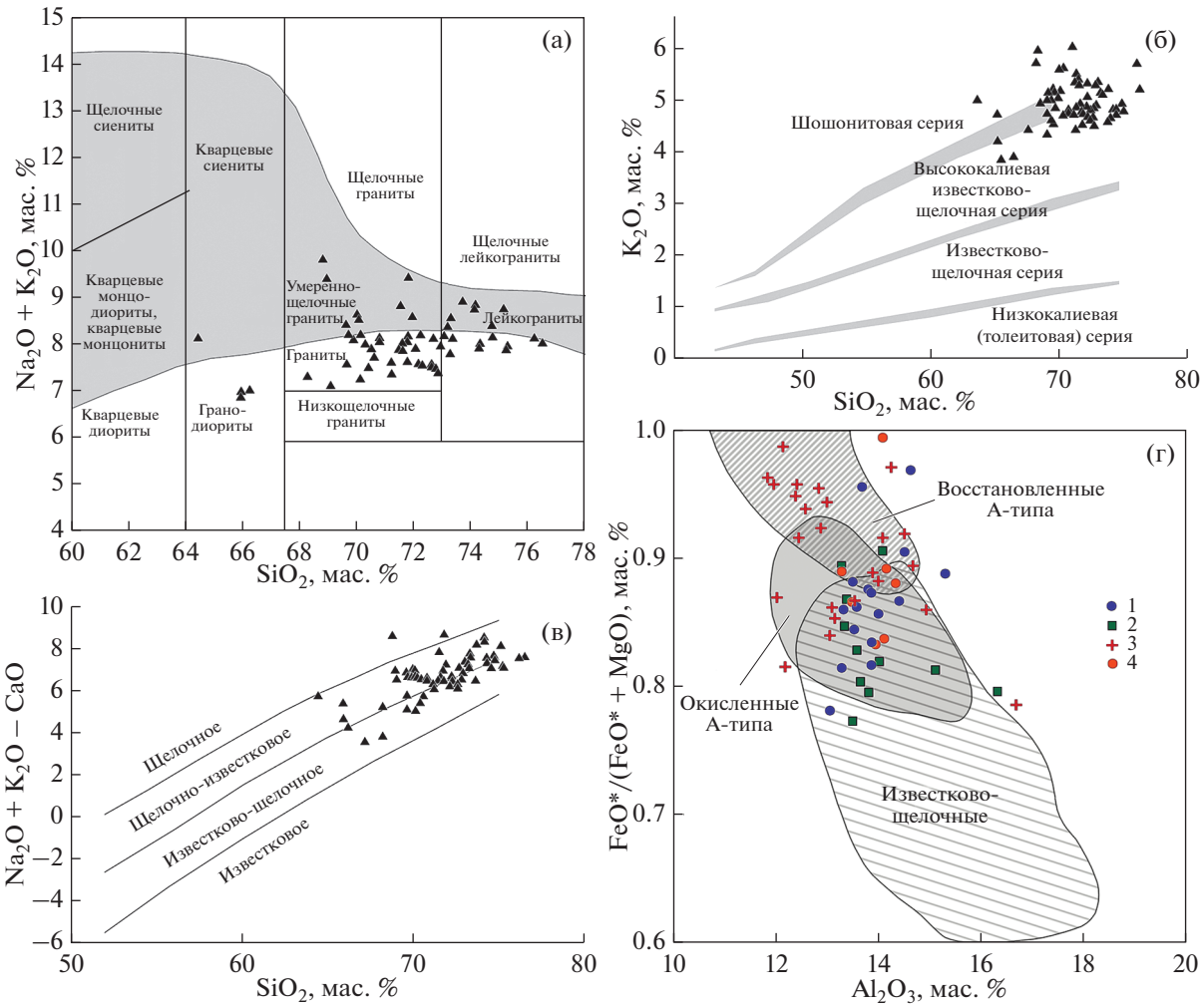

Рис. 3. Классификационные петрохимические диаграммы для гранитоидов кодарского комплекса: (а) – (Na_2O + + K_2O)–SiO_2, (б) – K_2O–SiO_2, (в) – (Na_2O + K_2O – CaO)–SiO_2 (Frost, Frost, 1997), (г) – $FeO^*/(FeO^* + MgO)$–Al_2O_3 (Dall'Agnol, Oliveira, 2007).
1–4 – массивы кодарского комплекса: 1 – Каларский, 2 – Кеменский, 3 – Кодарский, 4 – Ханинский.

9.78 мас. %), повышенная агпаитность (NK/A = = 0.63–0.87) и преимущественно калиевый тип щелочности (K_2O/Na_2O = 0.89–2.40). На диаграмме K_2O–SiO_2 составы этих гранитоидов распределяются между полями пород высококалиевой и шошонитовой серий (рис. 3б). В координатах (K_2O + Na_2O – CaO)–SiO_2 составы этих гранитоидов распределены между полями известково-щелочных и щелочно-известковых пород (рис. 3в). Глиноземистость, железистость и степень агпаитности возрастают от более примитивных пород повышенной основности главной фазы к более дифференцированным лейкогранитам второй фазы. Содержание фтора в гранитах комплекса повышенное – 0.1–0.23 мас. %.

Жильные альбитовые граниты Каларского массива несколько отличаются от остальных гранитов массива повышенной кремнекислотностью (SiO_2 = 74.12–74.72 мас. %), высоким содержанием Na_2O при пониженном отношении K_2O/Na_2O (4.20–4.26 и 0.96–1.09 соответственно), низким содержанием CaO (0.47–0.71 мас. %). Для них характерны также более высокие содержания фтора (до 0.5 мас. %).

Граниты кодарского комплекса отличаются обогащенностью некогерентными элементами и высокой степенью дифференцированности. От наиболее геохимически примитивных мезократовых кварцевых сиенитов и гранодиоритов к поздним лейкогранитам наблюдается последовательное увеличение содержаний таких типичных литофильных элементов, как Rb, Cs, U, Th, Pb, а также Nb, Ta, Y, LREE, Sn, и снижение Fe, Mg, Ti, Ca, P, Ba, Sr, Zr, Hf и Eu. Для REE спектров наиболее основных пород главной фазы (рис. 4) характерно умеренное обогащение LREE ($(La/Yb)_N$ =

Таблица 1. Химический состав представительных образцов гранитоидов кодарского комплекса

Компоненты	Кодарский массив							Кеменский массив								
	4184-1	51	Ч-07	4198-2	51-1	52	Ч-11	U-75	U-75-1	A-984	A-985	A-986	1012	U-76	U-74	U-77
	КПБГ			МПБГ				КПБГ								
SiO_2	64.44	65.93	71.23	74.33	69.08	73.35	76.23	69.60	71.60	71.56	72.05	73.73	71.81	68.80	70.80	70.00
TiO_2	0.95	0.73	0.51	0.16	0.65	0.31	0.18	0.59	0.48	0.40	0.40	0.28	0.30	0.29	0.44	0.37
Al_2O_3	14.92	14.07	12.86	14.49	12.84	12.98	11.94	13.80	13.50	13.34	13.37	13.26	14.08	16.30	14.00	15.10
FeO_{tot}	5.85	7.52	4.64	2.05	7.06	3.35	2.31	3.88	3.20	3.05	2.89	2.46	2.98	2.19	3.17	2.87
MnO	0.83	0.07	0.047	0.04	0.07	0.04	0.027	0.015	0.011	0.04	0.03	0.02	0.04	0.017	0.021	0.021
MgO	0.95	0.69	0.38	0.18	0.33	<0.20	<0.10	1.00	0.94	0.55	0.44	0.29	0.31	0.56	0.70	0.66
CaO	2.42	1.45	1.26	0.46	0.54	0.53	0.55	1.60	1.40	1.50	1.48	1.31	1.40	1.20	1.60	1.60
Na_2O	3.13	2.64	2.62	3.57	2.14	2.80	2.42	3.40	3.30	3.17	3.00	3.00	2.81	4.10	3.40	4.00
K_2O	4.99	4.20	4.72	4.40	4.93	5.31	5.68	5.00	4.70	4.69	4.90	4.41	5.33	5.70	4.70	4.60
P_2O_5	0.27	0.04	0.10	<0.05	<0.04	<0.04	0.066	0.25	0.20	0.13	0.12	0.07	0.09	0.14	0.21	0.14
П.п.п.	0.80	1.39	1.47	0.60	1.15	<0.50	0.60	0.72	0.55	1.02	0.77	0.80	0.63	0.76	0.90	0.80
F	Не опр.	0.18	Не опр.	Не опр.	0.15	0.21	Не опр.	0.19	Не опр.	0.23	0.22	0.09	Не опр.	Не опр.	0.21	Не опр.
Сумма	100.20	99.04	99.97	100.56	99.06	99.71	100.00	100.16	99.98	99.75	99.72	99.76	99.81	100.11	100.24	100.24
Cu	Не опр.	14.00	9.97	43.90	32.60	26.70	8.83	Не опр.	11.10	8.15	7.36	8.09	7.75	7.30	10.60	10.70
Zn	Не опр.	115	85	60.2	60.1	88.8	33.6	Не опр.	35.9	56.1	53.5	23.8	34.9	52.5	50	44
Ga	Не опр.	27.4	22.6	23.6	27.9	27	18.4	Не опр.	17.3	19.4	20.3	18.9	19.4	18	19.3	19
Cs	Не опр.	Не опр.	1.76	3.38	4.84	5.68	2.23	8.6	5.02	3.66	5.72	4.6	4.93	4.82	4.51	5.68
Rb	127	176	172	231	229	284	163	204	181	198	191	173	194	184	192	194
Ba	1860	1170	1290	462	211	133	244	1234	934	1160	1410	943	1670	1770	962	626
Sr	291	144	82.4	54.5	35.2	25.9	47.9	203	162	170	174	167	190	232	151	145
Y	29.2	37.2	46.6	19.4	52.2	31.8	25.5	48	39.4	29.7	33	33.9	28.6	26.3	39.2	32
Zr	381	279	470	295	390	119	271	315	333	297	298	236	258	254	322	254
Hf	9.02	7.11	11.5	11.6	11.9	4.06	7.18	8.5	8.24	7.14	7.66	5.94	6.21	6.36	8.72	6.67
Nb	29.5	38.6	23.6	37.9	21.5	34.2	18.8	30	18.4	18	22.8	15.7	18.3	15.3	21.1	18.5
Ta	1.48	3.11	1.7	2.56	1.6	2.31	1.59	1.8	1.22	1.07	1.32	1.23	1.21	0.86	1.26	1.33
Pb	21.2	35.5	39.9	57.1	60.6	66.4	55.4	33	24.5	36	31.8	31.1	40.8	38.4	32.6	30.3
Th	13.5	11.5	23.3	41.8	30.8	28.1	29.9	41	25.1	18	18.4	10.7	16.7	17.5	23.9	32.3
U	2.08	2.64	2.41	4.18	5.5	4.64	2.12	3.3	3.11	3.06	1.62	2.47	2.07	2.84	3.14	3.54
Sn	Не опр.	Не опр.	7.38	4.69	3.43	14.1	5.92	Не опр.	5.31	5.16	4.23	3.55	2.59	3.72	6.28	6.14
Be	Не опр.	Не опр.	3	2.51	3.72	2.87	1.92	Не опр.	2.95	2.9	1.97	2.17	1.78	2.61	2.86	3.58
La	56.2	77.9	140	86.1	145	165	130	144	118	91.7	123	95.6	83.5	96.2	86.8	90
Ce	127	148	256	179	295	316	254	271	210	178	231	162	151	166	171	169
Pr	14.7	17.2	31.6	20.7	33	36	30.3	Не опр.	24.3	19.8	24.4	19	17.2	18.5	19.1	18.7
Nd	54.2	61.6	108	76	117	123	105	113	86.8	69.2	86.5	64.7	63	68.5	68.8	67.6
Sm	9.46	10.9	16.7	14.9	18.6	19.7	15.4	16	13.9	11.7	13.5	10.1	10.5	10.1	12.4	11.1
Eu	2.87	1.8	1.87	0.63	0.48	0.31	0.57	1.74	1.57	1.41	1.47	1.4	1.57	1.7	1.3	1.12
Gd	7.81	9.34	14.6	11	13.9	13.2	11.9	Не опр.	10	8.35	9.85	7.04	8.19	7.92	9.57	8.25
Tb	1.11	1.32	1.75	1.59	1.88	1.88	1.18	1.8	1.38	1.18	1.39	1	1.11	1.04	1.26	1.2
Dy	5.83	7.14	9.04	6.41	10	7.55	5.82	Не опр.	6.89	5.31	6.4	5.37	5.23	4.81	6.44	5.69
Ho	1.08	1.39	1.7	1.24	1.95	1.37	1.08	Не опр.	1.35	1.14	1.22	1.22	1.08	0.92	1.33	1.18
Er	2.88	3.7	4.82	2.49	5.19	3.67	2.62	Не опр.	3.8	2.92	3.31	3.4	2.51	2.44	3.73	3.24
Tm	0.42	0.52	0.67	0.32	0.76	0.45	0.39	Не опр.	0.59	0.45	0.43	0.56	0.37	0.34	0.54	0.46
Yb	2.66	3.4	4.3	2.09	4.65	2.91	2.64	5.1	3.97	3.13	2.95	3.69	2.56	2.79	3.52	3.28
Lu	0.4	0.51	0.67	0.33	0.7	0.48	0.37	0.73	0.59	0.49	0.44	0.52	0.36	0.36	0.54	0.48
$(La/Yb)_n$	14.28	15.48	22.00	27.84	21.07	38.32	33.27	19.08	20.08	19.80	28.17	17.51	22.04	23.30	16.66	18.54
$(La/Sm)_n$	3.74	4.50	5.28	3.64	4.91	5.27	5.31	5.66	5.34	4.93	5.73	5.96	5.00	5.99	4.41	5.10
$(Gd/Yb)_n$	2.38	2.23	2.75	4.26	2.42	3.68	3.65		2.04	2.16	2.71	1.55	2.59	2.30	2.20	2.04
Eu/Eu*	1.02	0.54	0.37	0.15	0.09	0.06	0.13		0.41	0.44	0.39	0.51	0.52	0.58	0.36	0.36

Таблица 1. Окончание

Компоненты	Каларский массив									Ханинский массив				Сателлит Каларского массива			
	1010	100	87	118	124	85	114-2	128-2	134	60-10	1-11а	8	БН	15117	15114	15115	15116
	КПБГ	МПБГ					ГП	МАГ		КПБГ			МПБГ	СБГ			
SiO_2	71.90	74.75	73.05	71.75	72.92	71.80	74.28	74.72	74.12	70.06	73.16	69.64	75.14	70.29	70.12	69.71	69.87
TiO_2	0.50	0.10	0.24	0.31	0.27	0.17	0.13	<0.02	0.02	0.39	0.15	0.67	0.06	0.54	0.65	0.57	0.55
Al_2O_3	13.86	13.52	13.88	13.99	13.30	14.70	14.41	13.63	14.49	13.92	14.32	14.08	14.06	13.85	13.56	13.80	13.50
FeO_{tot}	2.90	1.41	1.86	2.99	2.33	1.63	1.30	1.05	0.90	3.35	1.56	4.15	0.88	4.13	4.19	4.21	4.49
MnO	0.04	0.05	0.05	0.06	0.04	0.016	0.05	0.04	0.26	0.04	0.02	0.06	0.01	0.05	0.05	0.05	0.04
MgO	0.65	0.26	0.37	0.50	0.38	0.50	<0.20	0.38	0.10	0.67	0.21	0.81	<0.20	0.60	0.67	0.60	0.60
CaO	1.50	0.70	0.82	1.09	1.13	0.74	0.60	0.71	0.47	1.52	1.07	1.78	0.62	1.39	1.53	1.53	1.45
Na_2O	2.64	3.60	3.32	3.20	3.32	3.90	3.26	4.26	4.18	3.32	3.87	3.23	3.82	3.15	3.04	3.05	3.08
K_2O	5.30	4.54	4.84	4.83	4.62	5.50	4.64	4.11	4.58	5.18	4.49	4.32	4.91	4.83	5.13	5.14	5.00
P_2O_5	0.15	<0.04	0.04	<0.04	<0.04	0.075	0.15	<0.04	<0.04	0.13	0.04	0.19	<0.04	0.14	0.15	0.15	0.16
П.п.п.	0.47	<0.50	0.83	<0.50	<0.50	0.78	<0.50	<0.50	<0.50	0.83	0.72	0.80	0.43	0.80	0.68	0.73	0.80
F	Не опр.	0.10	0.20	0.13	0.10	0.17	0.06	0.03	0.50	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Сумма	99.96	99.67	99.59	99.53	99.08	100.04	99.64	99.59	100.29	99.56	99.66	99.88	99.99	99.78	99.78	99.54	99.54
Cu	9.7	4.53	6.1	15.7	30	Не опр.	28.1	232	26.2	9.55	51.4	10.5	30.2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Zn	60.2	26.2	39.5	65.7	58.6	Не опр.	47.5	704	49.6	64.5	86.7	77.6	31.6	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Ga	16.6	18.4	20	19.5	18.8	Не опр.	17	24.4	28.7	18.9	20.4	19.3	17.6	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Cs	5.83	5.2	4.72	3.34	1.81	9.2	11.4	6.45	13.3	0.93	1.66	1.18	0.64	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Rb	197	393	309	250	212	382	289	397	1330	135	129	109	124	156	88	180	140
Ba	1070	158	569	616	697	889	229	19.8	30.8	1580	1620	1890	785	163	184	198	182
Sr	127	37.5	110	82.3	84.3	101	48	14.2	5.93	234	223	282	133	103	211	180	185
Y	11.5	48.1	31.4	14.6	26.3	47	16.6	110	7.1	46.6	24.4	29.6	14	24	20	55	38
Zr	306	158	186	104	219	184	85.6	41.8	27.5	350	467	481	70.7	500	300	590	480
Hf	7.5	6.15	6.05	3.16	5.86	5.2	3.11	3.48	2.57	9.24	11.5	10.8	3.28	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Nb	25.4	17	35.2	18.7	16.9	39	16.1	18.3	61.8	26.8	26.4	24.9	14.1	23	25	27	22
Ta	1.37	3.19	3.17	1.22	1.1	4.2	2.45	4.12	21.3	2.14	1.72	1.24	1.42	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Pb	38.3	47.7	44.5	35.9	37.8	38	56.4	50.3	15.6	27.9	24.3	25.2	24	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Th	13	43.2	37.7	16.1	24.7	26	10.6	20.8	2.05	17.5	19.6	12.6	20	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
U	2.39	9.71	7.68	2.03	2.06	5.9	3.29	13	2.43	1.43	3.04	1.6	0.94	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Sn	4.43	13.9	8.59	9.07	5.43	Не опр.	9.83	11	46	3.66	2.55	2.83	1.28	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Be	1.96	2.87	5.01	1.43	1.85	Не опр.	3	4.48	2.05	1.48	1.99	1.51	1.7	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
La	46.3	32.2	54	64.4	82.1	38	20.4	26.4	2.25	104	48.7	55.7	18	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Ce	76.6	67.4	115	100	139	81	41.6	80.4	6.67	280	153	150	43.9	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Pr	8.89	8.22	12.6	12.7	16	Не опр.	4.75	11.2	0.93	23.6	12.2	14.5	3.88	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Nd	30.7	32.8	42.8	37.5	57.1	39	16.5	42.5	3.57	87.5	45.6	56.3	13.2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Sm	4.58	7.36	7.46	5.97	8.95	6.4	3.37	14.1	1.63	15.8	8.04	10.7	2.38	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Eu	1.3	0.31	0.82	0.59	0.69	0.57	0.25	0.043	0.04	2.37	1.67	2.45	0.56	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Gd	3.73	6.03	5.91	4.29	6.84	Не опр.	2.71	12.7	1.2	12.6	6.36	7.94	2.16	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Tb	0.48	1.22	0.91	0.59	1.01	1.1	0.47	2.73	0.3	1.87	0.89	1.09	0.37	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Dy	1.89	6.65	4.97	2.9	4.69	Не опр.	2.9	17.8	1.68	9.12	4.75	5.36	2.23	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Ho	0.41	1.67	1.12	0.5	1.02	Не опр.	0.59	3.59	0.27	1.89	0.91	1.09	0.47	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Er	1.07	4.34	3.14	1.2	2.47	Не опр.	1.72	11.3	0.82	4.95	2.5	2.88	1.39	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Tm	0.13	0.74	0.45	0.19	0.36	Не опр.	0.27	2.04	0.21	0.61	0.37	0.38	0.22	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Yb	1.01	5.19	3.21	1.26	2.3	4.4	1.95	14.8	2.08	3.85	2.29	2.37	1.4	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Lu	0.19	0.82	0.6	0.19	0.35	0.92	0.28	2.11	0.31	0.51	0.35	0.43	0.23	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
$(La/Yb)_n$	30.98	4.19	11.37	34.54	24.12	5.37	7.07	1.20	0.73	18.25	14.37	15.88	8.69				
$(La/Sm)_n$	6.36	2.75	4.56	6.79	5.77	3.74	3.81	1.18	0.87	4.14	3.81	3.28	4.76				
$(Gd/Yb)_n$	2.99	0.94	1.49	2.76	2.41		1.13	0.69	0.47	2.65	2.25	2.71	1.25				
Eu/Eu*	0.96	0.14	0.38	0.36	0.27		0.25	0.01	0.09	0.51	0.71	0.81	0.75				

Примечание. КПБГ – крупнозернистые порфировидные биотитовые и биотит-амфиболовые граниты, гранодиориты и кварцевые сиениты; МПБГ – мелкозернистый порфировидный биотитовый гранит; ГП – гранит-порфир. МАГ – мусковит-альбитовый гранит; СБГ – среднезернистый биотитовый гранит.*Номер пробы.

= 14.28–23.30), относительно пологий наклон графика в области MREE-HREE ($(Gd/Yb)_N$ = 2.38–2.23), отсутствие или умеренная отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu* = 1.02–0.55) и углубление этой аномалии до 0.36 в гранитах. По мере увеличения степени дифференцированности гранитов, при переходе к лейкогранитам второй фазы, происходит, как правило, обогащение LREE относительно HREE ($(La/Yb)_N$ = 22.5–38.3) и углубление Eu-аномалии до 0.38–0.06.

Спайдерграммы (рис. 4), демонстрирующие плавное снижение содержаний элементов в ряду усиления совместимых свойств элементов, с резкими негативными аномалиями для Sr, P, Ti и менее выраженными для Ba, Ta, Nb и Eu в гранитоидах первой фазы типичны и для гранитов A-типа. В мелкозернистых лейкогранитах отрицательные аномалии Ba, Sr, P, Ti и Eu еще больше углубляются. Несколько иное распределение некогерентных элементов наблюдается в мелкозернистых гранитах Ханинского массива. Для них характерно общее параллельное снижение содержаний практически всех элементов, исключая Rb и Th, а также обеднение LREE относительно HREE, $(La/Yb)_N$ снижается до 8.7 (рис. 4).

Наиболее дифференцированными гранитами кодарского комплекса являются жильные альбитовые граниты Каларского массива, значение отношения Rb/Sr в них достигает 224, а Zr/Hf – снижается до 10–12. Столь высокие значения Rb/Sr и низкие Zr/Hf отношений характерны уже для редкометальных гранитов, с которыми ассоциируют месторождения Sn, Mo, W, Be (см. Зарайский и др., 2009). Эти граниты отличаются также значительным обогащением такими элементами, как Rb, Nb, Ta, Y, HREE, Sn, Cu, Zn, и деплетацией по Ba, Sr, P, Ti, Zr, Hf, LREE и Eu (табл. 1, рис. 4). График распределения REE в этих гранитах (рис. 4) характеризуется “равноплечностью” и даже существенной обогащенностью HREE ($(La/Sm)_N$ = 1.18–0.87 и $(Gd/Yb)_N$ = = 0.69–0.47) и сильно выраженной отрицательной Eu-аномалией (Eu/Eu* = 0.09–0.01). Подобный спектр REE наиболее характерен для Li-F гранитов и онгонитов.

Небольшой шток биотитовых гранитов (сателлит Каларского массива) по своим геохимическим характеристикам близок к типичным гранитам кодарского комплекса, несколько отличаясь лишь весьма низким содержанием Ba (163–198 мкг/г) (табл. 1).

На дискриминационных диаграммах (Whalen et al., 1987) гранитоиды кодарского комплекса ложатся в поле гранитов A-типа, исключение составляют лишь наиболее дифференцированные альбитовые граниты и некоторые лейкограниты поздней фазы Каларского и Ханинского массивов (рис. 5). В координатах $FeO^*/(FeO^* + MgO)–Al_2O_3$ (Dall’Agnol, Oliveira, 2007) граниты кодарского комплекса распределены почти поровну между полями восстановленных и окисленных гранитов A-типа (рис. 3г).

Грубая оценка температур ликвидуса исследуемых гранитов была проведена с использованием уравнений цирконового геотермометра (Watson, Harrison, 1983; Watson, 1987). Установлено, что среди гранитоидов главной фазы наиболее высокотемпературными являются граниты Кодарского и Ханинского массивов – 845–900 и 870–900°C соответственно. Для гранитоидов Каларского и Кеменского массивов эти цифры несколько ниже – 855 и 835–860°C. Для лейкогранитов второй фазы температуры начальных стадий кристаллизации еще ниже – 725–820°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ U-Pb (ID-TIMS) ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Акцессорный циркон в кварцевом сиените Кодарского массива (проба 4184-1) представлен субидиоморфными и идиоморфными прозрачными и полупрозрачными кристаллами вишневого цвета. Габитус кристаллов изменяется от короткопризматического до игольчатого, размер составляет 50–300 мкм, огранка представлена призмами {100}, {110} и дипирамидами {101}, {111} (рис. 6, I–IV). В режиме катодолюминесценции наблюдается тонкая магматическая зональность (рис. 6, V–VIII), а в проходящем свете в отдельных зернах обнаруживаются реликты унаследованных ядер.

U-Pb изотопные исследования были проведены для трех микронавесок (20–40 кристаллов) наиболее прозрачного идиоморфного циркона длиннопризматического облика из размерных фракций 100–150 и >150 мкм (рис. 7, табл. 2). Как видно на рис. 7а, точки изотопного состава изученного циркона аппроксимируются дискордией, верхнее пересечение которой с конкордией отвечает возрасту 1867 ± 5 млн лет (СКВО=0.02), возраст нижнего пересечения практически отвечает нулю (57 ± 500 млн лет).

Из крупнозернистого порфировидного биотитового гранита Каларского массива (проба А-1010) выделены зерна циркона, среди которых преобладают прозрачные и полупрозрачные идиоморфные и субидиоморфные кристаллы розового цвета. Облик кристаллов изменяется от короткопризматического до игольчатого. Основными элементами огранки этих кристаллов являются сочетание граней призм {100}, {110} и дипирамид {101}, {111}, {211} (рис. 6, IX–XII), их размер изменяется от 50 до 500 мкм, а коэффициент удлинения составляет 1.0–5.0. Внутреннее строение этого циркона характеризуется наличием тонкой четко проявленной магматической зональности (рис. 6, XIII–XVI). При микроскопическом изучении в некоторых

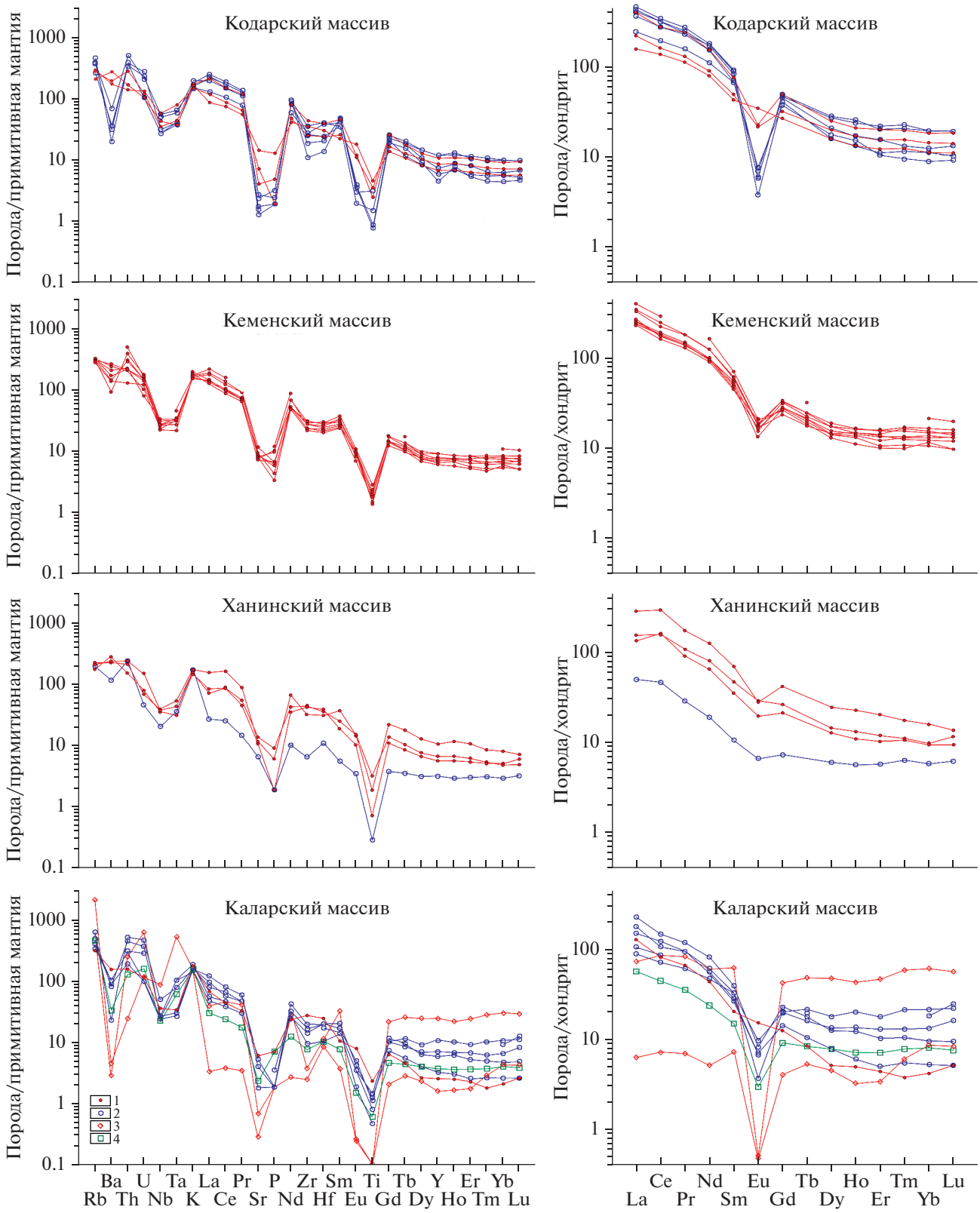

Рис. 4. Спайдерграммы и графики распределения REE в гранитоидах кодарского комплекса.
Нормировано: примитивная мантия по (Sun, McDonough, 1989), хондрит по (Taylor, McLennan, 1985). Породы: 1 – крупнозернистые порфировидные биотитовые и биотит-амфиболовые гранитоиды, 2 – мелкозернистые порфировидные биотитовые граниты, 3 – альбитовые и альбит-мусковитовые граниты, 4 – гранит-порфир дайковый.

кристаллах обнаруживаются реликты унаследованных ядер.

U-Pb геохронологические исследования проведены как для необработанных, но наиболее идиоморфных и прозрачных кристаллов циркона из размерных фракций 85–100 и 100–150 мкм (№ 4, 5, табл. 2), так и для циркона из фракции 100–150 мкм, подвергнутого предварительной кислотной обработке (Mattinson, 1994), (№ 6, табл. 2). Циркон характеризуется незначительной (3–4%) прямой возрастной дискордантностью, однако при этом обладает близкими значениями U/Pb отношения, вследствие чего величины возрастов, определяемых пересечением дискордии с конкордией, рассчитываются с большими погрешностями (1916 ± 150 и 1098 ± 1100 млн лет соответственно). Значение возраста, рассчитанное по изотопному соотношению $^{207}Pb/^{206}Pb$, составляет 1859 ± ± 2 млн лет (СКВО = 2.6) (рис. 7б) и может быть использовано в качестве оценки возраста кристаллизации циркона из расплава.

В среднезернистых биотитовых гранитах сателлита Каларского массива (проба 15115) изучен акцессорный циркон, который представлен идиоморфными и субидиоморфными длиннопризматическими и призматическими прозрачными редко полупрозрачными кристаллами желтого и коричневого цвета. Циркон огранен призмами {100} и {110} и дипирамидой {101} (рис. 6, XVIII–XX), а его размер изменяется от 80 до 300 мкм, коэффициент удлинения – от 2.0 до 4.0. Для изученного циркона характерно тонкозональное внутреннее строение (рис. 6, XXI–XXIV), обилие минеральных, расплавных и газово-жидких включений.

Для U-Pb изотопных геохронологических исследований нами были использованы три микронавески наиболее крупных идиоморфных прозрачных необработанных кристаллов из размерной фракции 100–150 мкм. На диаграмме с конкордией (рис. 7в) точки изотопного состава изученного циркона (№ 7–9) образуют линию регрессии, верхнее пересечение которой с конкордией отвечает возрасту 1864 ± 8 млн лет (нижнее пересечение – 527 ± ± 440 млн лет, СКВО = 0.18).

Совокупность морфологических особенностей циркона из изученных гранитов кодарского комплекса свидетельствует о его кристаллизации из расплава и отсутствии более поздних существенных посткристаллизационных потерь радиогенного свинца. Таким образом, полученные для этих цирконов оценки возрастов 1867 ± 5, 1859 ± 2 и 1864 ± 8 млн лет отвечают возрасту кристаллизации расплавов, родоначальных для этих гранитов.

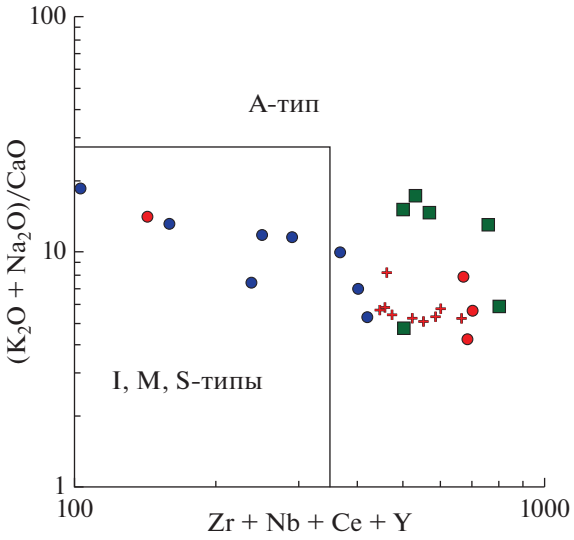

Рис. 5. Дискриминационная диаграмма [$(K_2O + Na_2O)/CaO$]–(Zr + Nb + Ce + Y) для гранитоидов (Whalen et al., 1987).
Условные обозначения см. рис. 3г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Sm-Nd изотопная систематика. Результаты Sm-Nd изотопных исследований рассматриваемых гранитоидов приведены в табл. 3 и на рис. 8. Значение $^{147}Sm/^{144}Nd$ отношения в них варьирует в пределах 0.0853–0.1158, что в целом близко к среднекоровому значению (0.11 ± 0.02 млн лет; Millisenda et al., 1998). Гранитоиды имеют малорадиогенный изотопный состав Nd и характеризуются вариациями величин $\varepsilon_{Nd}(T)$ от –11.5 до –6.1 и Nd-модельными возрастами $T_{Nd}(DM)$ от 3.2 до 2.6 млрд лет. В то же время коровые Nd-модельные $T_{Nd}(C)$ возрасты этих гранитоидов составляют 3.3–2.9 млрд лет. На диаграмме $\varepsilon_{Nd}(T)$–Возраст (рис. 8) точки изотопных составов гранитоидов этого комплекса располагаются в верхней части поля эволюции изотопного состава Nd пород архейского основания Чара-Олекминского геоблока (Neymark et al., 1993; Сальникова и др., 1996; Котов, 2003) и выше, между полями архейского основания и вмещающих палеопротерозойских метаосадочных пород Кодаро-Удоканского прогиба (Подковыров и др., 2006; Ковач и др., 2017). Еще выше располагаются точки изотопных составов когенетичных мафических пород Чинейского массива. Первичные значения параметра ε_{Nd} в этих породах варьируют от –5.2 до –2.5 (Гонгальский и др., 2008, неопубликованные данные А.Н. Тимашкова, ВСЕГЕИ).

Pb-Pb изотопная систематика. Исследовались полевые шпаты, как минералы гранитоидов с наиболее низким U/Pb соотношением и относи-

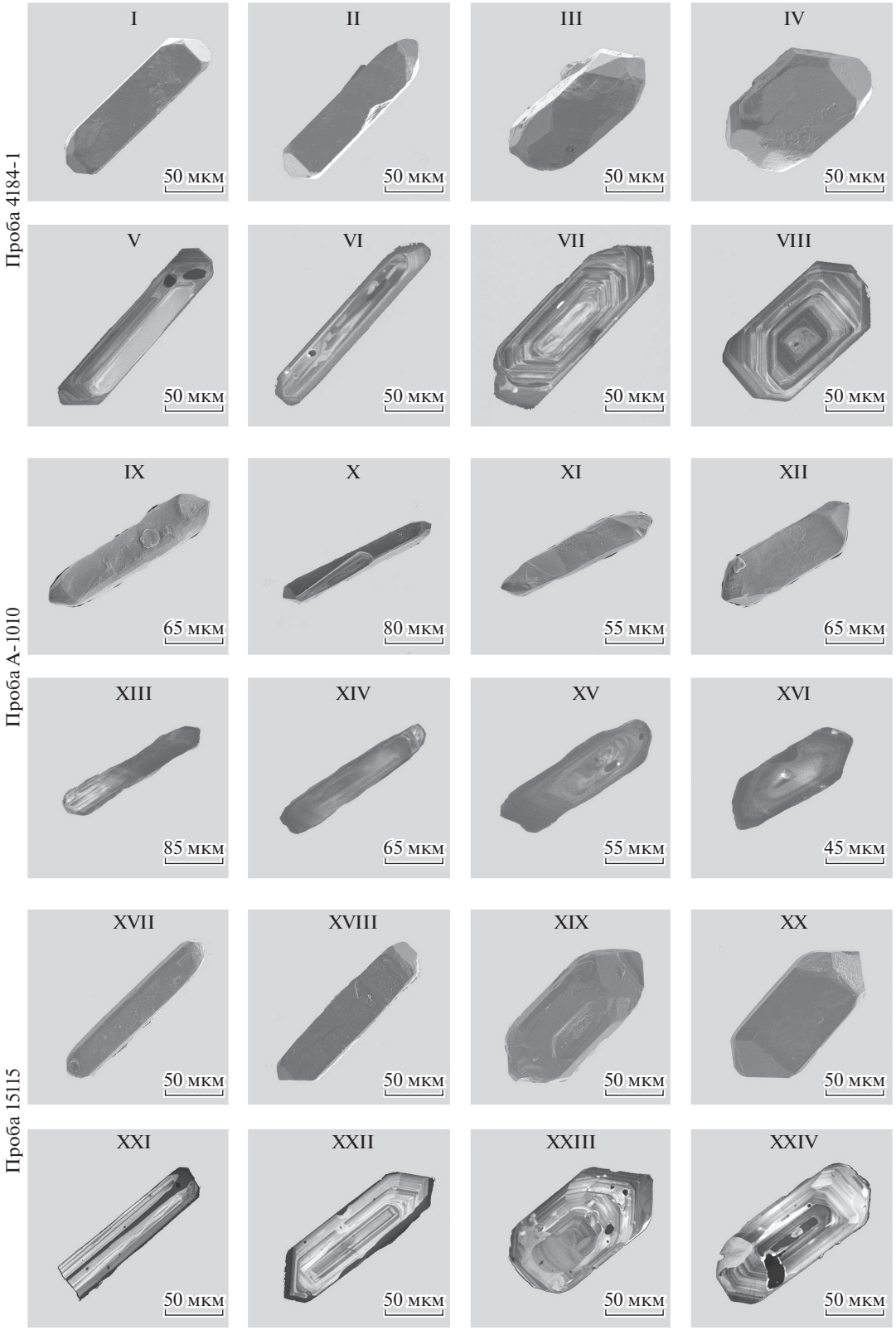

Рис. 6. Микрофотографии кристаллов циркона из гранитов кодарского комплекса, выполненные на сканирующем электронном микроскопе АВТ-55.
Кодарский массив (проба 4184-1): I–IV – в режиме вторичных электронов, V–VIII – в режиме катодолюминесценции. Каларский массив (проба А-1010): IX–XII – в режиме вторичных электронов, XIII–XVI – в режиме катодолюминесценции. Сателлит Каларского массива (проба 15115): XVII–XX – в режиме вторичных электронов, XXI–XXIV – в режиме катодолюминесценции.

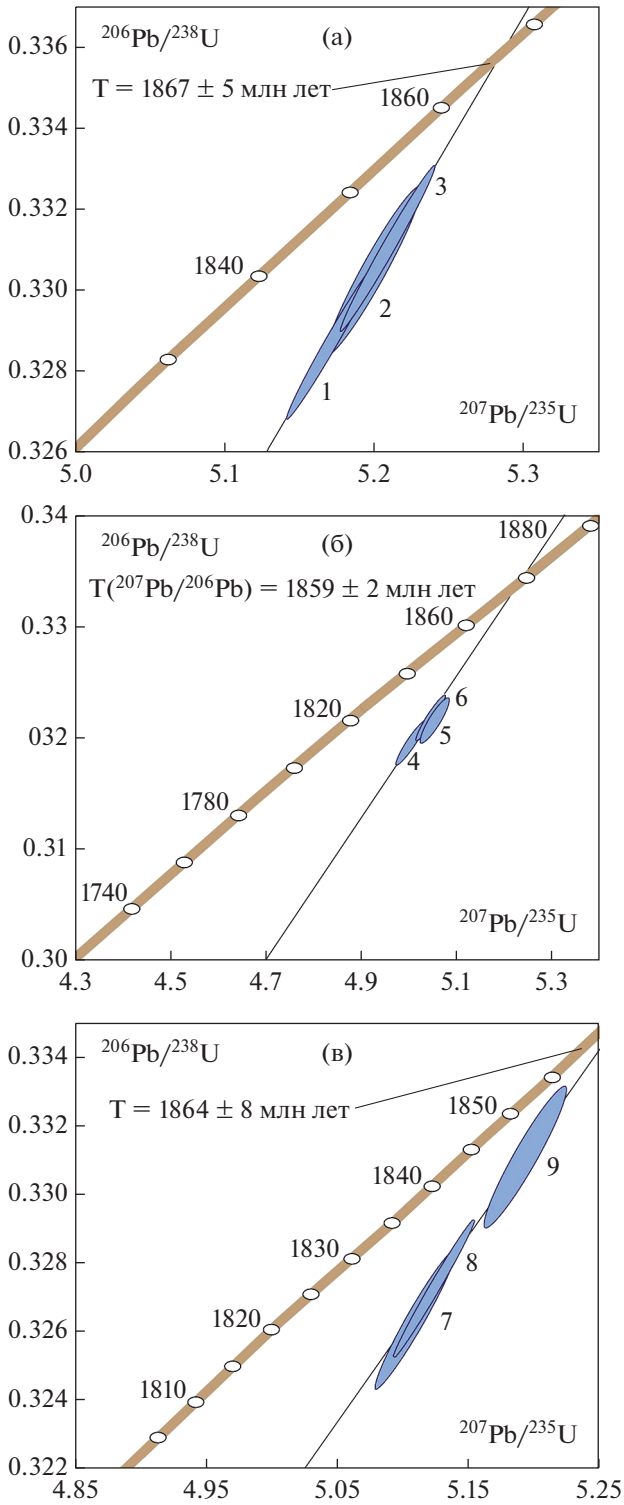

Рис. 7. Диаграммы с конкордией для цирконов из гранитоидов кодарского комплекса: (а) – Кодарский массив, проба 4184-1; (б) – Каларский массив, проба А-1010; (в) – сателлит Каларского массива, проба 15115.
Номера точек на диаграммах соответствуют порядковым номерам в табл. 2.

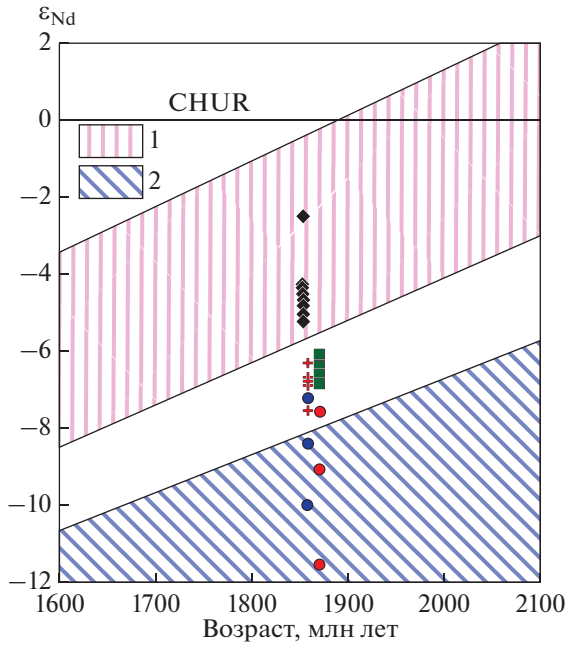

Рис. 8. Диаграмма ε_{Nd}(T)–Возраст для гранитоидов кодарского комплекса.
Условные обозначения см. рис. 3г, ромб – габброиды Чинейского массива чинейского комплекса. 1, 2 – поля эволюции изотопного состава Nd: 1 – метаосадочных пород удоканской серии палеопротерозойского Кодаро-Удоканского прогиба (Подковыров и др., 2006; Ковач и др., 2017), 2 – архейской континентальной коры Олекминской гранит-зеленокаменной области (Чара-Олекминский геоблок) (Сальникова и др., 1996; Котов, 2003; Neymark et al., 1993).

тельно высоким содержанием свинца, т.е. в первую очередь калиевые полевые шпаты, а также галениты из кварцевых прожилков в гранитах Кодарского массива. Pb изотопные данные для галенитов и остатков от кислотного выщелачивания микроклинов и плагиоклазов представлены в табл. 4 и на рис. 9. В координатах $^{207}Pb/^{204}Pb$–$^{206}Pb/^{204}Pb$ фигуративные точки изотопных составов Pb остатков выщелачивания и выщелоков полевых шпатов и галенитов лежат вдоль линии, угол наклона которой отвечает возрасту 1.9 млрд лет, сходному с возрастом гранитов кодарского комплекса. Такое соответствие указывает на то, что Pb-Pb изотопная система в полевых шпатах из гранитов различных массивов кодарского комплекса оставалась закрытой с момента их кристаллизации. Относительно небольшие вариации изотопных отношений Pb как в полевых шпатах, так и в галенитах, близость значений модельных возрастов и возрастов кристаллизации гранитов кодарского комплекса, а также близкие и относительно низкие значения параметра μ_2 предполагают несущественную добавку радиогенного Pb с момента кристаллизации полевых шпатов и гале-

Таблица 2. Результаты U-Pb изотопных исследований цирконов из гранитоидов кодарского комплекса

Номер п/п	Размерная фракция (мкм) и характеристика циркона	Навеска, мг	Pb, мкг/г	U, мкг/г	Изотопные отношения					Rho	Возраст, млн лет		
					$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{206}Pb^{a}$	$^{208}Pb/^{206}Pb^{a}$	$^{207}Pb/^{235}U$	$^{206}Pb/^{238}U$		$^{207}Pb/^{235}U$	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{206}Pb$
Проба 4184-1, крупнозернистый кварцевый сиенит, Кодарский массив													
1	100–150, 20 крист.	0.12	54.20	152	5913	0.1141 ± 1	0.1490 ± 1	5.1732 ± 134	0.3288 ± 5	0.99	1848 ± 5	1833 ± 5	1865 ± 1
2	>150, 30 крист.	0.20	67.40	189	7001	0.1141 ± 4	0.1349 ± 1	5.2007 ± 61	0.3305 ± 2	0.96	1852 ± 2	1841 ± 2	1865 ± 1
3	100–150, 40 крист., A = 20%	0.09	9.60	27	6804	0.1141 ± 1	0.1553 ± 1	5.2094 ± 143	0.3311 ± 5	0.99	1854 ± 5	1844 ± 5	1866 ± 1
Проба А-1010, крупнозернистый порфировидный биотитовый гранит, Каларский массив													
4	85–100, 40 крист.	0.11	61.20	183	13722	0.1135 ± 1	0.1233 ± 1	5.0103 ± 58	0.3202 ± 2	0.94	1821 ± 2	1791 ± 2	1857 ± 1
5	100–150, 30 крист.	0.22	40.60	121	10976	0.1137 ± 1	0.0981 ± 1	5.0512 ± 58	0.3223 ± 2	0.96	1828 ± 2	1801 ± 2	1859 ± 1
6	100–150, кисл.обр.=2.0		U/Pb = 3.05		36363	0.1139 ± 1	0.1728 ± 1	5.0595 ± 63	0.3222 ± 2	0.89	1829 ± 2	1800 ± 2	1863 ± 1
Проба 15115, среднезернистый биотитовый гранит, сателлит Каларского массива													
7	100–150, 30 крист.	0.33	25.00	64	1285	0.1135 ± 1	0.2235 ± 1	5.1114 ± 79	0.3127 ± 3	0.97	1838 ± 3	1822 ± 3	1856 ± 1
8	100–150, 50 крист.	0.50	58.00	136	1245	0.1135 ± 1	0.3502 ± 1	5.1251 ± 121	0.3274 ± 4	0.99	1840 ± 4	1826 ± 4	1857 ± 1
9	100–150, 60 крист.	0.60	92.70	95	2992	0.1138 ± 1	0.2982 ± 1	5.1945 ± 65	0.3312 ± 2	0.95	1852 ± 2	1844 ± 2	1860 ± 1

Примечание. Rho – коэффициент корреляции ошибок отношений $^{207}Pb/^{235}U$–$^{206}Pb/^{238}U$; A = 20% – количество вещества, удаленное в процессе аэроабразивной обработки. Величины ошибок (2σ) соответствуют последним значащим цифрам. [a]Изотопные отношения, скорректированные на бланк и обычный свинец.

Таблица 3. Sm-Nd изотопные данные для гранитоидов кодарского комплекса

Проба	Возраст, млн лет	Sm, мкг/г	Nd, мкг/г	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$, $\pm 2\sigma_{изм.}$	$\varepsilon_{Nd}(T)$	$T_{Nd}(DM)$, млн лет	$T_{Nd}(C)$, млн лет
Кеменский массив								
U-75	1876	16.70	110.0	0.0915	0.511012 ± 8	–6.4	2655	2891
A-985	1876	12.73	85.9	0.0896	0.510977 ± 6	–6.6	2657	2909
A-986	1876	9.30	65.9	0.0853	0.510949 ± 2	–6.1	2601	2868
U-74	1876	11.87	73.5	0.0977	0.511073 ± 1	–6.7	2715	2914
A-1012	1876	10.46	67.1	0.0942	0.511034 ± 1	–6.7	2688	2910
Ханинский массив								
X-8	1873	10.56	60.5	0.1056	0.511128 ± 2	–7.6	2835	2983
X-1-11A	1873	9.05	50.7	0.1079	0.511081 ± 1	–9.1	2965	3105
БН	1873	2.79	14.95	0.1130	0.511020 ± 3	–11.5	3204	3303
Каларский массив								
85	1866	6.74	33.4	0.1220	0.511297 ± 7	–8.3	3062	3037
118	1866	5.65	38.7	0.0883	0.510803 ± 3	–9.9	2837	3165
A-1010	1866	4.32	28.4	0.0921	0.510989 ± 2	–7.2	2696	2943
Кодарский массив								
51-1	1867	19.82	125.2	0.0957	0.511051 ± 1	–6.8	2699	2914
4184-1	1867	10.91	63.9	0.1032	0.511142 ± 2	–6.8	2758	2916
4198-2	1867	16.17	84.4	0.1158	0.511261 ± 4	–7.5	2924	2972
Ч-07	1867	17.21	108.3	0.0961	0.511052 ± 1	–6.8	2705	2919

Таблица 4. Pb-изотопные данные для полевых шпатов и галенитов гранитоидов кодарского комплекса

Проба	Массив	Минерал	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	μ_2	κ_2	Модельный возраст, млн лет
52-4a	Кодарский	*gn*	15.334	15.220	35.093	9.64	3.90	1893
52-4b	Кодарский	*gn*	15.341	15.228	35.117	9.69	3.92	1900
4-07	Кодарский	*fsp*(*rst*)	15.497	15.234	35.224	9.49	3.86	1777
4-07	Кодарский	*fsp*(*leach*)	16.136	15.323	35.919			
4184-1	Кодарский	*fsp*(*rst*)	15.257	15.206	35.004	9.67	3.89	1939
4184-1	Кодарский	*fsp*(*leach*)	15.212	15.173	35.004	9.49	3.93	1923
U-74	Кеменский	*fsp*(*rst*)	15.192	15.152	35.071	9.37	4.01	1906
A-1012	Кеменский	*fsp*(*rst*)	15.106	15.158	34.979	9.57	4.02	1991
A-1012	Кеменский	*fsp*(*leach*)	15.722	15.245	35.760			
A-1010	Каларский	*fsp*(*rst*)	15.153	15.170	35.153	9.57	4.16	1969
X-1-11-A	Ханинский	*fsp*(*rst*)	14.929	15.140	35.192	9.79	4.48	2120
X-1-11-A	Ханинский	*fsp*(*leach*)	15.829	15.250	35.795			
БН	Ханинский	*fsp*(*rst*)	14.865	15.212	35.697	10.6	5.19	2287
БН	Ханинский	*fsp*(*leach*)	15.670	15.295	36.362			

Примечание. Модельные параметры были вычислены по (Stacey, Kramers. 1975), $\mu_2 = {}^{238}U/^{204}Pb$ и $\kappa_2 = {}^{232}Th/^{238}U$ в источнике в настоящее время. *gn* – галенит, *fsp* – микроклин-пертит, *rst* – остаток после выщелачивания, *leach* – выщелок.

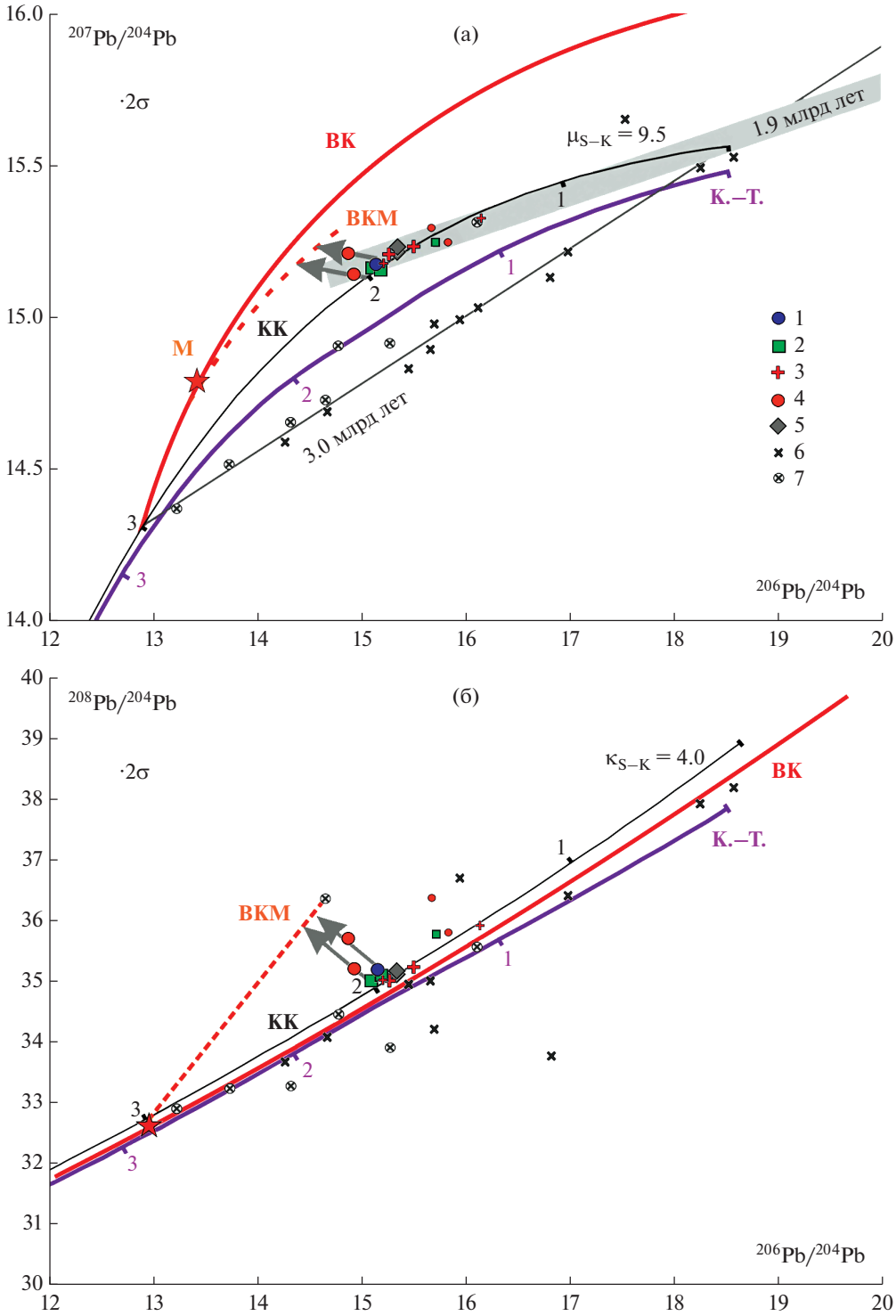

Рис. 9. Диаграмма $^{207}Pb/^{204}Pb$–$^{206}Pb/^{204}Pb$ (а) и $^{208}Pb/^{204}Pb$–$^{206}Pb/^{204}Pb$ (б) для полевых шпатов и галенитов из гранитоидов кодарского комплекса.
1–4 – массивы гранитоидов кодарского комплекса: 1 – Каларский, 2 – Кеменский, 3 – Кодарский, 4 – Ханинский (крупные знаки – калиевый полевой шпат, остатки после выщелачивания; мелкие знаки – калиевый полевой шпат, выщелоки); 5 – галенит из кварцевых жил Кодарского массива; 6, 7 – Олекминская гранит-зеленокаменная область (Neymark et al., 1993): 6 – порода в целом, 7 – плагиоклаз, остаток после выщелачивания. Модельные тренды эволюции изотопного состава Pb (цифры против узлов отвечают возрасту в млрд лет.): КК – в источнике гранитов кодарского комплекса; КТ – в верхней мантии, согласно модели (Kramers, Tolstikhin, 1997); ВК – в верхнекоровом источнике; ВКМ – в верхнекоровом источнике, претерпевшем этап метаморфического преобразования во время М. Линия 3.0 млрд лет – регрессия, аппроксимирующая данные для пород Олекминской гранит-зеленокаменной области.

нита. Таким образом, приведенные изотопные составы свинца в этих минералах с большой долей уверенности можно рассматривать как отвечающие составу обыкновенного Pb в источнике этих гранитов.

Из рис. 9 видно, что первичные изотопные отношения в различных массивах комплекса достаточно близки и исключение составляют граниты Ханинского массива. Первичные изотопные отношения Pb в полевых шпатах гранитов этого массива на диаграммах $^{207}Pb/^{204}Pb$–$^{206}Pb/^{204}Pb$ и $^{208}Pb/^{204}Pb$–$^{206}Pb/^{204}Pb$ смещены в область более высоких значений отношений U/Pb и Th/U. Модельные параметры $\mu_2 = (^{238}U/^{204}Pb)$ и $\kappa_2 = (^{232}Th/^{238}U)$, вычисленные по модели Стейси–Крамерса (Stacey, Kramers, 1975), для всех массивов кроме Ханинского характеризуются величинами 9.37–9.69 и 3.86–4.16 соответственно (табл. 4), что в целом близко к средним значениям этих параметров для континентальной коры (9.73 и 3.78). Гранитоиды Ханинского массива отличаются несколько более высокими значениями этих параметров – 9.79–10.60 и 4.48–5.19. Для них характерны также и более древние значения модельного возраста – 2.12–2.29 млрд лет (табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные в статье новые геохронологические данные свидетельствуют о том, что все гранитоиды кодарского комплекса имеют достаточно близкие значения возраста и были сформированы в пределах сравнительно узкого промежутка времени от 1859 ± 2 до 1876 ± 4 млн лет. Возраст гранитов кодарского комплекса полностью соответствует второму по величине пику U-Pb возраста цирконов в гранитоидах и детритовых цирконов в разновозрастных песчаниках (Condie, Aster, 2010), что указывает на его формирование в одно из главнейших орогенических событий планеты. В Сибирском кратоне становление гранитоидов кодарского комплекса полностью укладывается в возрастной интервал формирования Южно-Сибирского постколлизионного магматического пояса (1.84–1.88 млрд лет) (Ларин и др., 2003). Как уже было сказано выше, возраст гранитоидов кодарского комплекса полностью соответствует возрасту расслоенных плутонов чинейского комплекса, что позволяет рассматривать их как единую когенетичную магматическую ассоциацию. Геохимические особенности рассматриваемых гранитоидов свидетельствуют об их принадлежности к гранитам А-типа.

Источники вещества

Одной из важнейших задач, встающих перед исследователями магматических пород, является проблема источников вещества. Рассматриваемая магматическая ассоциация имеет явно выраженный бимодальный характер. При этом большинство исследователей рассматривает генезис гранитов А-типа исключительно в связи с базитовым магматизмом. В этом случае связи кислых и базитовых магм ограничиваются тремя вариантами: (1) базитовые магмы – источник тепла для плавления коровых пород (Collins et al., 1982; Skjerlie, Johnston, 1992; Rämö, Haapala, 1996); (2) кислые магмы нормального и умеренно-щелочного типа образуются в ходе фракционирования толеитовых магм (Великославинский и др., 1978; Weaver et al., 1992; Kleeman, Twist, 1989); (3) комбинированные модели, когда привлекаются мантийный и коровый источники (Barker al., 1975; DePaolo, 1981; Poitrasson et al., 1995; Bonin, 2004, 2007). Рассмотрим возможные изотопные и геохимические ограничения для формирования исходных магм гранитоидов кодарского комплекса.

Родоначальные магмы как умеренно-щелочных, так и щелочных гранитоидов А-типа отличаются высокими температурами и “сухостью” (Anderson, 1983; Frost, Frost, 1997; Litvinovsky et al., 2002 и др.), что накладывает ограничения на выбор петрогенетических моделей. При высоких температурах (>900°C) и средних или низких давлениях (<5 кбар) любой потенциальный магмообразующий субстрат, содержащий водосодержащую фазу (слюды, амфиболы), будет полностью плавиться (Clemens, Vielzeuf, 1987). Таким образом, породы верхней континентальной коры как возможный магмообразующий субстрат для гранитоидов А-типа исключаются. Это соответствует представлениям большинства исследователей о том, что в качестве возможного корового источника для гранитоидов А-типа могут быть только породы нижней континентальной коры (Anderson, 1983; Collins et al., 1982; Creaser et al., 1991; Skjerlie, Johnston, 1992; Haapala, Rämö, 1992).

При использовании Sm-Nd изотопных данных с целью идентификации источников и изучения процессов мантийно-корового взаимодействия при формировании исходных магм гранитоидов крайне важно обращать внимание на интервал времени между формированием континентальной коры данного региона и их внедрением. В рамках Sm-Nd изотопной систематики ювенильная новообразованная кора (особенно нижние ее части) по своим изотопным характеристикам мало отличается от мантии (Liègeois et al., 1998), что в первую очередь обусловлено очень большим периодом полураспада ^{147}Sm. В связи с этим для изучения процессов мантийно-корового взаимодействия при формировании исходных магм гранитоидов наибольший интерес представляют те из них, которые приурочены к областям развития древней континентальной коры, где возраст становления магматических комплексов и возраст проявления корообразующих процессов часто су-

щественно отличаются. Гранитоиды кодарского комплекса полностью соответствуют данному ограничению. Они расположены в пределах Чара-Олекминского геоблока Алданского щита, образование континентальной коры которого завершилось к 3.0 млрд лет (Сальникова и др., 1996; Котов, 2003; Котов и др., 2006).

Изотопные характеристики Nd рассматриваемых гранитоидов (рис. 8, табл. 3) указывают на образование исходных магм в результате смешения вещества по крайней мере из двух источников. Один компонент – это, безусловно, породы архейской континентальной коры, образующей фундамент Чара-Олекминского геоблока. Второй компонент может быть представлен как веществом некоего ювенильного источника, так и метаосадочными породами палеопротерозойского Кодаро-Удоканского прогиба. Источниками последних послужили породы архейской континентальной и ювенильной палеопротерозойской коры (Подковыров и др., 2006; Ковач и др., 2017). Однако нижняя граница распространения отложений Кодаро-Удоканского прогиба не опускается ниже 11 км (Федоровский, 1985), что исключает возможность привлечения этих пород в качестве потенциального источника гранитоидов кодарского комплекса, так как, согласно расчетным данным, для гранитов А-типа глубина зарождения магматического очага оценивается как минимум в 20 км (Bonin, 2007). Как нам представляется, наиболее вероятным претендентом на роль второго компонента смешения является вещество мантийного происхождения (Ларин и др., 1999, 2012). В пользу этого предположения свидетельствует и ассоциация гранитоидов кодарского комплекса с идентичными по возрасту расслоенными мафитовыми интрузиями чинейского комплекса, а также достаточно широко развитые явления гибридизма кислой и базитовой магм. Значения $\varepsilon_{Nd}(T)$ в основных породах Чинейского массива варьируют в пределах от –5.2 до –2.5 (Гонгальский и др., 2008; неопубликованные данные А.Н. Тимашкова, ВСЕГЕИ). На возможную примесь мантийного компонента типа OIB в источнике гранитоидов кодарского комплекса указывают также и геохимические данные. Канонические соотношения несовместимых элементов свидетельствуют в пользу мантийно-корового взаимодействия при формировании исходных магм этих гранитоидов. Например, на диаграммах Ce/Pb–Zr/Nb и Nb/U–Zr/Nb точки их составов лежат вблизи области средних составов континентальной коры (Taylor, McLennan, 1985; Rudnic, Gao, 2004), в то время как пониженные значения Yb/Ta и Y/Nb отношений (0.8–3.2 и 0.8–2.8) указывают на примесь компонента типа OIB, а низкие величины Zr/Nb (3.5–19.3) практически исключают участие источника типа IAB. На диаграмме Y–Nb–Zr/4 (рис. 10а) точки составов рассматриваемых гранитов распределены между полями гранитов A_1 и A_2, которые представляют собой соответственно дифференциаты магм, отделенных от источников типа OIB и от континентальной или андерплейтовой коры (Eby, 1992). В координатах Y/Nb–Yb/Ta (рис. 10б) они образуют тренд от поля OIB в сторону к полю IAB, интерпретируемый как тренд смешения мантийного источника типа OIB и континентальной коры (Eby, 1992).

Для оценки роли и типа возможных коровых источников, определявших изотопные характеристики Pb в гранитах кодарского комплекса, на диаграммы в координатах $^{206}Pb/^{204}Pb$–$^{207}Pb/^{204}Pb$ и $^{206}Pb/^{204}Pb$–$^{208}Pb/^{204}Pb$ (рис. 9) вынесены изотопные характеристики как исследуемых гранитоидов, так и пространственно ассоциирующих с ними архейских пород Чара-Олекминского геоблока (Олекминской гранит-зеленокаменной области) (Neymark et al., 1993). Изотопные характеристики Pb архейских пород в координатах $^{206}Pb/^{204}Pb$–$^{207}Pb/^{204}Pb$ образуют линейную регрессию, угол наклона которой отвечает возрасту этих пород 3.0 млрд лет (Neymark et al., 1993). Эта регрессия хорошо аппроксимируется кривой эволюции изотопного состава Pb, отвечающей значению $\mu = 9.5$ и времени отделения от деплетированной мантии – не моложе 3.6 млрд лет по модели Крамерса–Толстихина (Kramers, Tolstikhin, 1997).

Этой же кривой эволюции Pb отвечает положение фигуративных точек изотопного состава Pb в полевых шпатах из гранитов кодарского комплекса. При этом положение фигуративных точек этих гранитов находится вблизи точки, соответствующей возрасту 1.9 млрд лет, который совпадает с возрастом этих гранитов. Для полученного значения $\mu = 9.5$ и возраста отделения от мантии (≥3.6 млрд лет) линия эволюции изотопного состава Pb на диаграмме в координатах $^{206}Pb/^{204}Pb$–$^{208}Pb/^{204}Pb$ (рис. 9б) должна отвечать параметру $\kappa = 4.0$ и проходить выше модельной линии эволюции изотопного состава Pb в деплетированной мантии, согласно модели Крамерса–Толстихина (Kramers, Tolstikhin, 1997).

Таким образом, изотопные характеристики Pb в гранитных массивах кодарского комплекса указывают на то, что эти граниты образовались, главным образом, за счет плавления вещества архейской коры, по своим изотопным параметрам близкой к коре Олекминской гранит-зеленокаменной области. Этому не противоречат и Nd изотопные данные, указывающие на древний коровый источник как доминирующий для рассматриваемых гранитов. При этом мантийный источник раннеархейской коры, представленной породами Олекминской гранит-зеленокаменной области, принимавшей участие в формировании гранитов кодарского комплекса, характеризовался U/Pb и Th/U соотношениями, отличными от та-

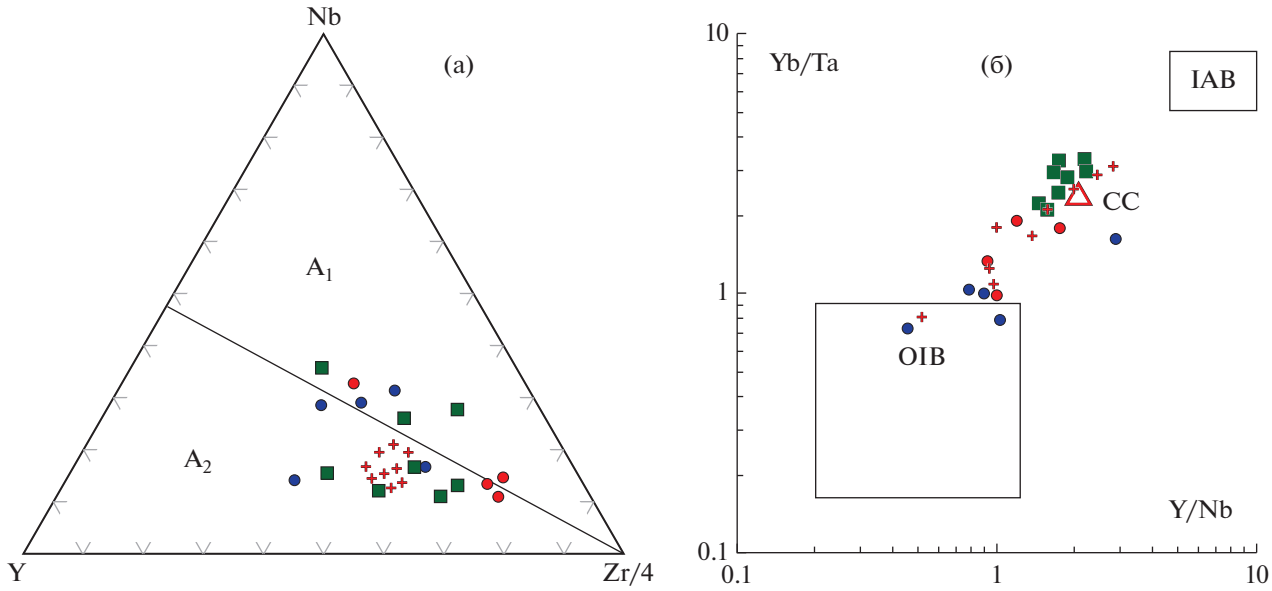

Рис. 10. Дискриминационные диаграммы Y–Nb–Zr/4 (а) и Y/Nb–Yb/Ta (б) и для гранитов А-типа, по (Eby, 1992). Условные обозначения см. рис. 3г. A_1 – А-граниты, представляющие собой дифференциаты магм, отделенных от источников, близких к таковым для OIB; A_2 – А-граниты, представляющие собой магмы, отделенные от континентальной коры, или андерплейтовой коры, которая прошла через цикл континентальной коллизии или островодужного магматизма; CC – континентальная кора (среднее значение).

ковых в деплетированной мантии, отвечающей общепринятой модели Крамерса–Толстихина (Kramers, Tolstikhin, 1997), и имел допалеоархейскую историю (≥3.6 млрд лет). Таким источником, согласно имеющейся точке зрения (Shirey et al., 2008; O'Neil, Carlson, 2017), могла быть переработанная гадейская мафическая кора с близким к мантийному соотношением Sm/Nd.

Некоторое исключение в рассматриваемой совокупности составляют граниты Ханинского массива. Изотопные характеристики Nd в этих гранитах указывают на участие в их формировании несколько более древнего источника ($T_{Nd}(C)$ = = 3.0–3.3 млрд лет) относительно остальных массивов комплекса ($T_{Nd}(C)$ = 2.9–3.1 млрд лет). Либо этот источник имел более низкое значение отношения Sm/Nd на момент формирования 2.9–3.1 млрд лет. В целом же для гранитов комплекса фиксируется некоторая изотопная зональность в направлении с запада на восток. Она выражается в последовательном снижении $^{206}Pb/^{204}Pb$ и $^{208}Pb/^{204}Pb$ отношений и уменьшении значений параметра $\varepsilon_{Nd}(T)$ от –6.3...–7.5 до –7.5...–11.5 от Кодарского массива к Ханинскому (рис. 11). При этом в Ханинском массиве эти изменения выражены наиболее контрастно. Изотопные характеристики Pb в гранитах Ханинского массива указывают на то, что в формировании этих гранитов принимал участие источник с более высокими значениями отношений U/Pb и Th/U. Таким параметрам могла отвечать древняя, раннеархейская кора, в результате дифференциации которой на раннем этапе ее существования сформировался коровый компонент с повышенным U/Pb соотношением. Повышенное значение отношения Th/U в этом компоненте может быть результатом последующего метаморфи-

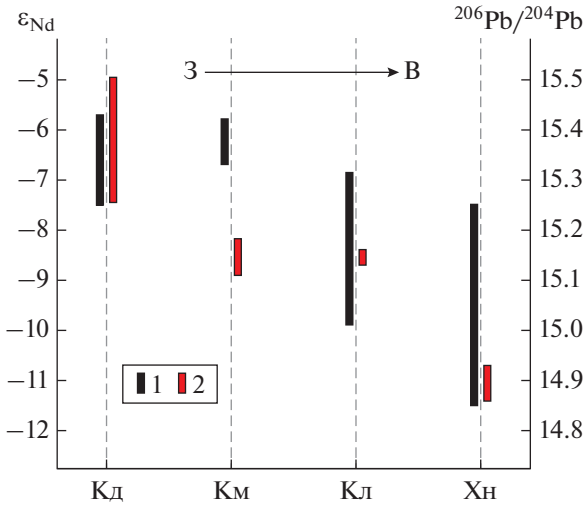

Рис. 11. Диаграмма $\varepsilon_{Nd}(T)$–$^{206}Pb/^{204}Pb$ для различных массивов гранитоидов кодарского комплекса. 1 – $\varepsilon_{Nd}(T)$, 2 – $^{206}Pb/^{204}Pb$. Массивы: Кд – Кодарский, Км – Кеменский, Кл – Каларский, Хн – Ханинский.

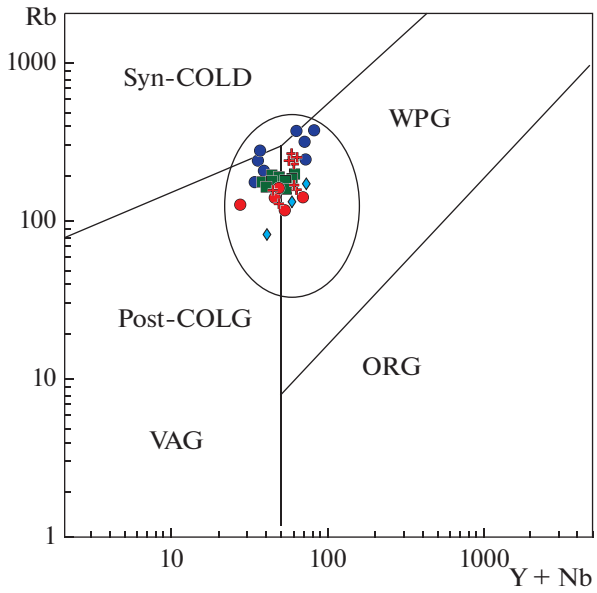

Рис. 12. Дискриминационная диаграмма Rb–(Y + + Nb) для гранитоидов кодарского комплекса, по (Pearce et al., 1984).
Условные обозначения см. рис. 3г, ромб – сателлит Каларского массива.

ческого преобразования, приведшего к частичной потере U (рис. 9а, 9б).

Таким образом, на основании анализа приведенных геохимических и изотопных (Nd и Pb) данных, можно полагать, что формирование исходных магм гранитоидов кодарского комплекса происходило в результате мантийно-корового взаимодействия, при смешении первичных базитовых мантийных магм или их производных и вторичных анатектических расплавов, возникших в результате парциального плавления вещества архейской нижней континентальной коры региона при термальном воздействии базитовых магм. Коровый компонент в составе источника явно преобладает и имеет гетерогенную природу, которая отражается в изотопной зональности в породах различных массивов кодарского комплекса. Мантийное вещество представлено обогащенной мантией с пониженным, относительно деплетированной мантии, соотношением Sm/Nd и повышенным U/Pb. При этом это должен быть долгоживущий мантийный источник с раннеархейским возрастом. Возможность участия мантийного компонента типа OIB определяется исключительно геохимическими данными.

Геодинамическая обстановка формирования гранитоидов кодарского комплекса

Тектоническое положение гранитоидов кодарского комплекса контролируется Становым структурным швом. Массивы этих гранитов тяготеют к южной краевой части Чара-Олекминского террейна и располагаются почти исключительно в пределах Кодаро-Удоканского прогиба. Как зеркальное их отражение с противоположной стороны Станового структурного шва, в Иликанском блоке Джугджуро-Станового супертеррейна локализованы гранитоиды А-типа балыктахского комплекса. Они имеют такой же возраст (1866 ± ± 3 млн лет), как и кодарские граниты, и геохимически также очень близки к ним (Ларин и др., 2012). Становление массивов гранитоидов кодарского и балыктахского комплексов, скорее всего, отвечает заключительным этапам проявления коллизионных процессов, обусловленных столкновением Алданской и Джугджуро-Становой континентальных плит с раннедокембрийскими континентальными блоками Байкальской складчатой области. Массивы этих гранитоидов относятся к восточному окончанию Южно-Сибирского постколлизионного магматического пояса, протягивающегося по юго-западному обрамлению Сибирской платформы от Алданского щита до Ангаро-Канского блока Енисейского кряжа более чем на 2500 км. Формирование этого пояса происходило в течение короткого возрастного интервала (1.88–1.84 млрд лет) на завершающей стадии эволюции палеопротерозойского орогена, в процессе коллапса сформированных орогенических сооружений. Необходимо отметить, что магматизм этого этапа и этого пояса был для раннего протерозоя Сибирского кратона наиболее масштабным (Донская, 2019). При этом проявления инициального субдукционного магматизма имели место в интервале 2.06–2.02 млрд лет (Неймарк и др., 1998; Котов, 2003; Великославинский и др., 2006; Донская и др., 2013), а завершение коллизионных процессов происходило в южной части кратона в интервале 1.95–1.90 млрд лет (Котов и др., 1999; Котов, 2003; Ларин и др., 2006; Глебовицкий и др., 2008).

Геохимические характеристики гранитоидов кодарского комплекса наиболее близки к гранитам посколлизионного типа. На тектономагматической диаграмме Rb–(Y + Nb) Дж. Пирса (Pearce et al., 1984) они тяготеют к полю постколлизионных гранитов (рис. 12). На дискриминационной диаграмме для гранитоидов А-типа (рис. 13) они отвечают постколлизионным гранитам и отличаются от внутриплитных гранитов. Кристаллизация магмы для этих гранитов происходила в условиях несколько более высокой степени ее окисленности (рис. 3г) по сравнению с типичными внутриплитными “восстановленными” гранитами ильменитовой серии, такими, например, как граниты анортозит-рапакивигранитных ассоциаций (Frost, Frost, 1997). Окислительные условия кристаллизации выше FMQ буфера более харак-

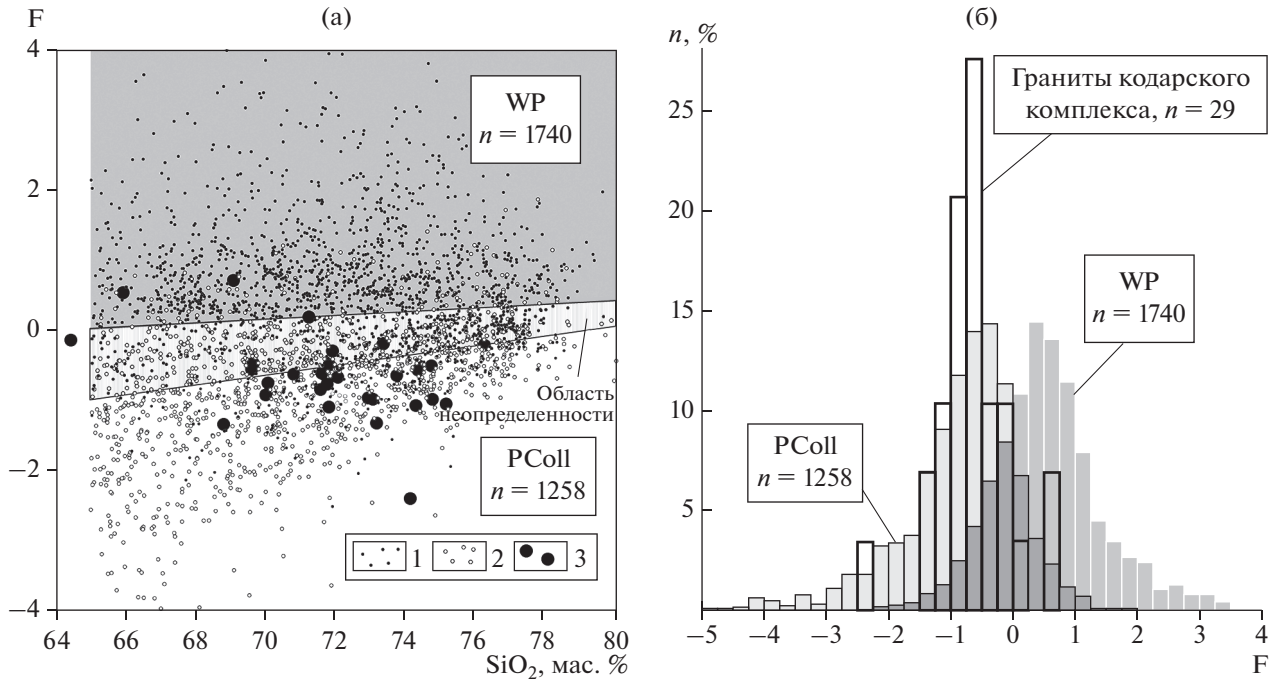

Рис. 13. Дискриминантная диаграмма SiO_2–F (а) и распределение значений F для гранитоидов кодарского комплекса (б). 1, 2 – гранитоиды А-типа: 1 – внутриплитные, 2 – постколлизионные; 3 – гранитоиды кодарского комплекса. WP – внутриплитные гранитоиды, PColl – постколлизионные гранитоиды.
$F = 0.0055Y + 0.52FeO^* + 0.009Nb + 0.019Na_2O + 0.31SiO_2 + 1.3TiO_2 + 0.36K_2O + 0.28Al_2O_3 + 0.29CaO - 0.0014Rb + 0.046Yb - 0.24MgO - 0.0013Ce + 0.095Eu - 0.0002Zr + 0.029Sm - 0.0084Nd + 0.0033La - 30.9$, $FeO^* = 0.9Fe_2O_3 + FeO$, петрогенные элементы в мас. %, редкие элементы – мкг/г. Заштрихованная область неопределенности ограничена 95% распределения фигуративных точек внутриплитных и постколлизионных гранитоидов. Источники данных – многочисленные публикации, в меньшей степени база данных GEOROC.

терны именно для постколлизионных гранитов А-типа (Ларин, 2011; Dall'Agnol, Oliveira, 2007).

Постколлизионный магматизм Кодаро-Удоканского района происходил в дискретном режиме. В частности, здесь в краевой части Чара-Олекминского блока Алданского щита в зоне сочленения с Нечерским поднятием Байкальской складчатой области развиты граниты березовского комплекса (1894 ± 4 млн лет; неопубликованные данные авторов), фиксирующие магматический импульс, предшествующий гранитам кодарского комплекса всего на 20–30 млн лет. Эти граниты по своим текстурно-структурным, петрографическим и геохимическим характеристикам близки гранитам кодарского комплекса, отличаясь лишь несколько более низкими содержаниями большинства некогерентных элементов. Кроме того, следует отметить, что и в кодарском комплексе намечается слабовыраженная диахронность: Кеменский и Ханинский массивы формировались в интервале 1873–1876 млн лет, а Кодарский и Каларский (и его сателлит) массивы – 1859–1867 млн лет.

Многочисленные геохронологические данные (Донская и др., 2003, 2005, 2008, 2019; Ларин и др., 2000, 2003, 2006; Левицкий и др., 2002; Ножкин и др., 2003; Неймарк и др., 1991; Туркина и др., 2006; Poller et al., 2005 и др.), полученные для магматических комплексов Южно-Сибирского пояса, свидетельствуют о том, что причленение континентальных блоков и террейнов к Сибирскому кратону осуществлялось последовательно – с востока (1.88–1.87 млрд лет) на запад (1.84 млрд лет), что дает возможность в первом приближении оценить продолжительность закрытия палеопротерозойского океана и вхождения Сибирского кратона в суперконтинент Нуна. При этом следует отметить, что такая тенденция однонаправленного изменения возраста постколлизионных магматических и метаморфических образований типична для транспрессионных орогенов. Палеомагнитные данные также подтверждают представления о формировании гранитов кодарского комплекса в постколлизионную (посторогенною) стадию тектонического развития региона в условиях литосферного растяжения. Они говорят о становлении жесткой структуры этой части кратона по крайней мере с 1.87 млрд лет (Водовозов, Зверев, 2015).

Южно-Сибирский постколлизионный магматический пояс в глобальном плане представляет

собой крупнейшую сшивающую тектоническую структуру, фиксирующую становление единого Сибирского кратона (Ларин и др., 2003; Ларин, 2011; Gladkochub et al., 2006), а также вхождения его в палеопротерозойский суперконтинент Нуна (Колумбия) (Ларин, 2011; Донская, 2019).

Присутствие мантийного компонента типа OIB в источниках гранитоидов кодарского комплекса, в целом не типичного для постколлизионного магматизма, по-видимому, можно объяснить их положением в пределах Кодаро-Удоканского эпикратонного прогиба, представляющего собой южное окончание палеопротерозойского авлакогена, который протягивается в субмеридиональном направлении от Станового структурного шва, палеопротерозойской сутурной зоны (Гусев, Хаин, 1995), вглубь Сибирского кратона. По сути дела, этот прогиб отвечает точке тройного сочленения авлакогена и двух лучей закрывшегося к 1.9 млрд лет океанического бассейна. Эта точка контролирует проявление весьма специфического палеопротерозойского внутриплитного магматизма: пикритов, резко обогащенных HFS-элементами (~2.2 млрд лет; Пухтель, Журавлев, 1992), щелочных гранитов катугинского комплекса (2.07 млрд лет), расслоенных интрузий чинейского комплекса (1.87 млрд лет; Попов и др., 2009), гранитоидов кодарского комплекса (1.88–1.86 млрд лет) и даек лампроитов (~1.87 млрд лет; Богатиков и др., 1991). Специфика этой зоны тройного сочленения подчеркивается формированием в том же возрастном интервале (2.2–1.9 млрд лет) широкого круга рудных месторождений (Cu, Fe, Ti, V, PGE, Ta, Nb, Sn-W, REE, Au, U), среди которых известны такие гиганты, как платиноносные Fe-Ti-V месторождения Этырко и Магнитное и сульфидное Cu-Ni-Pd Чинейское месторождение в основных породах чинейского комплекса, редкометальное месторождение Катугин в щелочных гранитах, месторождения медистых песчаников Удоканского рудного района Кодаро-Удоканского прогиба. Скорее всего, это связано с активностью мантийного суперплюма в интервале 2.2–2.1 млрд лет, которая привела к внутриконтинентальному рифтингу и открытию океанского бассейна. Поэтому можно предполагать, что геохимические “следы” источника OIB-типа в гранитоидах кодарского комплекса являются унаследованными от деятельности предшествующего мантийного суперплюма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Граниты кодарского комплекса имеют минералого-петрографические и геохимические характеристики существенно калиевых постколлизионных гранитов А-типа и могут быть классифицированы как граниты рапакиви. Они образуют с мафит-ультрамафитовыми породами чинейского комплекса единую чиней-кодарскую магматическую ассоциацию, сформированную в возрастном интервале 1876 ± 4–1859 ± 2 млн лет.

2. Массивы гранитов кодарского комплекса входят в состав гигантского Южно-Сибирского магматического пояса протяженностью более 2500 км, формирование которого происходило на завершающей стадии эволюции палеопротерозойского орогена (1.88–1.84 млрд лет) в процессе коллапса сформированных орогенических сооружений. В глобальном плане этот пояс представляет собой крупнейшую сшивающую тектоническую структуру, фиксирующую становление Сибирского кратона и вхождение его в палеопротерозойский суперконтинент Нуна.

3. Формирование исходных магм гранитоидов кодарского комплекса происходило в результате мантийно-корового взаимодействия при смешении первичных базитовых мантийных магм или их производных и вторичных анатектических расплавов, возникших в результате парциального плавления вещества архейской нижней континентальной коры региона при термальном воздействии базитовых магм. Коровый компонент в составе источника явно преобладает и имеет гетерогенную природу. В составе мантийного компонента смешения доминирует вещество древней обогащенной мантии, не исключается также присутствие вещества типа OIB.

Благодарности. Авторы выражают глубокую признательность рецензентам В.В. Ярмолюку и А.А. Цыганкову за ценные советы и конструктивные замечания, способствовавшие улучшению текста статьи, а также искреннюю благодарность Л.Б. Макарьеву и А.Н. Тимашкову (ВСЕГЕИ) за бескорыстную помощь в обеспечении геологическими материалами и плодотворные обсуждения проблем гранитоидного магматизма Алданского щита.

Источники финансирования. Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проекты: №№ 17-05-00659, 18-05-00403, 19-05-00647, 20-05-00401), РНФ (проект № 19-17-00205), темы НИР ИГГД РАН 0153-2019-0002 и 0153-2019-0001 и при поддержке гранта Правительства Российской Федерации № 075-15-2019-1883.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богатиков О.А., Рябчиков И.Д., Кононова В.А. и др. Лампроиты. М.: Наука, 1991. 302 с.

Великославинский Д.А., Биркис А.П., Богатиков О.А. и др. Анортозит-рапакивигранитная формация Восточно-Европейской платформы. Л.: Наука, 1978. 296 с.

Великославинский С.Д., Котов А.Б., Сальникова Е.Б. и др. Первичная природа, возраст и геодинамическая обстановка формирования протолитов метаморфических пород федоровской толщи, Алданский щит // Петрология. 2006. Т. 14. № 1. С. 25–43.

Водовозов В.Ю., Зверев А.Р. Палеомагнетизм раннепротерозойских образований юга Сибирского кратона (хребты Удокан и Кодар) // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент. Всероссийская школа-семинар по проблемам палеомагнетизма и магнетизма горных пород. Научный совет по геомагнетизму РАН. М.: ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН, 2015. С. 27–33.

Глебовицкий В.А., Хильтова В.Я., Козаков И.К. Тектоническое строение Сибирского кратона: интерпретация геолого-геофизических, геохронологических и изотопно-геохимических данных // Геотектоника. 2008. № 1. С. 12–26.

Гонгальский Б.И., Суханов М.К., Гольцман Ю.В. Sm-Nd изотопная система Чинейского анортозит-габбронеритового плутона (Восточное Забайкалье) // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. М.: ИГЕМ РАН, 2008. С. 57–60

Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1000000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист О-50 (Бодайбо). СПб.: ВСЕГЕИ, 2010. 612 с.

Гусев Г.С., Хаин В.Е. О соотношениях Байкало-Витимского, Алдано-Станового и Монголо-Охотского террейнов (юг Средней Сибири) // Геотектоника. 1995. № 5. С. 68–82.

Донская Т.В. Раннепротерозойский гранитоидный магматизм Сибирского кратона. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2019. 38 с.

Донская Т.В., Бибикова Е.В., Мазукабзов А.М. и др. Приморский комплекс гранитоидов Западного Прибайкалья: геохронология, геодинамическая типизация // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 10. С. 1006–1016.

Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Ковач В.П., Мазукабзов А.М. Петрогенезис раннепротерозойских постколлизионных гранитоидов юга Сибирского кратона // Петрология. 2005. Т. 13. № 3. С. 253–279.

Донская Т.В., Бибикова Е.В., Гладкочуб Д.П. и др. Петрогенезис и возраст вулканитов кислого состава Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса, Сибирский кратон // Петрология. 2008. Т. 16. № 5. С. 452–479.

Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Мазукабзов А.М. и др. Палеопротерозойские граниты чуйского и кутимского комплексов (юг Сибирского кратона): возраст, петрогенезис и геодинамическая природа // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 3. С. 371–389.

Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Мазукабзов А.М. и др. Саяно-Бирюсинский вулканоплутонический пояс (южная часть Сибирского кратона): возраст, петрогенезис и геодинамическая позиция // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 1. С. 18–40.

Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н. и др. Цирконий-гафниевый индикатор фракционирования редкометальных гранитов // Петрология. 2009. Т. 17. № 1. С. 28–50.

Иванов А. И., Лифшиц В. И., Перевалов О. В. и др. Докембрий Патомского нагорья. М.: Недра, 1995. 352 с.

Ковач В.П., Котов А.Б., Гладкочуб Д.П. и др. Возраст и источники метапесчаников чинейской подсерии удоканской серии (Алданский щит): результаты U-Th-Pb геохронологических (LA-ICP-MS) и Nd изотопных исследований // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). Материалы научного совещания. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2017. С. 124–125.

Ковач В.П., Котов А.Б., Гладкочуб Д.П. и др. Возраст и природа источников сноса метапесчаников кеменской подсерии удоканской серии (Алданский щит): результаты U-Th-Pb геохронологических и Lu-Hf изотопных исследований детритовых цирконов // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). Материалы совещания. 2018. С. 120–121.

Котов А.Б. Граничные условия геодинамических моделей формирования континентальной коры Алданского щита. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. СПб: Изд. СПбГУ, 2003. 78 с.

Котов А.Б., Шемякин В.М., Сальникова Е.Б., Ковач В.П. Этапы формирования и изотопная структура континентальной коры Сутамского блока Алданского щита: Sm-Nd изотопная систематика гранитоидов // Докл. АН. 1999. Т. 366. № 6. С. 809–812.

Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Глебовицкий В.А. и др. Sm-Nd изотопные провинции Алданского щита // Докл. АН. 2006. Т. 410. № 1. С. 91–94.

Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 402 с.

Ларин А.М. Улкан-Джугджурская анортозит-рапакивигранит-щелочногранитная рудоносная магматическая ассоциация (Сибирский кратон): возраст, тектоническое положение, источники и металлогения // Геология рудн. месторождений. 2014. Т. 56. № 4. С. 291–316.

Ларин А.М., Немчин А.А., Крымский Р.Ш., Ковач В.П. Sm-Nd изотопные ограничения на генезис гранитов рапакиви кодарского комплекса (западная часть Алдано-Станового щита) // Докл. АН. 1999. Т. 369. № 2. С. 251–253.

Ларин А.М., Котов А.Б., Сальникова Е.Б. и др. Новые данные о возрасте гранитов кодарского и тукурингрского комплексов, Восточная Сибирь: геодинамические следствия // Петрология. 2000. Т. 8. № 3. С. 267–279.

Ларин А.М., Сальникова Е.Б., Котов А.Б. и др. Северо-Байкальский вулканоплутонический пояс: возраст, длительность формирования и тектоническое положение // Докл. АН. 2003. Т. 392. № 4. С. 506–511.

Ларин А.М., Сальникова Е.Б., Котов А.Б. и др. Раннепротерозойские коллизионные и постколлизионные граниты северной части Байкальской складчатой области // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 3. С. 3–15.

Ларин А.М., Котов А.Б., Великославинский С.Д. и др. Раннедокембрийские гранитоиды А-типа Алданского щита и его складчатого обрамления: источники и гео-

динамические обстановки формирования // Петрология. 2012. Т. 20. № 3. С. 242–265.

Левицкий В.И., Мельников А.И., Резницкий Л.З. и др. Посткинематические раннепротерозойские гранитоиды юго-западной части Сибирской платформы: геохронология, геодинамическая типизация // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 8. С. 717–732.

Мануйлова М.М. Петрология гранитов Кодарского массива (Олекма-Витимская горная страна) // Тр. ЛАГЕД АН СССР. 1960. Вып. 9. С. 360–329.

Мельников Н.Н. Погрешности метода двойного изотопного разбавления при изотопном анализе обыкновенного свинца // Геохимия. 2005. № 12. С. 1333–1339.

Неймарк Л.А., Ларин А.М., Яковлева С.З. и др. Новые данные о возрасте пород акитканской серии Байкало-Патомской складчатой области по результатам U-Pb датирования цирконов // ДАН СССР. 1991. Т. 320. № 1. С. 182–186.

Неймарк Л.А., Ларин А.М., Немчин А.А. и др. Геохимические, геохронологические (U-Pb) и изотопные (Pb, Nd) свидетельства анорогенного характера магматизма Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса // Петрология. 1998. Т. 6. № 2. С. 139–164.

Ножкин А.Д., Бибикова Е.В., Туркина О.М., Пономарчук В.А. Изотопно-геохронологическое исследование (U-Pb, Ar-Ar, Sm-Nd) субщелочных порфировидных гранитов Таракского массива Енисейского кряжа // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 9. С. 879.

Подковыров В.Н., Котов А.Б., Ларин А.М. и др. Источники и области сноса раннепротерозойских терригенных пород удоканской серии южной части Кодаро-Удоканского прогиба: результаты Sm-Nd изотопно-геохимических исследований // Докл. АН. 2006. Т. 408. № 2. С. 223–227.

Попов Н.В., Котов А.Б., Постников Е.Б. и др. Возраст и тектоническое положение Чинейского расслоенного массива (Алданский щит) // Докл. АН. 2009. Т. 424. № 4. С. 517–521.

Пухтель И.С., Журавлев Д.З. Раннепротерозойские пикриты Олекминской гранит-зеленокаменной области: изотопная Nd-систематика и петрогенезис // Геохимия. 1992. № 8. С. 1111–1123.

Салоп Л.И. Геология Байкальской горной области. Т. 2. Магматизм, тектоника и история геологического развития. М.: Недра, 1967. 699 с.

Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Котов А.Б., Немчин А.А. Этапы формирования континентальной коры западной части Алданского щита: Sm-Nd систематика гранитоидов // Петрология. 1996. Т. 4. № 2. С. 115–130.

Свириденко В.Т. Формация гранитов-рапакиви западной части Алданского щита // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1975. № 9. С. 25–39.

Туркина О.М., Ножкин А.Д., Баянова Т.Б. Источники и условия образования раннепротерозойских гранитоидов юго-западной окраины Сибирского кратона // Петрология. 2006. Т. 14. № 3. С. 282–303.

Федоровский В.С. Стратиграфия нижнего протерозоя хребтов Кодар и Удокан (Восточная Сибирь). М.: Наука, 1985. 200 с.

Anderson J.L. Proterozoic anorogenic granite plutonism of North America // Proterozoic geology: selected papers from an international Proterozoic symposium. Eds. L.G. Medaris, C.W. Byers, D.M. Mickelson, W.C. Shnaks. Geol. Soc. Amer. Mem. 1983. V. 161. P. 133–154.

Barker F., Wones D.R., Sharp W.N., Desborough G.A. The Pikes Peak batholith, Colorado Front Range, and a model for the origin of the gabbro-anorthosite-syenite-potassic granite suite // Ibid. 1975. V. 2. P. 97–160.

Bettencourt J.S., Tosdal R.M., Leite W.B., Payolla B.L. Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondônia Tin Province, southwestern border of the Amazonian craton, Brazil – Reconnaissance U-Pb geochronology and regional implications // Prec. Res. 1999. V. 95. P. 41–67.

Bonin B. Do coeval mafic and felsic magmas in post-collisional to within-plate regimes necessarily imply two contrasting, mantle and crustal sources? A review // Lithos. 2004. V. 78. P. 1–24.

Bonin B. A-type granites and related rocks: Evolution of a concept, problem and prospects // Ibid. 2007. V. 97. P. 1–29.

Clemens J.D., Vielzeuf D. Constraints on melting and magma production in the crust // Earth Planet. Sci. Lett. 1987. V. 86. P. 287–306.

Collins W.J., Beams S.D., White A.J.R., Chappell B.W. Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeastern Australia // Contrib. Mineral. Petrol. 1982. V. 80. P. 189–200.

Condie K.C., Aster R.C. Episodic zircon age spectra of orogenic granitoids: The supercontinent connection and continental growth // Precambr. Res. 2010. V. 180. P. 227–236.

Creaser R.A., Price R.C., Wormald R.J. A-type granites revisted: assessment of residual source // Geology. 1991. V. 19. P. 163–166.

Dall'Agnol R., Oliveira D.C. Oxidized, magnetite-series, rapakivi-type granites of Carajás, Brazil: Implications for classification and petrogenesis of A-type granites // Lithos. 2007. V. 93. P. 215–233.

DePaolo D.J. Trace element and isotopic effects of combined wall-rock assimilation and fractional crystallization // Earth Planet. Sci. Lett. 1981. V. 52. P. 177–184.

Eby G.N. Chemical subdivision of A-type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications // Geology. 1992. V. 20. P. 641–644.

Frost C.D., Frost B.R. Redused rapakivi-type granites: The tholeite connection // Ibid. 1997. V. 25. P. 647–650.

Gladkochub D.P., Pisarevsky S.A., Donskaya T.V. et al. The Siberian Craton and its evolution in terms of the Rodinia hypothesis // Episodes. 2006. V. 29. P. 169–174.

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

Haapala I., Rämö O.T. Tectonic setting and origin of the Proterozoic rapakivi granites of southeastern Fennoscandia // Trans. R. Soc. Edinburg. Earth Sci. 1992. V. 83. P. 165–171.

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm-Nd evolution of chondrites and achondrites // Earth Planet. Sci. Lett. 1984. V. 67. P. 137–150.

Keto L.S., Jacobsen S.B. Nd and Sr isotopic variations of Early Paleozoic oceans // Ibid. 1987. V. 84. P. 27–41.

Kleeman G.J., Twist, D. The compositionally-zoned sheet-like granite pluton of the Bushveld Complex: Evidence bearing on the nature A-type magmatism // J. Petrol. 1989. V. 30. P. 1383–1414.

Kramers J.D., Tolstikhin I.N. Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust // Chem. Geology. 1997. V. 139. P. 75–110.

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.

Liégeois J-P, Navez J., Hertogen J., Black R. Contrasting origin of post-collisional high-K calc-alkaline and shoshonitic versus alkaline and peralkaline granitoids. The use of sliding normalization // Lithos. 1998. V. 45. P. 1–28.

Litvinovsky B.A., Jahn Bor-Ming, Zanilevich A.N. et al. Petrogenesis of syenite-granite suites from the Bryansky complex (Transbaikalia, Russia): Implications for the origin of A-type granitoid magmas // Chem. Geol. 2002. V. 189. P. 105–133.

Ludwig K.R. ISOPLOT – a plotting and regression program for IBM-PC compatible computers, version 2 // US Geol. Surv. Open-Fil Rep. 1988. V. 62. P. 88–557.

Ludwig K.R. PbDat for MS-DOS, version 1.21 // U.S. Geol. Survey Open-File Rept. 88-542. 1991. 35p.

Ludwig K.R. Isoplot 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center Spec. 2003. V. 4. 71 p.

Manhes G., Allegre C.J., Provost A. U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas". Precise age determination and evidence for exotic lead // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. 12. P. 2247–2264.

Mattinson J.M. A study of complex discordance in zircons using step-wise dissolution techniques // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V.116. P. 117–129.

Millisenda C.C, Liew T.C., Hofmann A.W., Köhler H. Nd isotopic mapping of the Sri Lanka basement: Update and additional constraints from Sr isotopes // Prec. Res. 1998. V. 66. P. 95–110.

Neymark L.A., Kovach V.P., Nemchin A.A. et al. Late Archaean intrusive complexes in the Olekma granite-greenstone terrane (eastern Siberia): Geochemical and isotopic study // Ibid. 1993. V. 62. P. 453–472.

O'Neil J., Carlson R.W. Building Archaean cratons from Hadean mafic crust // Science. 2017. V. 355. P. 1199–1202.

Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. Trace element distribution diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // J. Petrol. 1984. V. 25. Part 4. P. 956–983.

Poitrasson F., Duthou J.-L., Pin C. The relationship between petrology and Nd isotopes as evidence for contrasting anorogenic granite genesis: Example of the Corsican Province (SE France) // Ibid. 1995. V. 36. P. 1251–1274.

Poller U., Gladkochub D., Donskaya T. et al. Multistage magmatic and metamorphic evolution in the Southern Siberian Craton: Archean and Paleoproterozoic zircon ages revealed by SHRIMP and TIMS // Prec. Res. 2005. V. 136. P. 353–368.

Rämö O.T., Haapala I. Rapakivi granite magmatism: A global review with emphasis on petrogenesis // Petrology and Geochemistry of Magmatic suites of rocks in the continental and oceanic crust. Ed. D. Demaiffe. Universite Libre de Bruxelles. Royal Museum for Central Africa (Tervuren), 1996. P. 177–200.

Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental crust // The Crust. (Ed. R.L. Rudnick). V. 3. Treatise on Geochemistry (Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian). Elsevier Ltd. [CD-ROM]. 2004. P. 1–64.

Shirey S.B., Kamber B.S., Whitehouse M.J. et al. A review of the isotopic and trace element evidence for mantle and crustal processes in the Hadean and Archean: Implications for the onset of plate tectonic subduction // Eds. K.C. Condie, V. Pease. When Did Plate Tectonics Begin on Planet Earth? Geol. Soc. Amer. 2008. Special Paper 440. P. 1–29.

Skjerlie K.P., Johnston A.D. Vapor absent melting at 10 kbar of magmas biotite- and amphibole-bearing tonalitic gneiss: Implications for the generation of A-type granites // Geology. 1992. V. 20. P. 263–266.

Sun S.-S., McDonough W.F. Chemichal and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes // Magmatism in the Ocean Basins. Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. Geological Society. London. Special Publication. 1989. № 42. P. 313–345.

Stacey J.S., Kramers J.D. Approximation of terrestrial lead isotopic composition by a two-stage model // Earth Planet. Sci. Lett. 1975. V. 26. P. 207–221.

Steiger R.H., Jager E. Subcomission of Geochronology: convension of the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Ibid. 1976. V. 36. № 2. P. 359–362.

Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne: Blackwell Scientific Publications, 1985. 312 p.

Watson E.B. The role of accessory minerals in granitoid geochemistry // Hutton Conference of the Origin of granites. Univ. Edinburgh. 1987. P. 209–213.

Watson E.B., Harrison T.M. Zircon saturated revisited. Temperature and composition effects in variety of crustal magma types // Earth Planet. Sci. Lett. 1983. V. 64. P. 295–304.

Weaver B.L., Hogan J.P., Gilbert M.C., Lambert D.D. Origin of A-type granites from the southern Oklahoma aulacogen: The importance of crystal fractionation of mafic magmas // Eos. 1992. V. 73. P. 347.

Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. A-type granites: Geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis // Contrib. Mineral. Petrol. 1987. V. 95. P. 407–419.

Rapakivi Granites of the Kodar complex (Aldan shield): Age, Sources and Tectonic Setting

A. M. Larin[1], A. B. Kotov[1], V. P. Kovach[1], E. B. Sal'nikova[1], D. P. Gladkochub[2], V. M. Savatenkov[1], S. D. Velikoslavinskii[1], T. M. Skovitina[2], N. G. Rizvanova[1], N. A. Sergeeva[1], and V. Yu. Vodovozov[3, 4]

[1]*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Science, Saint-Petersburg, Russia*
[2]*Institute of Earth Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Irkutsk, Russia*
[3]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[4]*Geological Institute, Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

Geochemical, geochronological (U-Pb on zircon ID-TIMS) and isotope-geochemical (Nd, Pb) studies of granitoids of the Kodar complex developed in the western part of the Aldan shield have been carried out. It has been established that they can be classified as postcollisional rapakivi A-type granites, forming a single magmatic association with mafic-ultramafic rocks of the Chinea complex, formed in the age interval 1876 ± ± 4–1859 ± 2 Ma. The massifs of this association are part of the giant South Siberian magmatic belt over 2500 km in length, which was formed at the final stage (1.88–1.84 Ga) of the evolution of the Paleoproterozoic orogen. Globally, this belt is the largest stitch tectonic unit that marks the formation of the Siberian craton and its entry into the Paleoproterozoic supercontinent Nuna. The formation of the initial magmas of the granitoids of the Kodar complex occurred because of mantle-crustal interaction, during the mixing of primary basic mantle magmas or their derivatives and secondary anatectic melts that formed as a result of partial melting of the Archean lower continental crust of the region under the thermal influence of basic magma. The crustal component in the composition of the source clearly predominates and has a heterogeneous nature. The material of the ancient enriched mantle dominates the composition of the mantle component; the presence of the OIB-type material is also possible.

Keywords: granitoids, rapakivi, source, continental crust, mantle, postcollisional geodynamic setting, geochronology, isotopic geochemistry, petrogenesis, Aldan shield, Siberian craton

ПЕТРОЛОГИЯ, 2021, том 29, № 4, с. 365–387

УДК 552.4

МЕТАБАЗИТЫ ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА БУЛУНСКОГО БЛОКА (ЮГО-ЗАПАД СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ) КАК ИНДИКАТОРЫ СОСТАВА И ИЗОТОПНЫХ ПАРАМЕТРОВ АРХЕЙСКОЙ МАНТИИ

© 2021 г. О. М. Туркина[a, b, *], А. Э. Изох[a, b], А. Д. Ножкин[a]

[a] *Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия*

[b] *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

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

Поступила в редакцию 22.11.2020 г.
После доработки 12.01.2021 г.
Принята к публикации 28.01.2021 г.

В работе суммированы данные по содержанию главных и редких элементов и Sm-Nd изотопному составу метабазитов Урикского зеленокаменного пояса (Шарыжалгайский выступ, ЮЗ Сибирского кратона). Архейские метабазиты (амфиболиты и гранатовые амфиболиты) стратифицированного комплекса и субпластовых тел включают четыре типа. К первому типу относятся низкотитанистые амфиболиты участка Урик, их характерные черты – отчетливое обеднением легкими РЗЭ ($(La/Sm)_n$ = = 0.8–1.1), отсутствие Nb-минимума и положительные значения $\varepsilon_{Nd}(T)$ (до +4.1). Второй тип – умеренно-титанистые амфиболиты участка Урик. Они отличаются от пород первого типа повышенными $(La/Sm)_n$ (1.0–1.5), Th, Zr, Nb, Y и пониженными $\varepsilon_{Nd}(T)$ (+0.4...–1.6), но подобно низкотитанистым амфиболитам не обнаруживают обеднения Nb. К третьему типу относятся амфиболиты участка Тагна, которые характеризуются непрерывным ростом концентраций TiO_2, легких РЗЭ, Th, Zr, Nb с уменьшением Mg# и имеют $\varepsilon_{Nd}(T)$ от +1.3 до –0.5. Они отличаются повышенными $(La/Sm)_n$ (1.1–2.3), Zr, Nb и наличием отчетливого Nb-минимума. Четвертый тип включает все высокотитанистые амфиболиты субпластовых тел, которые обогащены легкими РЗЭ ($(La/Sm)_n$ = 1.9–3.4), Th, Zr, Nb, имеют повышенные $(Gd/Yb)_n$ (1.4–2.0), резкий Nb-минимум и отрицательные $\varepsilon_{Nd}(T)$. Результаты расчетного моделирования, характерные черты редкоэлементного и изотопного состава свидетельствуют о формировании низко- и умеренно-титанистых метабазальтов участка Урик из слабо деплетированного и близкого к примитивному мантийных источников соответственно. Их базальтовые протолиты отвечают породам океанической коры. Метабазальты участка Тагна образовались из слабо деплетированного и гидратированного мантийного источника, контаминированного коровым материалом. Обогащение источника некогерентными элементами могло быть связано с субдукцией осадков и непосредственно предшествовало формированию вулканитов. Метабазиты субпластовых тел произошли из обогащенного источника с длительной предысторией, подобного субконтинентальной литосфере. Вероятными современными аналогами этих пород являются внутриплитные континентальные базальты. Ни один из трех доминирующих типов метабазитов Урикского ЗКП не обнаруживает признаков источников с резко деплетированными или обогащенными геохимическими характеристиками, что свидетельствует о слабой дифференциации мантии к рубежу мезо- и неоархея (~2.8 млрд лет). С рубежа ~2.8 млрд лет фиксируется формирование литосферной мантии с надсубдукционными характеристиками (гидратированная мантия). Резкие различия в вещественных и изотопных характеристиках метабазальтов Урикского ЗКП служат обоснованием модели формирования Булунского блока в результате аккреционных процессов, которые привели к тектоническому совмещению в его структуре фрагментов океанической коры, океанической островной дуги и более древней континентальной коры, представленной ТТГ-комплексом на рубеже ~1.86–1.82 млрд лет.

Ключевые слова: архей, метабазальты, мантийные источники

DOI: 10.31857/S0869590321040075

ВВЕДЕНИЕ

Архейские гранит-зеленокаменные провинции образованы двумя главными породными комплексами: тоналит-трондьемит-гранодиоритовыми (ТТГ) плагиогнейсами и плагиогранитоидами и осадочно-вулканогенными ассоциациями зеленокаменных поясов (ЗКП) (Condie, 1981). Среди вулканитов большинства ЗКП доминирующими являются базальты. Интерпретация происхождения вулканитов ЗКП в значительной сте-

пени базируется на геохимических и изотопных данных. Детальные исследования вещественных характеристик основных вулканитов ЗКП выявили широкое разнообразие их состава, по которому они сопоставляются с современными базальтами океанических плато, субдукционных обстановок и континентальных рифтов (De Wit et al., 2011; Furnes et al., 2015; Condie, 1994; Polat et al., 1999; Green et al., 2000; Black et al., 2004; Komiya et al., 2004; Щипанский, 2008; Jenner et al., 2009; Thurston, 2015; Sappin et al., 2018; Turkina et al., 2020). Возможность использования геохимической информации для анализа геодинамических условий генерации архейских базальтов, так же как и их сопоставление по геохимическим параметрам с современными вулканитами различных геодинамических обстановок, остаются остро дискуссионными. Архейские базальтовые ассоциации ЗКП обнаруживают как сходство, так и отличие от более молодых основных вулканитов, которые обусловлены как иным температурным режимом архейской мантии, так и особенностями состава мантийных источников. Например, Н. Арндтом было показано, что архейские толеитовые базальты отличаются от современных базальтов океанических хребтов, океанических островов и островных дуг повышенными содержаниями SiO_2 и FeO (Arndt et al., 1997). По данным (Condie, 2018), раннеархейские базальты не обнаруживают резко выраженных геохимических характеристик, обусловленных генерацией из обогащенных или деплетированных мантийных резервуаров. Геохимические сигнатуры, присущие обогащенным, деплетированным и гидратированным (преобразованным под действием флюида) мантийным источникам, становятся более отчетливыми у базальтов, формировавшихся в течение переходного периода геологической истории от 3 до 2 млрд лет. В целом геохимические и изотопные характеристики базальтов ЗКП служат главным источником информации о составе архейской мантии, ее гетерогенности и эволюции во времени.

На юго-западе Сибирского кратона (Шарыжалгайский выступ) исследованы метабазальтовые ассоциации в Урикском и Онотском зеленокаменных поясах (Ножкин и др., 2001; Туркина, Ножкин, 2008; Turkina et al., 2020). Урикский зеленокаменный пояс Булунского блока на северо-западе Шарыжалгайского выступа имеет протяженность около 170 км и сложен преимущественно амфиболитами и гранатовыми амфиболитами, протолиты которых по составу отвечают базальтам. На основании характера породных ассоциаций и их вещественных характеристик для метабазальтов южной части Урикского ЗКП предполагалось сходство с базальтами океанического дна (Туркина, Ножкин, 2008). В настоящей работе представлены геохимические и изотопные (Sm-Nd) данные по метабазальтам центральной части ЗКП (р. Тагна) и дополнительная информация по редкоэлементному и изотопному составу пород его южной части (р. Урик). Полученные результаты использованы чтобы: 1) охарактеризовать основные метабазитовые ассоциации Урикского ЗКП, 2) определить характер их мантийных источников, 3) оценить вероятные современные аналоги метабазальтов.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УРИКСКОГО ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА

Шарыжалгайский выступ является южным обнаженным окончанием Тунгусской провинции фундамента Сибирской платформы (рис. 1а). Он состоит из четырех блоков (с северо-запада на юго-восток): Булунского, Онотского, Китойского и Иркутного, их границами служат региональные разломы северо-западного и субмеридионального простирания. Булунский блок охватывает северо-западную часть Шарыжалгайского выступа к северо-западу от субмеридионального Онотского глубинного разлома (Грабкин, Мельников, 1980). Структура Булунского блока (рис. 1б) определяется сочетанием узких тектонических пластин и блоков с общей преимущественно северо-западной ориентировкой их тектонических контактов, а также гнейсовидности и полосчатости метаморфических толщ и плагиогранитоидов, которые субпараллельны границам блока. Среди метаморфических пород Булунского блока выделено три породные ассоциации. Две доминирующие ассоциации представлены плагиогнейсами и плагиогранитоидами тоналит-трондьемит-гранодиоритового состава (ТТГ-комплекс) и метабазальтами (амфиболитами, гранатовыми амфиболитами) с редкими линзами кварц-слюдистых кристаллических сланцев (рис. 2). Третья ассоциация включает гранатсодержащие биотитовые и биотит-амфиболовые кристаллические сланцы, содержащие будины гранатовых амфиболитов. ТТГ-комплекс сложен полосчатыми, нередко мигматизированными биотитовыми плагиогнейсами, гнейсовидными до массивных плагиогранитами и редкими гнейсами монцодиоритового состава (Туркина, Ножкин, 2008). Возраст гнейсовидных плагиогранитов и монцодиоритогнейсов составляет ~3.33 млрд лет, плагиогнейсы подвергались метаморфизму около 3.25 млрд лет назад (Туркина и др., 2009, 2013). Возраст амфиболитов (2887 ± 140 млн лет) оценен Sm-Nd методом по изохроне (Туркина, Ножкин, 2008). Цирконы с возрастом 2814 ± 18 млн лет (U-Pb SHRIMP) установлены в гранатовых амфиболитах в центральной части ЗКП (Галимова и др., 2012). В пределах ошибки эти оценки согласуются с определением U-Pb возраста циркона (U-Pb SHRIMP) – 2791 ± 13 млн лет из гранат-биотитовых сланцев, протолиты которых отвечают вулканогенным граувакам (Туркина и др., 2014). Верхняя возрастная граница отложений ЗКП фиксируется

временем их метаморфизма, которое определено Sm-Nd, Rb-Sr и Pb-Pb методами по породообразующим минералам из биотит-гранатового плагиогнейса, в интервале 1824–1863 млн лет (Ризванова и др., 2012). Эта возрастная оценка коррелирует с возрастом постскладчатых гранитов Аларского массива – 1853 ± 11 млн лет, прорывающих амфиболиты (Туркина, Капитонов, 2017).

При геологическом картировании породные ассоциации Булунского блока отнесены к двум свитам сходного литологического состава с доминирующими плагиогнейсами и амфиболитами и увеличением доли последних до 40% вверх по разрезу (Галимова и др., 2012). Нижняя ерминская свита сложена биотитовыми и биотит-амфиболовыми гнейсами, амфиболитами и гранатовыми амфиболитами и картируется в виде полосы шириной 10–12 км и протяженностью до 170 км вдоль юго-западной границы Булунского блока (рис. 1б). Породы таргазойской свиты распространены в виде полосы шириной 10–15 км от водораздела рр. Онот–Урик до правобережья р. Ока вдоль восточной границы Булунского блока. В составе свиты преобладают амфиболиты, гранатовые амфиболиты (до 40%) и биотитовые плагиогнейсы (до 50%), в подчиненном количестве (около 10%) – гранат-биотитовые гнейсы, редко встречаются гранат-кианитовые кристаллические сланцы и кварцито-сланцы. Авторами биотитовые и биотит-амфиболовые плагиогнейсы на основании состава и палеоархейского возраста совместно с гнейсовидными плагиогранитами выделены в ТТГ-комплекс (Туркина, Ножкин, 2008). Близкий литологический состав с преобладанием плагиогнейсов и амфиболитов имеет и онотская свита, картируемая в южной части Булунского блока (рис. 1б).

В южной части зеленокаменного пояса амфиболиты изучены по коренным обнажениям в левобережье р. Урик от Аларского гранитного массива до северо-западной границы Булунского блока (Туркина, Ножкин, 2008). В западной части разреза по р. Урик, которая по данным геологического картирования отнесена к ерминской свите, доминируют амфиболиты, содержащие субпластовые тела биотитсодержащих амфиболитов, которые сменяются мощной пластиной, сложенной породами ТТГ-комплекса (рис. 2). В центральной части разреза наиболее широко распространены гранатовые амфиболиты с прослоями кианитсодержащих и гранат-слюдяных сланцев и кварцито-сланцев, которые включают пластину видимой мощностью до 1 км, сложенную гранатсодержащими биотитовыми и амфибол-биотитовыми кристаллическими сланцами. Последние содержат линзы и будины гранатовых амфиболитов. Эта часть разреза закартирована в составе таргазойской свиты. В восточной части разреза доминируют плагиогнейсы и гнейсовидные плагиограниты. Отдельные пластины гранатовых амфиболитов трассируют северо-восточную границу Булунского блока, вдоль которой палеархейские породы ТТГ-комплекса надвинуты на неопротерозойские осадочные отложения чехла Сибирской платформы.

В центральной части зеленокаменного пояса амфиболиты и гранатовые амфиболиты были изучены в приустьевой части р. Белая Тагна (между ее левыми притоками рр. Ангаш и Бол. Хундэй) по керну скважин глубиной от 36 до 56 м, пройденных в породах таргазойской свиты (рис. 1в). По данным геологического картирования, в нижней толще таргазойской свиты в этом районе доминируют гранатовые амфиболиты (до 90–95%), в резко подчиненном количестве встречаются биотитовые и гранит-биотитовые плагиогнейсы. Во всех скважинах преобладают гранатовые амфиболиты, безгранатовые разности составляют не более 20%. В одной из скважин доминируют ультрамафиты, которые сложены серпентином и рудным минералом.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Содержание главных и редких элементов в породах определены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск) рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре ARL-9900 XL и методом ICP-MS на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finigan Mat) с ультразвуковым распылителем U-5000AT+ по методике (Николаева и др., 2008). На стадии химической подготовки образцов использовали сплавление с особо чистым метаборатом лития при 1050°C в платиновых тиглях с последующим растворением полученного сплава в разбавленной азотной кислоте. Для обеспечения стабильности полученного раствора поддерживали общую кислотность на уровне 5% HNO_3 и добавляли следовые количества HF, что необходимо для корректного определения высокозарядных элементов. Сплавление при высокой температуре обеспечивает разложение практически всех наиболее трудновскрываемых минералов, которые могут быть концентраторами редкоземельных и высокозарядных элементов, а повышение кислотности и добавки HF в качестве комплексообразователя стабилизируют эти растворы и минимизируют потери высокозарядных элементов, которые могут происходить в результате гидролиза при низкой кислотности. Пределы обнаружения редкоземельных и высокозарядных элементов составляют от 0.005 до 0.1 мкг/г. Точность анализа составляла в среднем 2–5 отн. %.

Определения концентраций и изотопного состава Sm и Nd проведены методом TIMS на мультиколлекторном термоионизационном масс-спектрометре двойной фокусировки TRITON Plus в ЦКП “Геоаналитик” Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (ИГГ УрО РАН, г.

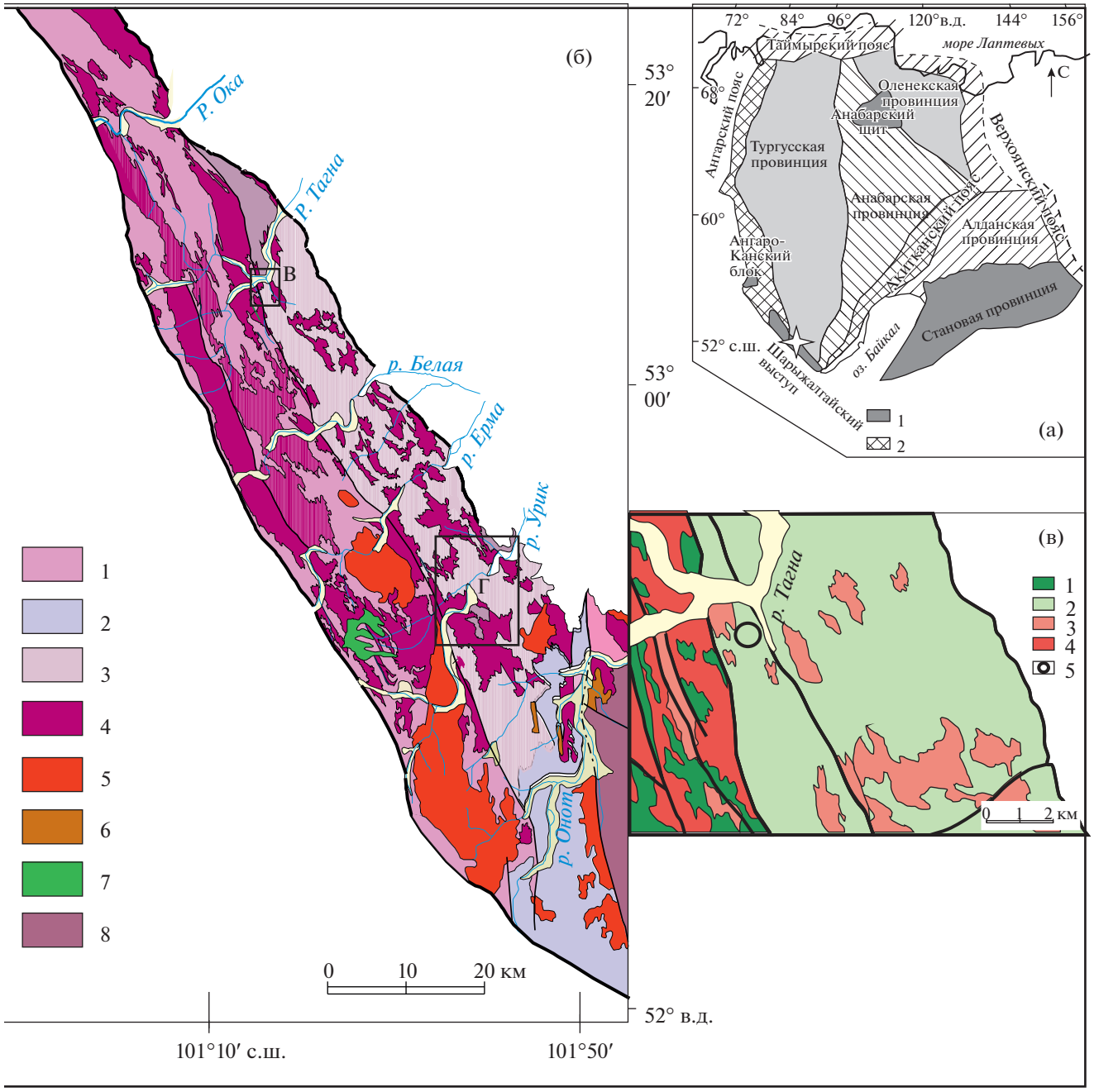

Рис. 1. (а) Главные тектонические элементы Сибирского кратона: 1 – выступы фундамента, 2 – палеопротерозойские орогенные пояса. Звездочкой показано положение Булунского блока (схема (б)).
(б) Геологическая схема Булунского блока Шарыжалгайского выступа, составлена на основе (Галимова и др., 2012). Архейские метаморфические толщи Урикского зеленокаменного пояса: 1 – ерминская (биотит-амфиболовые гнейсы, амфиболиты и гранатовые амфиболиты), 2 – онотская (плагиогнейсы, амфиболиты), 3 – таргазойская (амфиболиты, гранатовые амфиболиты, гранатсодержащие гнейсы и сланцы); 4 – палеоархейский ТТГ-комплекс, 5 – палеопротерозойские гранитоиды, 6 – палеозойские гранитоиды, 7 – неогеновые базальты; 8 – архейский гранулитогнейсовый комплекс Китойского блока. Контур Г – карта на рис. 2.
(в) Геологическая схема центральной части Бурунского блока (р. Тагна), составлена с использованием материалов геологической съемки. 1 – биотитовые, амфибол-биотитовые гнейсы, амфиболиты (ерминская толща), 2 – гранатовые амфиболиты, амфиболиты, пачки гранатсодержащих биотитовых и амфиболовых кристаллических сланцев (таргазойская толща); 3 – палеоархейский ТТГ-комплекс, 4 – архейские гранитоиды, 5 – положение скважин.

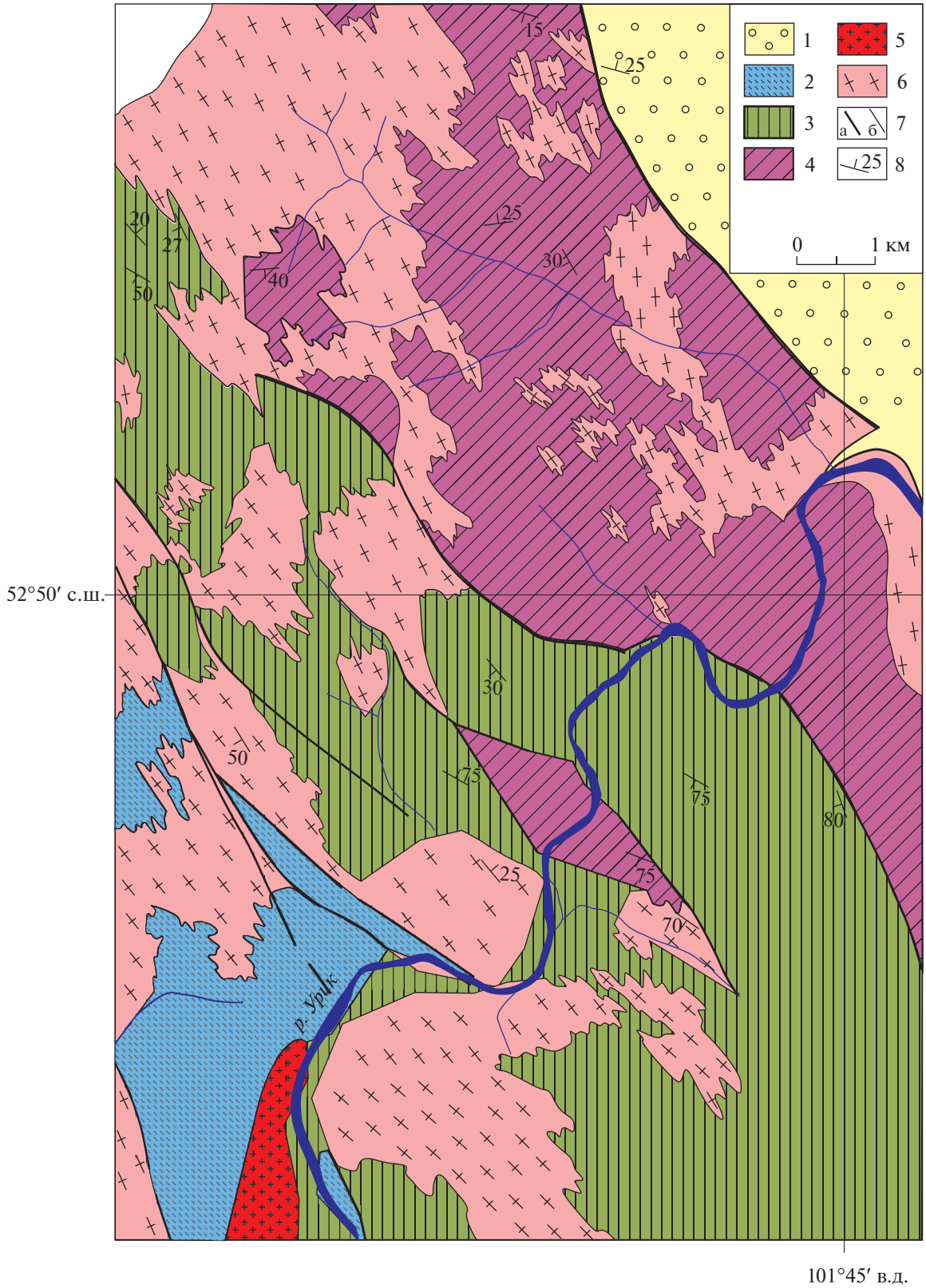

Рис. 2. Геологическая схема юго-восточной части Булунского блока, по (Туркина, Ножкин, 2008).
1 – платформенные отложения; 2, 3 – породные ассоциации Урикского зеленокаменного пояса: 2 – биотитовые, амфибол-биотитовые гнейсы, амфиболиты (ерминская толща), 3 – гранатовые амфиболиты, амфиболиты, пачки гранатсодержащих биотитовых и амфиболовых кристаллических сланцев, прослои кианитсодержащих сланцев и кварцитосланцев (таргазойская толща); 4 – биотитовые плагиогнейсы и плагиогранитогнейсы (ТТГ-комплекс); 5 – палеопротерозойские граниты; 6 – палеоархейские плагиогранитоиды; 7 – тектонические границы (а), прочие границы геологических тел (б); 8 – элементы залегания.

Екатеринбург) в статическом режиме по методике, описанной в работе (Аникина и др., 2018). Холостое внутрилабораторное загрязнение составило 0.07 нг для Sm и 0.4 нг для Nd. Точность определения концентраций Sm и Nd составляет ±1% (2σ), изотопных отношений $^{147}Sm/^{144}Nd$ ± 0.3% (2σ), $^{143}Nd/^{144}Nd$ ± 0.003% (2σ) (см. табл. 2). Измеренные отношения $^{143}Nd/^{144}Nd$ нормализованы к $^{148}Nd/^{144}Nd$ = 0.241572. Оценка качества измерений контролировалась по изотопному стандарту JNdi-1, за период исследования средневзвешенное значение (N = 16) отношения $^{143}Nd/^{144}Nd$ составило 0.512109 ± 6 (2σ). Для деплетированной мантии (DM) приняты параметры: $^{147}Sm/^{144}Nd$ = = 0.2136 и $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0.51315 (Goldstein, Jacobsen, 1988), значения величины ε_{Nd} определены относительно CHUR ($^{147}Sm/^{144}Nd$ = = 0.1967, $^{143}Nd/^{144}Nd$ = = 0.512638) (Jacobsen, Wasserburg, 1984).

ПЕТРОГРАФИЯ МЕТАБАЗИТОВ

На юго-востоке Булунского блока (р. Урик) по минеральному составу выделяются амфиболиты и гранатовые амфиболиты. Первые доминируют в западной части разреза, тогда как вторые в центральной и восточной. Амфиболиты это мелкозернистые, гнейсовидные породы, которые сложены роговой обманкой (~50–60%), основным плагиоклазом (35–45%), кварцем (<2–3%), рудным минералом, сфеном и апатитом. В единичных случаях они содержат мелкие порфиробласты граната, содержание которого не превышает 10%. Гранатовые амфиболиты имеют более массивную текстуру и среднезернистые до крупнозернистых структуры. Они сложены роговой обманкой (40–50%), гранатом (10–30%) и плагиоклазом, содержание последнего варьирует от 5–10 до 30%. В качестве второстепенных фаз присутствуют кварц и рудный минерал. Среди амфиболитов встречаются биотитсодержащие разности с содержанием биотита до 5–10%, слагающие субпластовые или силлоподобные тела, согласнозалегающие с общим простиранием метаморфической толщи. Гранатовые амфиболиты ассоциируют с маломощными прослоями и линзами кианитсодержащих сланцев и кварцитосланцев. Мелкие линзы и будины гранатовых амфиболитов встречаются в пачках гранатсодержащих биотитовых и амфибол-биотитовых кристаллических сланцев.

Среди изученных амфиболитов в центральной части Булунского блока на участке Тагна резко преобладают гранатовые разности, редко встречаются меланократовые амфиболиты без граната или с единичными его зернами, а также лейкократовые биотитсодержащие гранатовые амфиболиты. Гранатовые амфиболиты – это среднезернистые породы с минеральной ассоциацией *Grt* + *Hrb* + *Pl* + *Qtz*. Они имеют неоднородную текстуру с обособлением кварц-полевошпатовых агрегатов. Гранат образует мелкие или крупные порфиробласты в плагиоклаз-амфиболовом матриксе. Крупные порфиробласты граната окружены келифитовыми кварц-плагиоклазовыми оторочками и иногда замещены вторичными сине-зеленым амфиболом или бурым биотитом. Буро-коричневый биотит замещает амфибол и составляет до 5%. Кварц-плагиоклазовый агрегат образует обособления, в которых встречаются редкие мелкие зерна циркона. Акцессорные минералы представлены апатитом, сфеном и ильменитом. Меланократовые амфиболиты имеют более массивную, равномернозернистую текстуру и сложены бледно-зеленым амфиболом (до 60–70%), плагиоклазом (до 40%) и кварцем (до 3%), редко содержат мелкие зерна граната. Акцессорные минералы представлены сфеном и апатитом. Отдельные субпластовые тела сложены лейкократовыми гранатовыми амфиболитами, обогащенными акцессорными апатитом и рудным минералом (ильменит). Лейкократовые амфиболиты содержат буро-коричневый биотит, замещающий амфибол и составляющий до 5–7%.

ГЕОХИМИЯ МЕТАБАЗИТОВ

Участок Урик. Среди гранатовых и безгранатовых амфиболитов р. Урик выделяется три типа: низко- (TiO_2 = 0.66–0.91 мас. %), умеренно- (TiO_2 = = 1.1–1.5 мас. %) и высокотитанистый (TiO_2 = = 1.5–2.0 мас. %) (табл. 1, рис. 3). Низко- и умеренно-титанистые породы соответствуют ряду от базальтов до андезибазальтов нормальной щелочности и имеют диапазон магнезиальности (Mg#) 65–52 и 50–36 соответственно. Они характеризуются увеличением железистости с ростом SiO_2, т.е. фенеровским трендом фракционирования, и низким содержанием P_2O_5, возрастающим с ростом TiO_2 от 0.03–0.07 до 0.12–0.14 мас. % от первого ко второму типу. Высокотитанистые метабазиты (TiO_2 = 1.5–2.0 мас. %) представлены биотитсодержащими разностями, образующими субпластовые тела. Эти породы перекрываются по диапазону Mg# = 52–33 с умеренно-титанистыми, но отличаются повышенным содержанием щелочей и обогащением P_2O_5 (0.2–0.64 мас. %). Резкое различие в составе между амфиболитами первой–второй и третьей групп предполагает формирование их протолитов из разных исходных магм.

Низко- и умеренно-титанистые метабазальты характеризуются обедненными и слабо обогащенными легкими РЗЭ спектрами: $(La/Sm)_n$ = 0.8–1.1 и 1.0–1.5 соответственно (рис. 4а). Значение отношения $(Gd/Yb)_n$ для метабазальтов близко к хондритовому (0.6–1.3). С ростом TiO_2 и снижением магнезиальности увеличивается содержание лег-

Таблица 1. Содержания петрогенных (мас. %) и редких (ppm) элементов в представительных пробах амфиболитов и гранатовых амфиболитов Урикского зеленокаменного пояса

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	14-06	9-06	18-06	15-06	22-06	16-06	17-06	1-06	2-06	13-06	21-06
SiO_2	48.86	49.06	46.51	45.62	49.66	49.66	47.67	50.97	54.20	51.21	50.61
TiO_2	0.38	0.72	0.87	1.22	1.15	1.05	1.30	1.41	1.22	1.23	1.83
Al_2O_3	11.8	14.85	12.5	14.77	15.56	15.66	15.72	15.16	13.85	15.01	14.38
Fe_2O_3*	12.2	10.51	13.79	13.53	13.56	13.83	14.78	14.32	13.51	14.31	13.88
MnO	0.25	0.17	0.29	0.18	0.23	0.15	0.19	0.20	0.19	0.20	0.22
MgO	11.86	9.01	7.13	6.96	7.94	7.19	7.22	6.21	5.83	5.69	5.37
CaO	10.35	11.62	11.94	10	8.40	8.48	10.17	8.06	8.12	9.31	8.28
Na_2O	2.2	2.47	2.14	2.89	3.05	3.44	2.54	3.27	2.62	2.53	2.34
K_2O	0.66	0.54	0.67	0.64	0.37	0.45	0.30	0.28	0.35	0.41	1.00
P_2O_5	0.02	0.06	0.06	0.13	0.08	0.10	0.11	0.12	0.10	0.11	0.49
П.п.п.	2.25	1.2	3.34	3.47	1.02	1.74	1.90	0.53	2.44	1.81	1.11
Сумма	100.83	100.2	99.24	99.41	99.57	99.40	99.23	99.92	100.0	99.59	99.73
Th	0.68	0.61	0.47	1.02	0.74	0.51	1.57	1.73	3.0	0.88	–
Rb	16.1	18.8	17.4	22	8.4	11.0	8.2	5.4	10.7	10.4	–
Ba	160	185	33	107	61	61	49	44	83	80	–
Sr	113	275	170	196	67	127	109	72	59	106	–
La	3.5	3.7	3.5	11.4	4.8	4.4	10.1	8.5	11.6	5.9	–
Ce	6.6	9.0	8.7	25	12.0	11.2	24	21	25	14.5	–
Pr	0.88	1.41	1.34	3.6	1.87	1.62	3.2	2.8	3.2	2.1	–
Nd	3.7	6.7	6.4	16.1	8.9	8.1	14.0	12.3	14.0	10.5	–
Sm	0.95	1.88	1.94	3.6	2.5	2.6	3.8	3.6	3.7	3.1	–
Eu	0.32	0.74	0.67	1.29	0.84	1.05	1.22	1.04	1.04	0.94	–
Gd	1.20	2.3	2.6	4.2	3.3	3.2	4.5	4.3	4.1	3.5	–
Tb	0.23	0.45	0.44	0.77	0.64	0.62	0.84	0.80	0.79	0.67	–
Dy	1.60	2.9	3.2	4.9	4.2	4.0	5.5	5.0	5.2	4.4	–
Ho	0.34	0.64	0.70	1.03	0.93	0.88	1.24	1.16	1.15	1.01	–
Er	1.02	1.84	2.0	3.1	2.7	2.4	3.6	3.4	3.4	2.9	–
Tm	0.15	0.28	0.32	0.45	0.41	0.36	0.56	0.49	0.50	0.44	–
Yb	1.09	1.78	2.1	3.0	2.7	2.3	3.4	3.1	3.2	2.8	–
Lu	0.16	0.26	0.32	0.45	0.40	0.35	0.53	0.47	0.49	0.42	–
Zr	23	52	45	92	80	71	112	107	160	87	–
Hf	0.61	1.35	1.21	2.6	1.98	1.68	2.7	2.4	3.7	2.1	–
Ta	0.10	0.23	0.19	0.30	0.25	0.19	0.34	0.34	0.43	0.25	–
Nb	1.40	2.6	2.3	5.6	4.1	3.2	5.5	6.2	6.3	4.4	–
Y	10.6	18.1	21	31	27	24	35	33	33	28	–
Cr	742	890	305	312	411	289	235	165	183	239	–
Ni	145	188	128	135	180	145	146	110	106	126	–
Co	62	46	61	56	54	45	55	53	45	52	–
V	191	188	198	248	266	279	293	295	255	292	–
Mg#	68	66	53	53	57	54	52	49	49	47	46
$(La/Yb)_n$	2.2	1.4	1.1	1.2	1.3	2.6	2.0	1.9	2.5	1.4	–
$(La/Sm)_n$	2.3	1.2	1.1	1.2	1.1	2.0	1.7	1.5	2.0	1.2	–
$(Gd/Yb)_n$	0.9	1.1	1.0	1.0	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0	–
$(Nb/La)_{PM}$	0.38	0.68	0.63	0.83	0.70	0.47	0.52	0.69	0.52	0.71	–
$(Nb/Th)_{PM}$	0.25	0.51	0.59	0.66	0.75	0.66	0.42	0.43	0.25	0.59	–
Nb/Nb*	0.33	0.63	0.65	0.79	0.77	0.60	0.50	0.58	0.38	0.69	–
$(Th/La)_{PM}$	1.6	1.3	1.1	1.3	0.9	0.7	1.3	1.6	2.1	1.2	–

Таблица 1. Продолжение

Компоненты	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
	12-06	20-6	11-06	70-04	71-04	72-04	49-04	5-04	52-04	41-04	12-04
SiO_2	53.39	54.05	52.50	48.7	47.85	49.75	50.23	50.01	49.9	50.91	50.25
TiO_2	1.77	1.68	2.38	0.68	0.58	0.74	0.73	0.91	0.66	1.10	1.50
Al_2O_3	15.05	14.40	11.59	11.41	15.92	12.64	15.64	14.14	15.75	14.01	13.4
Fe_2O_3*	12.98	11.50	22.18	13.13	11.95	13.35	12.28	13.12	11.99	13.60	17.1
MnO	0.28	0.19	0.37	0.246	0.20	0.27	0.18	0.223	0.264	0.20	0.277
MgO	5.00	5.72	2.72	12.28	10.10	8.35	7.84	7.4	6.51	6.89	5.13
CaO	7.63	7.99	6.21	11.4	8.92	12.76	10.21	9.84	10.14	9.01	8.74
Na_2O	2.38	3.44	1.24	1.71	1.94	1.35	2.47	2.82	3.22	2.54	2.27
K_2O	1.08	0.56	0.38	0.27	0.71	0.24	0.18	0.59	0.15	0.19	0.89
P_2O_5	0.44	0.46	0.44	0.03	0.05	0.052	0.055	0.069	0.052	0.14	0.122
П.п.п.	2.06	1.17	1.60	0.59	1.62	0.76	0.58	0.68	1.19	1.45	0.7
Сумма	99.25	99.52	99.25	100.4	100.0	100.3	100.4	99.81	99.92	100.2	100.4
Th	4.4	3.3	3.7	0.19	–	0.21	0.27	0.27	0.20	0.32	0.55
Rb	27	9.8	11.0	13.2	–	4.6	4.4	18.5	3.6	3.8	24
Ba	634	136	108	12.6	–	24	50	48	16.0	32	81
Sr	366	423	65	60	–	94	227	75	138	117	55
La	59	62	21	1.95	–	2.3	2.9	2.4	1.70	4.1	3.2
Ce	123	125	52	4.6	–	5.7	6.6	6.3	3.9	10.2	8.8
Pr	15.1	15.6	7.6	0.74	–	0.86	1.08	0.96	0.54	1.59	1.6
Nd	60	62	35	4.1	–	4.5	5.2	5.3	3.0	8.2	8.6
Sm	10.8	12.1	9.8	1.49	–	1.55	1.59	1.75	1.10	2.3	3.1
Eu	2.6	2.6	2.8	0.47	–	0.58	0.62	0.62	0.59	0.94	1.2
Gd	9.4	9.6	11.8	2	–	2.0	2.1	2.3	2.3	3.4	5.2
Tb	1.47	1.44	2.2	0.42	–	0.37	0.37	0.43	0.47	0.60	0.94
Dy	8.3	8.4	14.9	2.7	–	2.7	2.7	3.3	3.6	4.2	6.2
Ho	1.77	1.74	3.3	0.55	–	0.60	0.62	0.75	0.93	0.87	1.4
Er	4.8	5.0	9.3	1.82	–	1.79	1.67	2.3	2.9	2.6	4.2
Tm	0.72	0.72	1.38	0.27	–	0.27	0.27	0.38	0.45	0.42	0.67
Yb	4.5	4.5	8.9	1.7	–	1.73	1.8	2.5	3.0	2.6	4.1
Lu	0.66	0.66	1.35	0.24	–	0.26	0.26	0.37	0.46	0.42	0.62
Zr	313	292	402	44	–	42	44	63	40	72	87
Hf	6.6	6.1	9.3	1.26	–	1.06	1.22	1.64	1.13	1.76	2.7
Ta	0.74	0.70	1.03	0.27	–	0.11	0.14	0.21	0.062	0.19	0.31
Nb	14.3	13.4	17.0	1.89	–	1.85	2.0	2.6	1.77	3.2	4.5
Y	50	48	93	18.7	–	16.8	18.1	26	26	26	34
Cr	181	253	22	–	–	485	–	–	279	235	–
Ni	120	106	11.6	–	–	142	–	–	106	133	–
Co	38	33	40	–	–	58	–	–	49	50	–
V	245	226	102	–	–	294	–	–	423	249	–
Mg#	44	50	20	65	63	56	56	53	52	50	38
$(La/Yb)_n$	8.9	9.4	1.6	0.8	–	0.9	1.1	0.6	0.4	1.1	0.5
$(La/Sm)_n$	3.4	3.2	1.4	0.8	–	0.9	1.1	0.9	1.0	1.1	0.6
$(Gd/Yb)_n$	1.7	1.7	1.1	0.9	–	0.9	0.9	0.7	0.6	1.0	1.0
$(Nb/La)_{PM}$	0.23	0.21	0.77	0.93	–	0.79	0.66	1.04	1.00	0.74	1.35
$(Nb/Th)_{PM}$	0.39	0.48	0.55	1.19	–	1.03	0.88	1.15	1.03	1.17	0.98
Nb/Nb*	0.32	0.34	0.70	1.12	–	0.96	0.82	1.17	1.09	0.99	1.23
$(Th/La)_{PM}$	0.6	0.4	1.4	0.8	–	0.8	0.8	0.9	1.0	0.6	1.4

Таблица 1. Окончание

Компоненты	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
	7-04	2-04	1-04	37-04	17-04	3-04	4-04	6-04	11-04	42-04	43-04
SiO_2	50.02	51.15	51.25	52.65	55.37	53.01	51.59	53.05	49.0	54.96	46.53
TiO_2	1.48	1.46	1.39	1.38	1.141	1.98	1.74	1.78	1.70	1.48	1.95
Al_2O_3	13.55	13.14	13.48	12.76	15.48	16.63	17.29	16.8	15.65	14.63	15.99
Fe_2O_3*	17.11	15.6	15.0	16.15	11	12.55	11.6	11.71	14.75	11.16	13.87
MnO	0.255	0.225	0.21	0.225	0.276	0.183	0.2	0.218	0.276	0.156	0.23
MgO	5.33	5.01	4.83	4.48	4.27	3.4	3.07	2.58	4.4	6.06	6.36
CaO	9.22	9.19	9.21	9.8	8.09	7.53	7.66	7.21	8.79	7.41	10.04
Na_2O	2.43	3.2	2.42	2.14	3.27	3.22	4.27	4.51	2.48	1.84	1.98
K_2O	0.68	0.77	0.89	0.42	0.87	0.99	0.94	1.33	1.8	0.51	0.48
P_2O_5	0.129	0.13	0.122	0.144	0.208	0.635	0.62	0.635	0.203	0.439	0.54
П.п.п.	0.48	0.4	0.65	0.01	0.47	0.54	0.55	1.03	1.03	0.82	1.42
Сумма	100.7	100.3	99.45	100.2	100.7	99.59	100.9	100.1	100.7	99.5	99.67
Th	0.52	1.1	1	1.3	–	2	2.5	2.3	1.0	3.7	1.05
Rb	20	21	30	12.5	–	44	43	72	129	12.3	10
Ba	55	68	90	50	–	96	111	137	103	381	242
Sr	118	193	138	227	–	275	287	334	143	406	278
La	5.5	8.7	7.0	10	–	14	15.0	16	24	47	27.03
Ce	16	21	18	22	–	31	35	34	46	98	55.65
Pr	2.5	3.4	3.1	3.2	–	4.6	4.6	5.0	7.1	12.5	8.36
Nd	12	14	14	15.2	–	19	19.2	21	29	49	27.99
Sm	3.5	3.8	3.7	4.2	–	4.5	4.6	4.4	7.2	9.8	6.16
Eu	1.3	1.3	1.2	1.3	–	1.7	1.93	1.9	2.0	2.3	1.67
Gd	5.2	5.0	4.8	4.7	–	5.7	5.0	5.8	7.6	8.7	5.43
Tb	0.96	0.87	0.78	0.87	–	0.86	0.76	0.86	1.23	1.27	0.85
Dy	6.1	5.3	4.9	5.8	–	4.9	4.6	4.7	7.5	7.5	5.58
Ho	1.3	1.1	1.0	1.23	–	1.0	0.83	0.93	1.54	1.49	1.20
Er	4.0	3.4	3.1	3.6	–	2.9	2.4	2.6	4.7	4.3	3.67
Tm	0.59	0.55	0.47	0.59	–	0.45	0.35	0.35	0.70	0.63	0.53
Yb	4.1	3.4	3.1	3.8	–	2.6	2.3	2.3	4.4	4.1	3.17
Lu	0.63	0.47	0.47	0.52	–	0.39	0.34	0.33	0.68	0.60	0.58
Zr	83	89	80	135	–	101	71	61	166	234	149
Hf	2.5	2.5	2.2	3.6	–	2.6	1.91	1.7	4.2	5.8	3.41
Ta	0.37	0.47	0.47	0.42	–	0.55	0.59	0.62	0.72	0.61	0.27
Nb	4.6	8.3	7.3	6.9	–	6.4	7.3	8	11.1	11.3	7.50
Y	31	28	26	40	–	25	23	23	45	40	41
Cr	–	–	–	–	–	–	48	–	55	295	–
Ni	–	–	–	–	–	–	53	–	22	121	–
Co	–	–	–	–	–	–	32	–	46	41	–
V	–	–	–	–	–	–	71	–	355	236	–
Mg#	38	39	39	36	44	35	35	31	37	52	48
$(La/Yb)_n$	0.9	1.7	1.5	1.8	–	3.6	4.3	4.5	3.6	7.7	5.8
$(La/Sm)_n$	1.0	1.4	1.2	1.5	–	1.9	2.0	2.2	2.1	3.0	2.8
$(Gd/Yb)_n$	1.0	1.2	1.3	1.0	–	1.8	1.7	2.0	1.4	1.7	1.4
$(Nb/La)_{PM}$	0.81	0.92	1.01	0.66	–	0.45	0.47	0.49	0.46	0.23	0.27
$(Nb/Th)_{PM}$	1.05	0.90	0.87	0.63	–	0.38	0.34	0.41	1.33	0.36	0.85
Nb/Nb*	0.99	0.97	1.00	0.69	–	0.44	0.43	0.48	0.83	0.31	0.51
$(Th/La)_{PM}$	0.8	1.0	1.2	1.1	–	1.2	1.4	1.2	0.3	0.6	0.3

Примечание. 1–14 – участок Тагна: умеренно- (1–11) и высокотитанистые (12–14). 15–33 – участок Урик: низко- (15–22), умеренно- (23–27) и высокотитанистые (28–33). Mg# – магнезиальный номер. Fe_2O_3* – общее железо. Прочерк – нет данных.

Таблица 2. Sm-Nd изотопные данные для амфиболитов и гранатовых амфиболитов Урикского ЗКП

№ п/п	Номер образца	Геохимический тип	Sm, ppm	Nd, ppm	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	$\varepsilon_{Nd}(T)$
1	72-04	1	1.65	4.59	0.21720	0.513041 ± 17	0.5
2	52-04	1	1.19	3.05	0.23617	0.513576 ± 12	4.1
3	49-04	1	1.52	4.95	0.18590	0.512585 ± 17	2.9
4	70-04	1	1.57	4.70	0.20237	0.512899 ± 24	3.1
5	5-04	1	1.58	4.63	0.20594	0.512873 ± 7	3.1
6	12-04	1	2.99	8.62	0.20996	0.513072 ± 18	3.7
7	7-04	2	3.30	10.40	0.19182	0.512568 ± 12	0.4
8	2-04	2	3.12	11.56	0.16262	0.512002 ± 28	–0.1
9	37-04	2	4.38	17.86	0.16471	0.511967 ± 12	–1.6
10	4-04	4	4.44	18.87	0.14241	0.511428 ± 11	–4.1
11	43-04	4	7.81	38.46	0.12275	0.511158 ± 11	–2.2
12	1-06	3	3.96	13.53	0.17715	0.512334 ± 13	1.1
13	9-06	3	2.24	7.42	0.18584	0.512450 ± 9	1.3
14	17-06	3	4.04	14.83	0.16483	0.512024 ± 19	–0.5
15	18-06	3	1.82	5.84	0.18876	0.512526 ± 19	0.7
16	20-06	4	11.08	61.93	0.10818	0.510871 ± 9	–2.6

Примечание. 1–11– Урикский участок, 12–16 – Тагнинский участок. Для расчета $\varepsilon_{Nd}(T)$ принят возраст 2.8 млрд лет.

ких РЗЭ, Zr, Nb, Th (рис. 5). Мультиэлементные спектры этих пород “плоские” со слабым обогащением Rb и Ba и без отчетливых Nb-аномалий: $(Nb/La)_{PM} = 0.7–1.3$; $(Nb/Th)_{PM} = 0.6–1.2$) (рис. 4б). Значение отношения $(Th/La)_{PM}$ слабо возрастает от низкотитанистого $(Th/La)_{PM} = 0.6–1.0$) к умеренно-титанистому (0.8–1.4) типу.

Высокотитанистые метабазиты имеют наиболее высокое содержание несовместимых элементов (рис. 5). Редкоземельные спектры этих пород демонстрируют обогащение легкими лантаноидами $(La/Sm)_n = 1.9–3.0$ и фракционированное распределение тяжелых РЗЭ $(Gd/Yb)_n = 1.4–2.0$ (рис. 4в). Фракционированные мультиэлементные спектры с отрицательной Nb-аномалией: $(Nb/La)_{PM} = 0.23–0.49$ и $(Nb/Th)_{PM} = 0.34–1.3$ и слабым обогащением Th относительно легких РЗЭ или без него: $(Th/La)_{PM} = 0.3–1.4$ (рис 4г).

Участок Тагна. Амфиболиты участка Тагна по содержанию петрогенных элементов отвечают базальтам, реже лейкобазальтам нормальной щелочности (табл. 1, рис. 3). Породы характеризуются широким диапазоном Mg# от 68 до 46 и ростом железистости с увеличением SiO_2, что соответствует породам толеитовой серии. По составу обособляются две группы амфиболитов: низко- и высокотитанистые. Доминирующие породы первой группы по минеральному составу представлены преобладающими гранатовыми и меланократовыми безгранатовыми амфиболитами, отвечающими железистым и более редким магнезиальным базальтам. Они имеют низкие содержания TiO_2 (0.39–1.42 мас. %) и P_2O_5 (0.02–0.14 мас. %) (рис. 3). Содержание TiO_2 в этих метабазальтах повышается при снижении магнезиальности и росте концентрации FeO*. Немногочисленные образцы второй группы установлены в скважине 3 и верхней части разреза скважины 6, где они образуют субпластовое тело среди низкотитанистых амфиболитов. Эти породы перекрываются по диапазону Mg# (52–46) с низкотитанистыми метабазальтами, но имеют повышенные содержания TiO_2 (1.68–1.86 мас. %) и P_2O_5 (0.44–0.5 мас. %). В этой группе контрастно выделяется обр. 11-06 с низким значением Mg# (21) и аномально высокими содержаниями FeO* (20 мас. %) и TiO_2 (2.4 мас. %). Концентрации Cr, Ni, V снижаются от низко- к высокотитанистым метабазитам (рис. 5). Резко различное содержание TiO_2 и P_2O_5 при перекрывающемся диапазоне Mg# предполагает образование протолитов каждой из групп из самостоятельной магмы.

Метабазальты низкотитанистой группы характеризуются ростом концентраций легких РЗЭ, Nb, Zr при уменьшении Mg#, что может отражать дифференциацию исходной магмы (рис. 5). Они демонстрируют слабофракционированное распределение редкоземельных элементов: $(La/Sm)_n = 1.1–2.3$ и $(La/Yb)_n = 1.1–2.6$. Значение отношения $(Gd/Yb)_n$ для метабазальтов близко к хондритовому (0.9–1.2) (рис. 6а). Высокомагнезиальный амфиболит (обр. 14-06) контрастно выделяется крайне

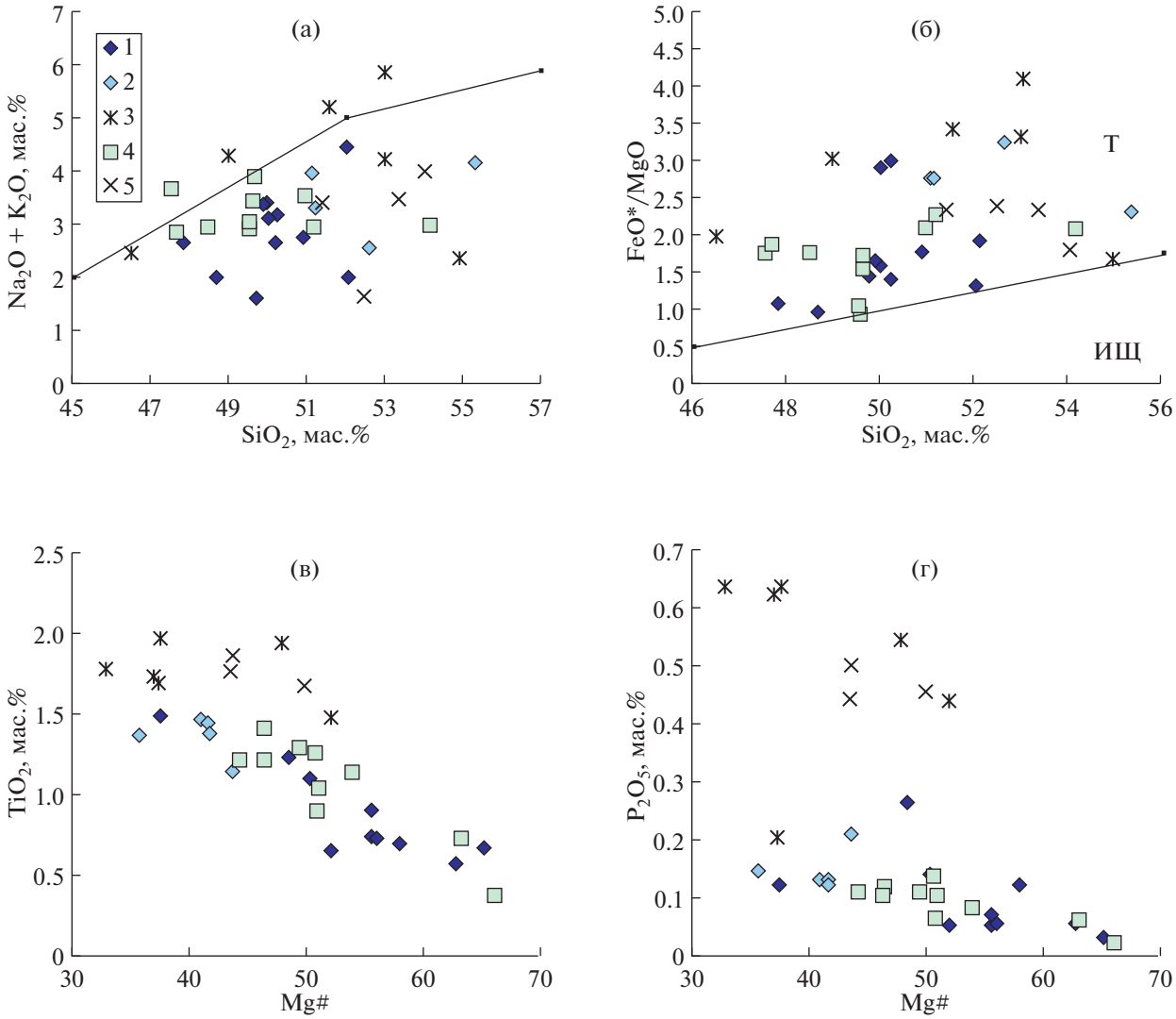

Рис. 3. Диаграммы SiO_2–($Na_2O + K_2O$), SiO_2–FeO*/MgO, Mg#–TiO_2, Mg#–P_2O_5 для метабазитов Урикского ЗКП. Участок Урик: 1 – низко-, 2 – умеренно- и 3 – высокотитанистые; участок Тагна: 4 – умеренно- и 5 – высокотитанистые. Поля базальтов на рис. (б): Т – толеитовой и ИЩ – известково-щелочной серий.

низким содержанием РЗЭ при повышенном $(La/Sm)_n$ (2.3). Высокотитанистые метабазиты в целом имеют повышенные содержания легких РЗЭ, Th, Zr, Nb, но различаются по характеру спектров РЗЭ. Два образца резко обогащены легкими РЗЭ и демонстрируют фракционированное распределение как легких ($(La/Sm)_n$ = 3.2–3.4), так и тяжелых ($(Gd/Yb)_n$ = 1.7) лантаноидов (рис. 6в). Напротив, амфиболит с максимальным содержанием TiO_2 (обр. 11-06) имеет слабофракционированный спектр – $(La/Yb)_n$ = 1.6.

Низкотитанистые метабазальты характеризуются слабофракционированными мультиэлементными спектрами с отчетливым Nb-минимумом ($(Nb/La)_{PM}$ = 0.38–0.83, $(Nb/Th)_{PM}$ = 0.25–0.75) (рис. 6б). Большинство метабазальтов обогащены Th относительно легких РЗЭ ($(Th/La)_{PM}$ = 0.7–2.1). Высокотитанистые метабазиты имеют более фракционированные мультиэлементные спектры с резким Nb-минимумом: $(Nb/La)_{PM}$ = 0.21–0.23 и $(Nb/Th)_{PM}$ = 0.39–0.48 и отличаются низким значением отношения $(Th/La)_{PM}$ = (0.4–0.6) (рис. 6г). Высокотитанистый амфиболит (обр. 11-06) с низким $(La/Yb)_n$ имеет плоский мультиэлементный спектр без Nb-аномалии.

ИЗОТОПНЫЙ Sm-Nd СОСТАВ МЕТАБАЗИТОВ

На Урикском участке низкотитанистые амфиболиты характеризуются положительными значениями $\varepsilon_{Nd}(T)$ от 4.1 до 0.5, а умеренно-титанистые разности имеют $\varepsilon_{Nd}(T)$ от +0.4 до –1.6 (табл. 2, рис. 7). Снижение величин $\varepsilon_{Nd}(T)$ от первой ко второй

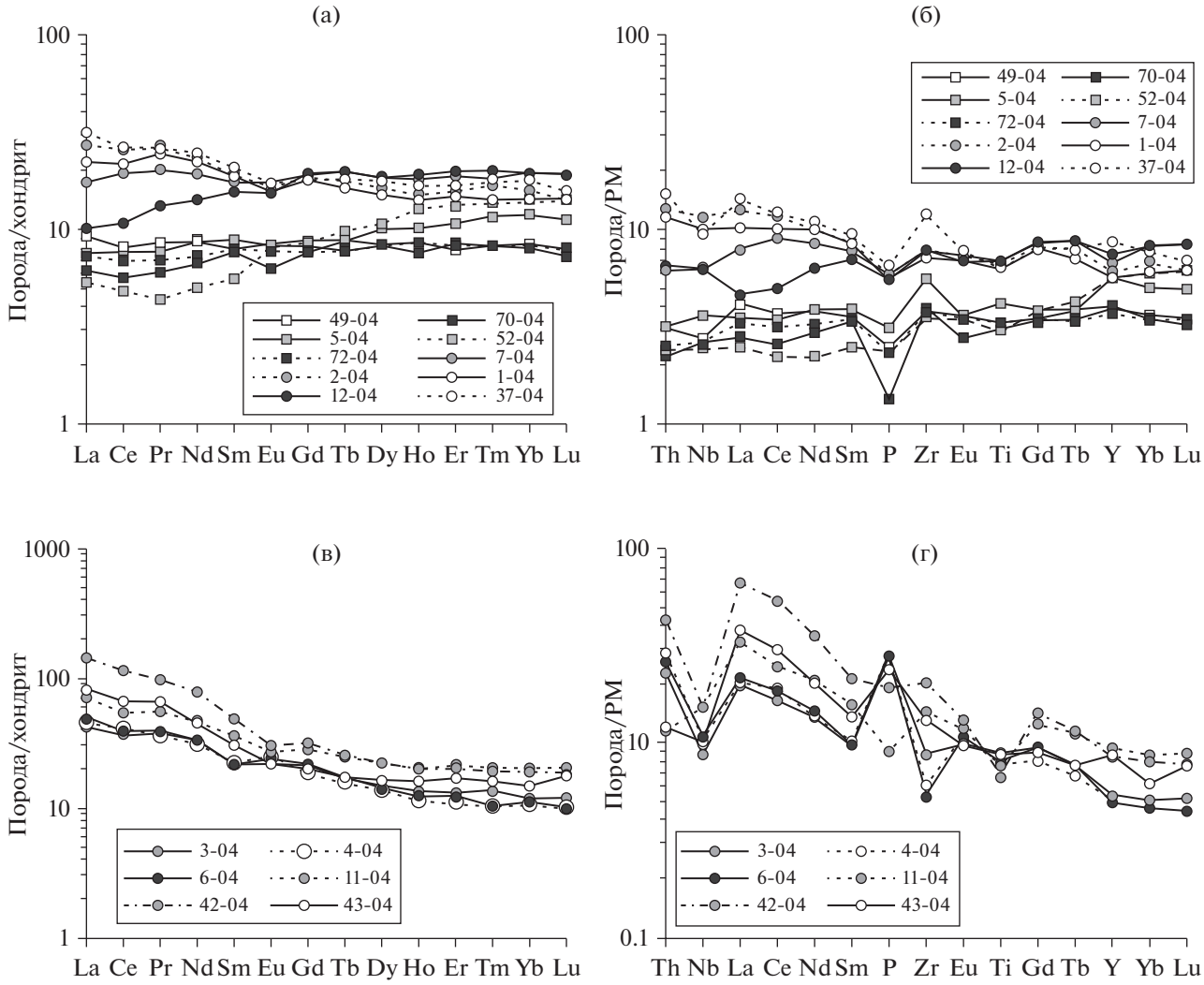

Рис. 4. Редкоземельные и мультиэлементные спектры для метабазитов участка Урик: (а, б) – низко- и умеренно-титанистые, (в, г) – высокотитанистые.

группе коррелирует с ростом содержания легких РЗЭ, Th, Zr, Nb в последних. Наименее радиогенный изотопный состав Nd имеют высокотитанистые амфиболиты – $\varepsilon_{Nd}(T) = -2.2$ и -4.1, обогащенные некогерентными элементами. Низкотитанистые амфиболиты участка Тагна характеризуются диапазоном значений $\varepsilon_{Nd}(T)$ от +1.3 до –0.5, высокотитанистый амфиболит имеет отрицательную величину $\varepsilon_{Nd}(T)$, равную –2.6. Таким образом, источником метабазитов Урикского ЗКП служила как деплетированная, так и слабо обогащенная мантия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние метаморфизма на распределение редких элементов

При низком отношении вода/порода наиболее инертными являются тяжелые РЗЭ, Zr, Hf, Nb, Ta, тогда как более подвижными – легкие РЗЭ и Th (Ludden, Gelinas, 1982; Humphris, 1984). Широкий диапазон потерь при прокаливании (П.п.п.) для изученных амфиболитов, отражающий интенсивность низкотемпературных изменений, позволяет в первом приближении оценить подвижность редких элементов. Такие элементы, как Zr и легкие РЗЭ, не обнаруживают корреляции с П.п.п. и имеют ограниченный диапазон концентраций, различный для выделенных групп амфиболитов. При отсутствии зависимости от П.п.п. для Th и Nb характерен более широкий диапазон концентраций, что, вероятно, связано с неоднородным распределением главного минерала-носителя этих элементов – сфена, связанным с его образованием при высокотемпературном метаморфизме. О возможном локальном перераспределении Th и Nb свидетельствуют слабо выраженные тренды относительно Mg# (рис. 5). Таким образом, распределение Ti, РЗЭ, Zr в амфиболитах отражает их кон-

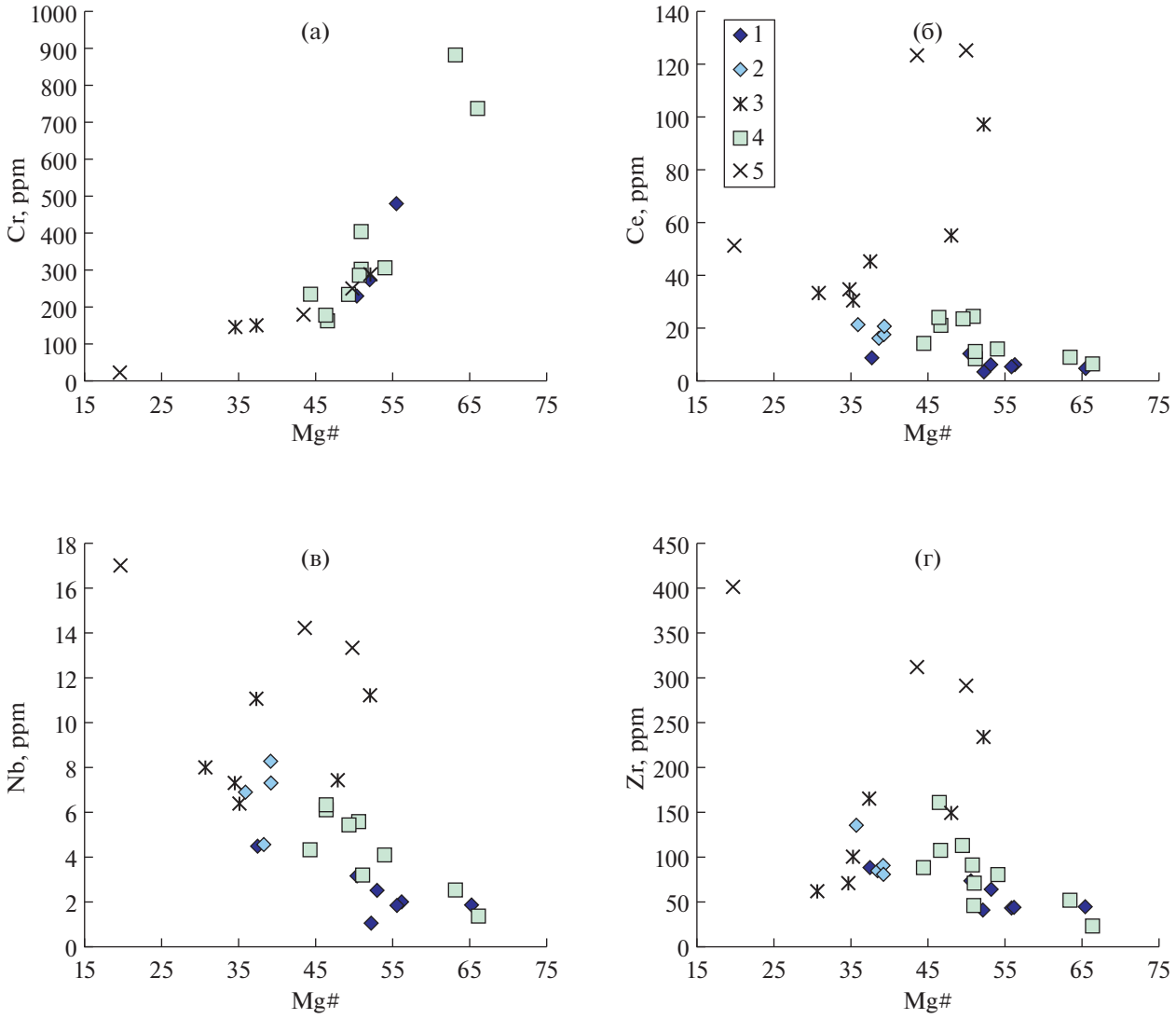

Рис. 5. Вариационные диаграммы редких элементов для метабазитов Урикского ЗКП.
Участок Урик: 1 – низко-, 2 – умеренно- и 3 – высокотитанистые; участок Тагна: 4 – умеренно- и 5 – высокотитанистые.

центрации в протолитах и может быть использовано для анализа их мантийных источников, тогда как ввиду локального перераспределения Th и Nb более представительной оценкой может служить их среднее содержание.

Роль фракционной кристаллизации

Метабазальты участка Тагна характеризуются непрерывным рядом составов с накоплением несовместимых элементов при снижении Mg#, что позволяет предполагать их образование в результате дифференциации одной магмы. Для проверки этого предположения выполнено расчетное моделирование фракционной кристаллизации, в качестве исходного расплава принят состав обр. 9-06 (Mg# = 63), наиболее фракционированным является обр. 2-06 (Mg# = 46) с максимальными концентрациями несовместимых элементов (табл. 3). Потенциальными кристаллизующимися фазами являются оливин и клинопироксен. Кристаллизация оливина приводит к накоплению несовместимых элементов в остаточном расплаве без изменения их отношений, например $(La/Sm)_n$ и $(Nb/La)_{PM}$ равны 1.23 и 0.68 соответственно. Фракционирование клинопироксена при реальных степенях кристаллизации от 10 до 50% сопровождается слабым увеличением $(La/Sm)_n$ (1.3–1.5) при практически неизменном значении $(Nb/La)_{PM}$ (0.68–0.70). Результаты моделирования не воспроизводят диапазон концентраций легких РЗЭ и значений $(La/Sm)_n$ (1.2–2.0) и не обеспечивают снижения $(Nb/La)_{PM}$ (0.68–0.52) в метабазальтах участка Тагна, следовательно, фракционная кристаллизация не была ведущим процессом при их

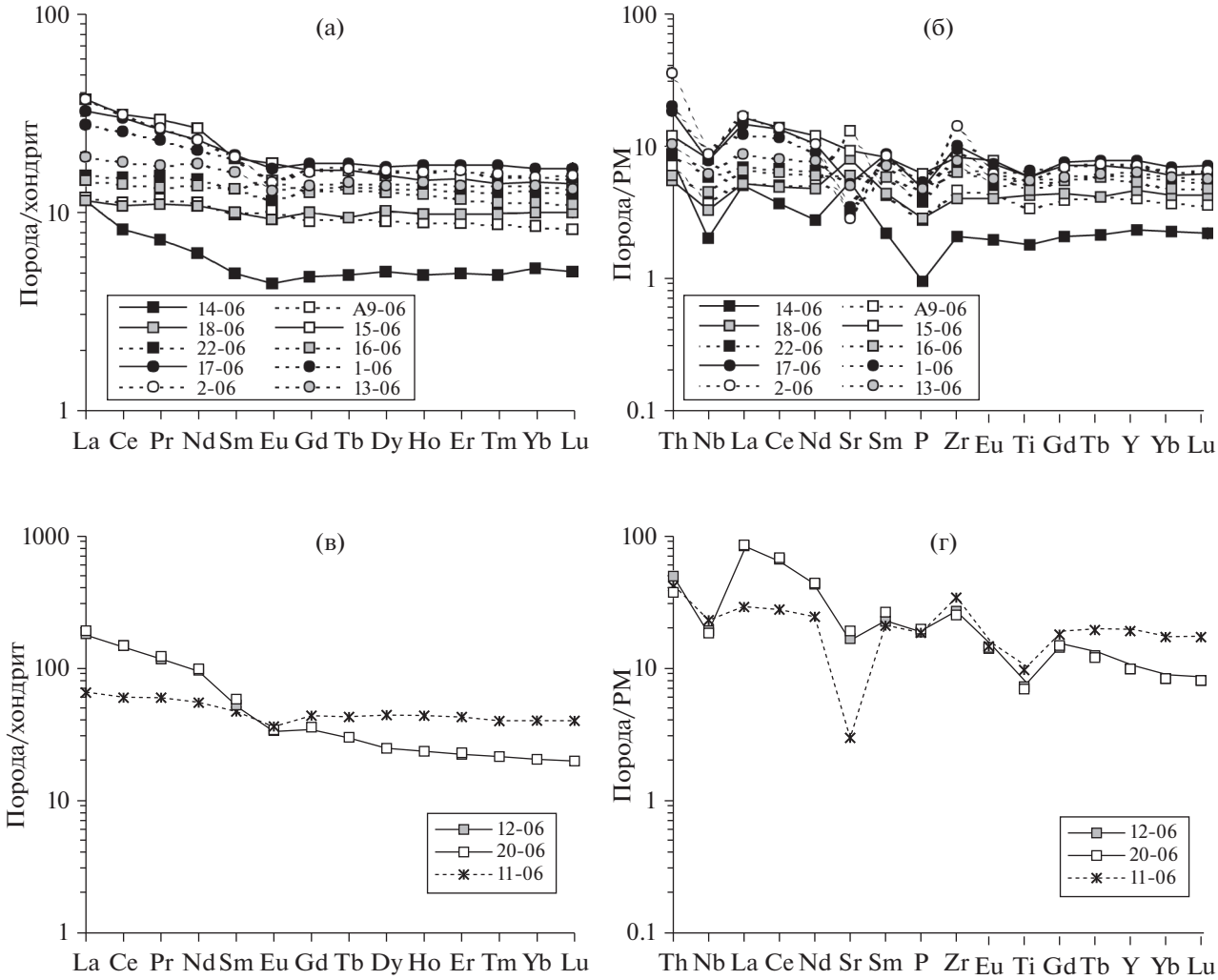

Рис. 6. Редкоземельные и мультиэлементные спектры для метабазитов участка Тагна: (а, б) – низко- и (в, г) – высокотитанистые.

образовании. Вариации величин $\varepsilon_{Nd}(T)$ от +1.3 до –0.5 и концентраций несовместимых элементов в этих породах, скорее, указывают на гетерогенность их мантийного источника.

Мантийные источники метабазальтов

Редкоэлементный состав. Особенности распределения главных и редких элементов позволяют выделить среди метабазитов Урикского ЗКП четыре типа, отчетливо различающихся на усредненных или крайних мультиэлементных спектрах (рис. 8). Первый тип включает низкотитанистые амфиболиты участка Урик, характерные черты которых – низкие концентрации несовместимых элементов, обеднение легкими РЗЭ и отсутствие Nb-минимума на мультиэлементных спектрах. Второй тип – умеренно-титанистые амфиболиты участка Урик. Они отличаются от пород первого типа более высоким уровнем концентраций легких РЗЭ и других некогерентных элементов при отсутствии переходных разностей, но подобно низкотитанистым амфиболитам не обнаруживают отчетливого обеднения Nb относительно Th и La. К третьему типу относятся доминирующие амфиболиты участка Тагна, которые характеризуются непрерывным ростом концентраций TiO_2, легких РЗЭ, Th, Zr, Nb с уменьшением магнезиальности (рис. 6). В целом они сопоставимы по составу с низко- и умеренно-титанистыми амфиболитами участка Урик, но отличаются наличием отчетливого Nb-минимума на мультиэлементных спектрах (рис. 8). К четвертому типу отнесены все высокотитанистые амфиболиты субпластовых тел, которые обогащены некогерентными элементами и имеют резкий Nb-минимум. Следует отметить, что породы четвертого типа имеют наиболее широкие вариации в распределении редких элементов (рис. 4, 6). Установленные для четырех типов метабазитов геохимические различия не могут быть результа-

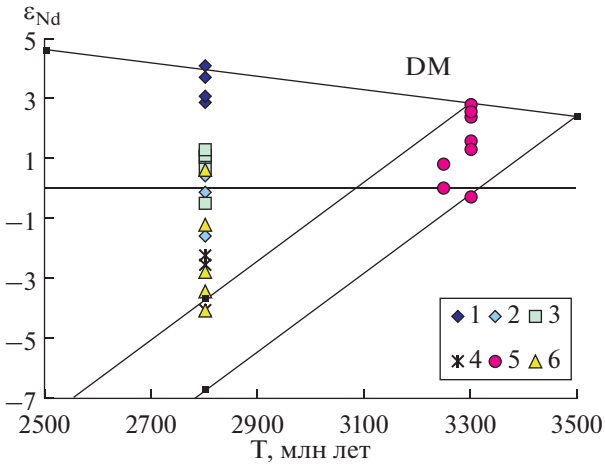

Рис. 7. Диаграмма T–ε_{Nd}(T) для метабазитов Урикского ЗКП.
Участок Урик: 1 – низко- и 2 – умеренно-титанистые; 3 – низкотитанистые участок Тагна; 4 – высокотитанистые, участки Урик и Тагна; 5 – палеоархейские породы ТТГ-комплекса, 6 – сланцы (метаграувакки) Урикского ЗКП.

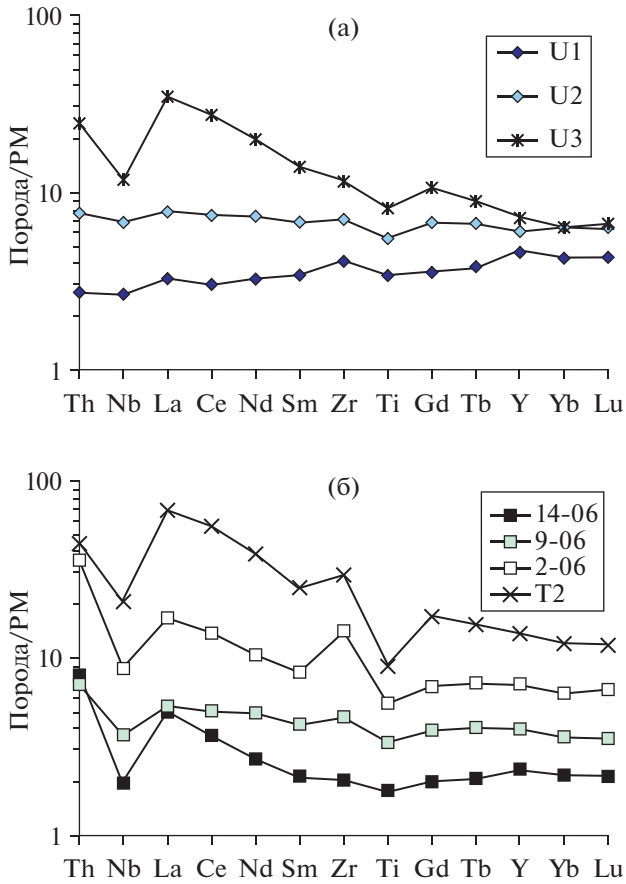

Рис. 8. Усредненные мультиэлементные спектры четырех типов метабазитов Урикского ЗКП.
(а) – участок Урик: U1, U2, U3 – низко-, умеренно- и высокотитанистые метабазиты, соответствующие типам 1, 2 и 4. (б) – участок Тагна: обр. 14-06, 9-06, 2-06 – низкотитанистые метабазальты, тип 3, T2 – высокотитанистые метабазиты, тип 4.

том дифференциации одного исходного расплава и, очевидно, обусловлены различным составом их материнских магм, а следовательно, и составом мантийных источников. Резкое отличие мантийных источников проявляется в изотопном составе Nd, породы первых трех типов имеют преимущественно положительные ε_{Nd}(T), а четвертого типа – только отрицательные.

Для анализа мантийных источников метабазитов Урикского ЗКП выполнено моделирование немодального плавления[1] лерцолитового источника, по редкоэлементному составу отвечающего примитивной (PM) или слабо деплетированной (DepM) мантии. Параметры, использованные в расчетах, приведены в табл. 4, концентрации редких элементов в модельных расплавах – в табл. 5 и на рис. 9. Полученные результаты свидетельствуют о формировании исходных для метабазитов магм из разных мантийных источников. Для метабазальтов первого типа (участок Урик) наилучшее соответствие получено при плавлении (F = 0.2) деплетированного источника (рис. 9а). Судя по низким концентрациям тяжелых РЗЭ, образование наиболее высокомагнезиального метабазальта (участок Тагна, обр. 14-06) также происходило из подобного деплетированного источника при более высокой степени плавления (F = 0.4) или из наиболее обедненного мантийного источника, тогда как повышенное содержание в этом метабазите легких РЗЭ и Th, вероятно, обусловлено привносом этих элементов, предшествующим плавлению. Метабазиты второго типа (участок Урик) по редкоэлементному составу отвечают расплавам из примитивно-мантийного источника. Породы третьего типа (участок Тагна), судя по результатам моделирования и низкому $(Nb/Zr)_{PM} < 1$, формировались из слабо деплетированной мантии. В отличие от метабазитов участка Урик отчетливое обогащение метабазитов третьего типа легкими РЗЭ и Th и обеднение Nb в сравнении с модельными расплавами, по-видимому, связано с контаминацией их источника коровым материалом. Метабазиты четвертого типа с максимальными концентрациями несовместимых элементов могут быть продуцированы только из обогащенной мантии.

Заключение о характере мантийных источников по результатам расчетного моделирования согласуется с положением точек метабазитов на диаграммах (рис. 10). На диаграмме Nb/Yb–Th/Yb метабазиты первого и второго типов груп-

[1] $Cl/C_o = 1/D_o(1 - PF/D_o)^{1/P - 1}$

Таблица 3. Результаты расчета модели фракционной кристаллизации для метабазальтов (участок Тагна)

Компоненты	K_d		Cl (0.1)	Cl (0.5)	9-06	2-06
	Ol	*Cpx*				
Th	0.000052	0.014	0.7	1.2	0.6	3.0
Nb	0.00005	0.004	2.9	5.2	2.6	6.3
La	0.00044	0.049	4.1	7.1	3.7	11.6
Ce	0.00019	0.079	9.9	17	9.0	25
Nd	0.00020	0.178	7.3	11.9	6.7	14
Sm	0.000445	0.294	2.0	3.1	1.88	3.7
Zr	0.00068	0.2	56	90	52	160
Gd	0.00025	0.41	2.6	4.7	2.3	4.1
Tb	0.0007	0.38	0.47	0.67	0.45	0.79
Y	0.0098	0.412	1.9	28	18.1	33
Yb	0.023	0.455	1.9	2.7	1.78	3.2
Lu	0.00852	0.449	0.3	0.38	0.26	0.49
$(La/Sm)_n$			1.27	1.46	1.23	2.0
$(Nb/Zr)_{PM}$			0.68	0.7	0.68	0.52

Примечание. Cl (0.1) и Cl (0.5) концентрации (ppm) в расплаве при степени кристаллизации 10 и 50% при фракционировании клинопироксена. Образцы 9-06 и 2-06 с минимальным и максимальным содержанием несовместимых элементов. Здесь и в табл. 4 коэффициенты распределения из (White, 2009). Использовано уравнение $Cl = Cl_oF^{(D-1)}$, Cl – концентрация в расплаве, Cl_o – концентрация в исходном расплаве, F – количество расплава, D – валовый коэффициент распределения.

пируются вдоль мантийного тренда: низкотитанистые метабазальты располагаются в диапазоне от NMORB до EMORB, тогда как умеренно-титанистые тяготеют к области EMORB. На диаграмме Zr/Y–Nb/Y низкотитанистые метабазальты располагаются между PM и глубинным деплетированным источником (DEP), тогда как умеренно-титанистые близки к PM. Аналогично на диаграмме Nb/Th–Zr/Nb большинство этих пород концентрируются вблизи примитивно-мантийного состава. Точки метабазальтов третьего типа на диаграмме Nb/Yb–Th/Yb смещены относительно главного мантийного тренда в область повышенных значений Th/Yb и располагаются субпараллельно к нему, что характерно для современных субдукционных базальтов. На диаграмме Zr/Y–Nb/Y эти породы группируются вдоль тренда от точки PM к обогащенному мантийному компоненту. В координатах Nb/Th–Zr/Nb точки метабазальтов смещены относительно PM в область гидратированного мантийного источника. Высокотитанистые метабазиты (четвертый тип) отклоняются от главного мантийного тренда в область повышенных значений Th/Yb, образуя тренд от PM к обогащенному компоненту, и попадают в область гидратированного мантийного источника с пониженным Nb/Th. Кроме того, эти метабазиты, судя по повышенному $(Gd/Yb)_n = 1.4–2.0$, выплавлялись в более глубинных условиях, в области устойчивости граната. Таким образом, метабазальты участка Урик имеют слабо деплетированный до примитивного источник и не обнаруживают вклада гидратированного компонента, тогда как большинство метабазальтов участка Тагна образовались из слабо деплетированного мантийного источника с участием гидратированного компонента, обогащение которого легкими лантаноидами и Th относительно Nb обусловлено, вероятно, воздействием флюидной фазы. Субщелочные высокотитанистые метабазальты из субпластовых тел формировались из мантийного источника, резко обогащенного несовместимыми элементами (Th, легкие РЗЭ), возможно, под действием флюидной фазы.

Изотопный состав. Низкотитанистые амфиболиты первого типа с положительными значениями $\varepsilon_{Nd}(T)$ (от +4.1 до +0.5) были образованы из деплетированного источника, что согласуется с их низкими значениями $(La/Sm)_n \leq 1$ и подтверждается результатами расчетного моделирования и величинами индикаторных отношений редких элементов (рис. 10). Максимальные значения величины $\varepsilon_{Nd}(T)$ (+4.1) этих пород отражают деплетированный источник с длительной предысторией. Умеренно-титанистые амфиболиты второго типа имеют $\varepsilon_{Nd}(T)$ от близких к CHUR (+0.4) до слабых отрицательных (–1.6), т.е. формировались из слабо гетерогенного мантийного источника. Такой изотопный состав не противоречит редкоэлементным характеристикам, предполагающим отделение магмы от примитивно-мантийного резервуара. Отсутствие обратной корреляции меж-

Таблица 4. Граничные параметры модели частичного плавления примитивного (PM) и деплетированного (DepM) мантийных источников

Компоненты	K_d				D_o	P	PM	DepM
	Ol	*Opx*	*Cpx*	*Spl*				
Th	0.000052	0.006	0.014		0.0037	0.0126	0.085	0.051
Nb	0.00005	0.004	0.004	0.001	0.0019	0.0044	0.713	0.428
La	0.00044	0.016	0.049	0.0006	0.0121	0.0432	0.687	0.481
Ce	0.00019	0.009	0.079	0.0006	0.0129	0.0634	1.78	1.246
Nd	0.00020	0.009	0.178	0.0006	0.0309	0.1446	1.35	1.08
Sm	0.000445	0.02	0.294	0.0006	0.0523	0.2402	0.444	0.4
Zr	0.00068	0.014	0.2	0.07	0.0373	0.1649	11.2	10.08
Gd	0.00025	0.098	0.41	0.0006	0.0900	0.3522	0.596	0.536
Tb	0.0007	0.06	0.38	0.0015	0.0762	0.3190	0.108	0.097
Y	0.0098	0.022	0.412	0.01	0.0772	0.3346	4.55	4.095
Yb	0.023	0.042	0.455	0.0045	0.0965	0.3730	0.493	0.444
Lu	0.00852	0.045	0.449	0.0045	0.0880	0.3699	0.074	0.067
$(La/Sm)_{PM}$							1.5	0.80
$(Nb/Zr)_{PM}$							0.06	0.707

Примечание. Соотношения фаз при немодальном плавлении: в источнике – *Ol* (0.57), *Opx* (0.25), *Cpx* (0.16), при образовании расплава – *Spl* (0.02), *Ol* (0.07), *Opx* (0.25), *Cpx* (0.8). *Spl* (0.02) по (Pfänder et al., 2002). Использовано уравнение: $Cl/C_o = 1/D_o(1 - PF/D_o)^{1/P-1}$, где концентрации в расплаве (Cl) и источнике (C_o), валовые коэффициенты распределения исходных фаз (D_o) и плавящихся фаз (P), F – степень плавления.

Таблица 5. Сравнение концентраций редких элементов (ppm) в метабазитах Урикского ЗКП и модельных расплавов из примитивного (PM) и деплетированного (DepM) мантийных источников

Компоненты	PM			U2	T3 (обр. 9-06)	T3 (обр. 2-06)	DepM			U1	T3 (обр. 14-06)
	Cl (0.1)	Cl (0.15)	Cl (0.2)				Cl (0.15)	Cl (0.2)	Cl (0.4)		
Th	0.8	0.6	0.4	0.9	0.61	3.0	0.3	0.26	0.13	0.2	0.68
Nb	7.1	4.8	3.6	6.3	2.6	6.3	2.9	2.1	1.07	1.9	1.4
La	6.9	4.6	3.4	6.9	3.7	11.6	3.2	2.4	1.2	2.2	3.5
Ce	18	12	8.9	17.2	9.0	25	8	6.2	3.12	5.4	6.6
Nd	13	9.0	6.7	12.6	6.7	14.0	7.2	5.4	2.0	4.4	3.7
Sm	4.1	2.9	2.2	3.7	1.88	3.7	2.6	2.0	1.0	1.5	0.95
Zr	109	75	56	95	52	160	67	50	25	47	23
Gd	4.5	3.7	2.9	5.0	2.3	4.1	3.3	2.6	1.32	2.1	1.2
Tb	0.9	0.7	0.5	0.9	0.45	0.79	0.6	0.5	0.24	0.4	0.23
Y	37	29	23	32	18.1	33	26	20	10.2	21	10.6
Yb	3.6	3.0	2.4	3.7	1.78	3.2	2.7	2.2	1.09	2.1	1.09
Lu	0.6	0.5	0.4	0.5	0.26	0.49	0.4	0.3	0.17	0.3	0.16
$(La/Sm)_{PM}$	1.7	1.6	1.5	1.2	1.27	1.72	0.81	0.80	0.80	0.97	2.39
$(Nb/Zr)_{PM}$	1.08	1.01	1.0	1.05	0.79	0.77	0.71	0.71	0.71	0.63	0.96

Примечание. Концентрации в модельных расплавах (Cl) из PM и DepM. Типы метабазальтов: участок Урик: U1 – тип 1, U2 – тип 2; участок Тагна: T3 – тип 3.

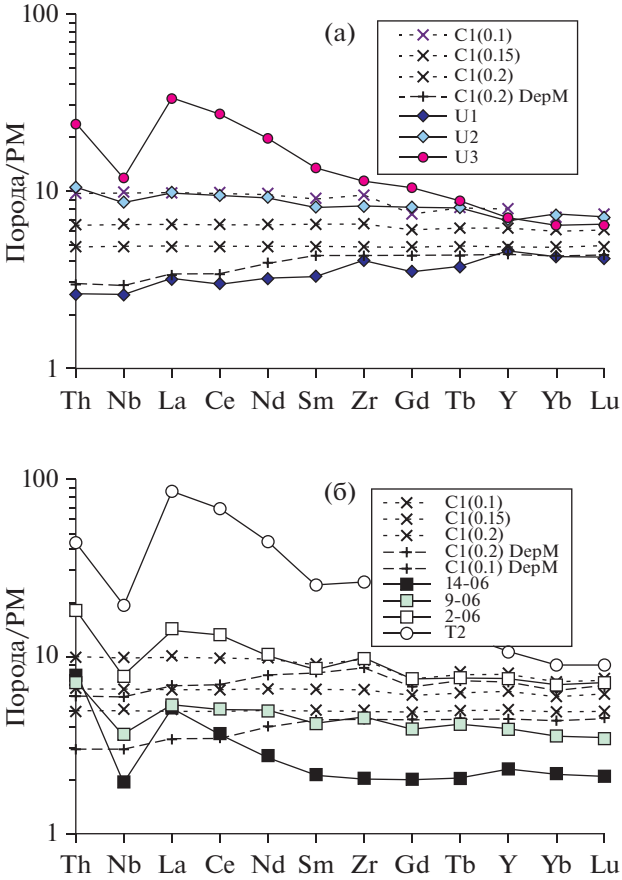

Рис. 9. Мультиэлементные спектры модельных расплавов из примитивного и слабо деплетированного мантийных источников в сравнении с метабазитами четырех типов Урикского ЗКП.
(а) – участок Урик: U1, U2, U3 – низко-, умеренно- и высокотитанистые, соответствующие типам 1, 2 и 4.
(б) – участок Тагна: обр. 14-06, 9-06, 2-06 – низкотитанистые, тип 3, T2 – высокотитанистые, тип 4. Расчетные концентрации в расплавах из примитивного (Cl) и деплетированного (Cl DepM) источников. Пояснения см. в табл. 4 и 5.

ду $(La/Sm)_n$ и $(Nb/La)_{PM}$ (рис. 11) противоречит значимой роли контаминации коровым материалом их мантийного источника и, скорее, отражает его исходную гетерогенность.

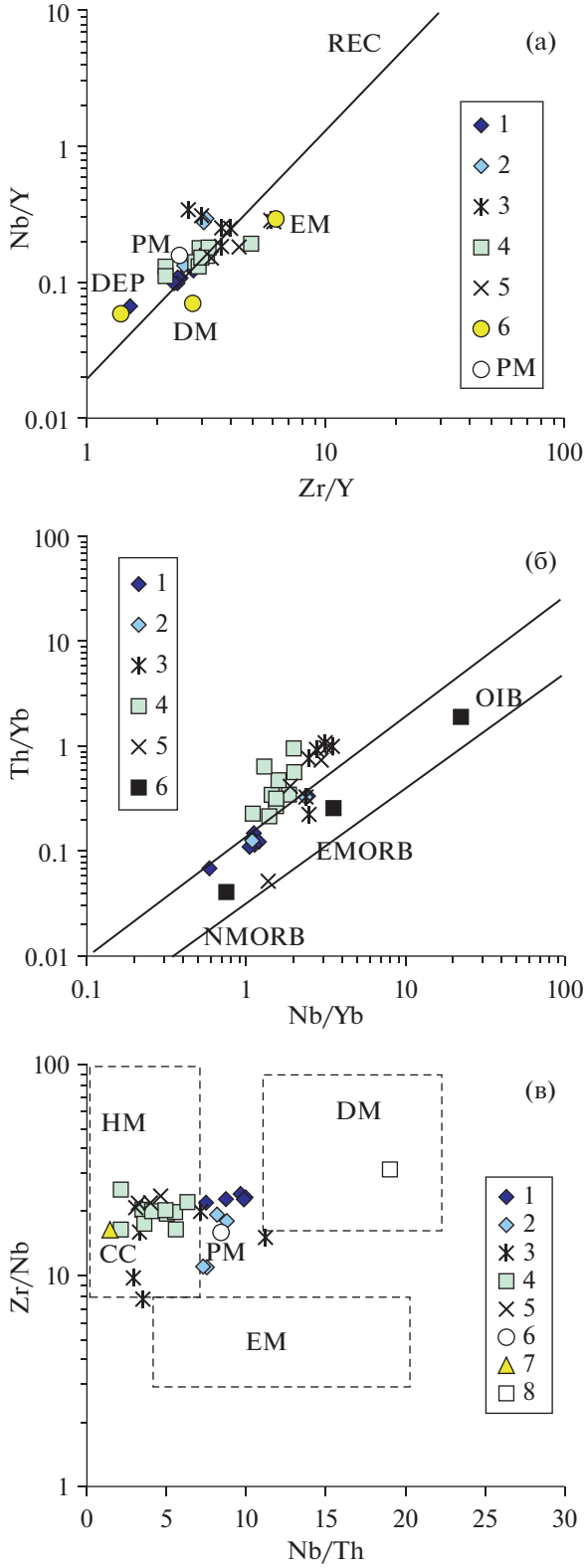

Рис. 10. Индикаторные диаграммы состава мантийных источников для метабазитов Урикского ЗКП. Участок Урик: 1 – низко-, 2 – умеренно- и 3 – высокотитанистые метабазиты; участок Тагна: 4 – низко- и 5 – высокотитанистые метабазиты.
(а) Мантийные источники: PM – примитивный, DM – деплетированный, DEP – глубинный деплетированный, EM – обогащенный, REC – рециклированный; (б) NMORB и EMORB – нормальные и обогащенные базальты срединно-океанических хребтов, OIB – базальты океанических островов; (в) Мантийные источники: PM – примитивный, HM – гидратированный, DM – деплетированный, EM – обогащенный; CC – континентальная кора (Condie, 2018).

Метабазальты участка Тагна (третий тип) обладают диапазоном $\varepsilon_{Nd}(T)$ от +1.3 до –0.5, что позволяет предполагать мантийный источник, подобный умеренно-титанистым метабазитам. Ключевое отличие пород третьего типа – это обеднение Nb относительно La и Th, что было следствием вклада гидратированного компонента. Как показано выше, накопление этих элементов не было результатом фракционной кристаллизации. Если обогащение La и Th было связано с процессом, подобным субдукционному, то привнос некогерентных элементов в область плавления непосредственно предшествовал формированию основных вулканитов, поскольку не нашел отражения в изотопном составе, который близок метабазитам второго типа, лишенным Nb-минимума. Отчетливая обратная зависимость между $(La/Sm)_n$ и $(Nb/La)_{PM}$ (рис. 11), так же как и $(Th/La)_{PM} > 1$, свидетельствует в пользу обогащения мантийного источника за счет субдукции осадочных пород. Предполагаемые субдуцирующие осадки не идентичны парагнейсам, ассоциирующим с метабазитами, из-за малой разницы их изотопного состава Nd с породами третьего типа (рис. 7). Более вероятно, что источником осадочного материала был палеархейский ТТГ-комплекс, породы которого к рубежу 2.8 млрд лет приобрели $\varepsilon_{Nd}(T)$ до –6.7, что обеспечивает снижение этого параметра для метабазитов при минимальном вкладе осадков.

Метабазиты четвертого типа, согласно высоким концентрациям несовместимых элементов и отрицательным $\varepsilon_{Nd}(T)$, произошли из обогащенного источника с длительной предысторией, в качестве которого могла служить субконтинентальная литосферная мантия, и, скорее всего, были оторваны по времени от предшествующего базальтового вулканизма. Такой источник не мог быть сформирован при участии корового материала, подобно мантийному источнику для пород третьего типа, поскольку метабазиты субпластовых тел имеют низкое значение $(Th/La)_{PM} < 1$ в отличие от терригенных осадочных пород с $(Th/La)_{PM} > 1$, скорее, его образование связано с воздействием флюидов/расплавов, обогащенных некогерентными элементами. Отметим, что эти метабазиты наиболее широко распространены на участке Урик, и для литосферной мантии этого региона нет свидетельств вклада осадочного материала. Корректно оценить время формирования обогащенного источника мешает отсутствие данных о возрасте метабазитов четвертого типа.

Таким образом, доминирующие метабазиты участка Урик имели от слабо деплетированного до примитивного мантийный источник, тогда как для метабазитов участка Тагна источник был слабо деплетированный, но контаминированный осадочным материалом.

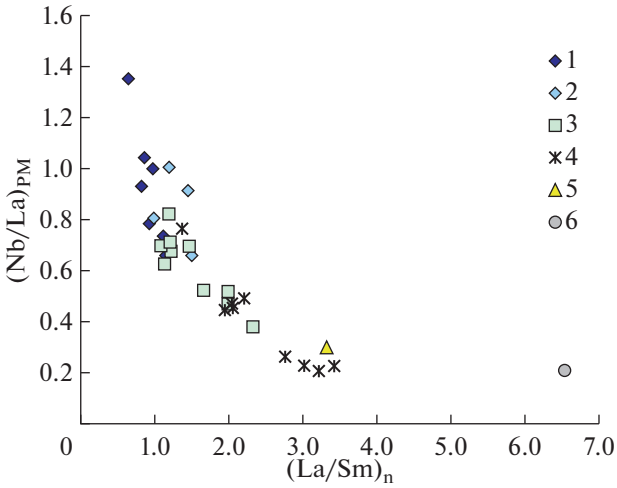

Рис. 11. Диаграмма $(La/Sm)_n$–$(Nb/La)_{PM}$ для метабазитов Урикского зеленокаменного пояса.
Участок Урик: 1 – низко- и 2 – умеренно-титанистые; участок Тагна: 3 – низкотитанистые; 4 – высокотитанистые. Для сравнения показаны средние составы: 5 – сланцев (метаграувакк) Урикского ЗКП, 6 – палеоархейских пород ТТГ-комплекса.

Обстановки образования метабазальтов и модель образования коры Булунского блока

Как отмечалось ранее, возможность использования геохимической информации для анализа геодинамических условий генерации архейских базальтов остается остро дискуссионным вопросом ввиду отличия температурного режима и, вероятно, состава архейской мантии от современной. Вместе с тем это не исключает сопоставления архейских базитов с современными вулканитами различных геодинамических обстановок по геохимическим параметрам, характеру ассоциаций и вероятным источникам.

Метабазальты участка Урик содержат прослои кианитсодержащих и гранат-слюдяных сланцев и кварцито-сланцев, протолиты которых отвечают терригенным осадочным породам, подобным глубоководным осадкам (Туркина, Ножкин, 2008). Низкие концентрации некогерентных элементов в этих сланцах не предполагают в качестве источника сноса породы континентальной коры. В совокупности с редкоэлементным составом метабазальтов первого и второго типов, которые обнаруживают сходство с базальтами архейской океанической коры (Herzberg et al., 2010) и не имеют признаков вклада корового материала в их генезис, это предполагает океаническое происхождение мафических пород на удалении от континентальных блоков. Напротив, метабазальты участка Тагна (третий тип) демонстрируют типичное для субдукционных базальтов низкое Nb/Nb*, попадают в поле гидратированного источника на диаграмме Nb/Th–Zr/Nb, имеют геохимические признаки контами-

нации их мантийного источника коровым материалом. Вероятными современными аналогами метабазитов субпластовых тел (четвертый тип) являются внутриплитные континентальные базальты, образующиеся при участии субконтинентальной литосферы (Farmer, 2003), с этими породами их сближает наличие Nb-минимума и повышенное $(Gd/Yb)_n$. Такое сходство позволяет связывать их образование с обстановками растяжения, это, в свою очередь, согласуется с предположением о том, что они были оторваны по времени от предшествующего базальтового вулканизма.

Резкие различия в вещественных и изотопных характеристиках метабазальтов Урикского ЗКП позволяют предполагать, что аккреционные процессы привели к тектоническому совмещению в структуре Булунского блока фрагментов океанической коры, островной дуги и более древней континентальной коры, представленной ТТГ-комплексом. Время аккреционных процессов фиксирует возраст метаморфизма (1824–1863 млн лет) и прорывающих гранитов (~1.85 млрд лет) (Ризванова и др., 2012; Туркина, Капитовов, 2017). Этому рубежу отвечает и метаморфизм в трех других блоках Шарыжалгайского выступа (Туркина, Капитонов, 2019), а также время завершения коллизионных процессов в фундаменте Сибирского кратона (Donskaya, 2020). Все это предполагает связь аккреционных процессов в Булунском блоке с амальгамацией блоков Шарыжалгайского супертеррейна и Сибирского кратона в целом.

Геохимические и изотопные параметры мезо-неоархейской мантии

Каким же был состав мантии, продуцировавшей базальты Урикского ЗКП? Проведенный анализ показывает, что ни один из типов метабазитов Урикского ЗКП не обнаруживает признаков источников с резко деплетированными (подобно современной DM) или обогащенными геохимическими характеристиками. Мантийные источники исследованных метабазальтов варьируют от примитивных до слабо деплетированных. Формирование архейской континентальной коры, представленной породами ТТГ-комплекса, происходило путем плавления базитов ранней океанической коры, образование последних, в свою очередь, должно неизбежно приводить к формированию литосферы с депелетированными характеристиками. Почему наряду с деплетированным в образовании базальтов Урикского ЗКП участвовал примитивно-мантийный источник? Возможное объяснение следует из интерпретации результатов моделирования образования раннеархейских ТТГ. Согласно (Sizova et al., 2015), параллельно с эволюцией субконтинентальной литосферной мантии инициация серии спрединговых центров в результате многократных мантийных апвеллингов приводит к генерации мощной базальтовой коры и подстилающих деплетированных мантийных перидотитов, что со временем формирует плиту с литосферой океанического типа. Действие мантийных апвеллингов предполагает образование базальтовых расплавов из недеплетированных источников, наряду с плавлением зарождающейся деплетированной океанической литосферы. Таким образом, сам механизм формирования океанической коры в условиях горячей мантии допускает участие в ее генерации как примитивно-мантийных, так и деплетированных источников. Близкий к примитивно-мантийному характер источников предполагается для неоархейских базальтов, долеритов и габбро зеленокаменного пояса Гейта на северо-западе кратона Танзания (Cook et al., 2016). Результаты исследования метабазитов Урикского ЗКП свидетельствуют о слабой дифференциации океанической литосферной мантии к рубежу мезо- и неоархея (~2.8 млрд лет). Анализ вещественных характеристик базальтов древнейшего зеленокаменного пояса Исуа в Западной Гренландии (~3.8 млрд лет) выявил гетерогенность их мантийных источников, варьирующих от деплетированных до слабо обогащенных (Komiya et al., 2005), что приводит к генерации двух типов магм. Вместе с тем Т. Комия с соавторами приходят к сходному с нами заключению о том, что различия между этими источниками были относительно малы в сравнении с таковыми в мантийных источниках современных базальтов спрединговых хребтов (MORB) и океанических островов (OIB).

С рубежа ~2.8 млрд лет фиксируются геохимические признаки формирования литосферной мантии с надсубдукционными характеристиками (гидратированная мантия), а также свидетельства вклада субдуцированных осадков в образование мафических магм. Сходные геохимические характеристики, предполагающие аналогию с базальтами современных субдукционных обстановок, установлены для многих базальтовых ассоциаций архейских зеленокаменных поясов, в том числе некоторых древнейших базальтов из супракрустального пояса Исуа (Jenner et al., 2009). К сожалению, ограниченность изотопных данных для такого рода базальтовых ассоциаций затрудняет корреляцию геохимических и изотопных параметров и оценку времени формирования мантийных источников с обогащенными изотопными характеристиками.

Обогащение мантии некогерентными редкими элементами и ее изоляция от конвекции приводит по истечению времени к формированию изотопно-обогащенных источников в пределах субконтинентальной литосферы. В последующей истории такая литосфера могла служить источником внутриплитных базитовых магм, подобных метабазитам субпластовых тел Урикского ЗКП. В образовании последних можно допустить и уча-

стие мантийных плюмов, обеспечивающих сильное обогащение некогерентными редкими элементами. Следы древней обогащенной литосферы прослеживаются в изотопных параметрах мантийных магм на протяжении длительной истории. В пределах Сибирского кратона их примерами служат палеопротерозойские габброиды Чинейского массива (Гонгальский и др., 2008) и магнезиокарбонатиты Селигдарского массива Алданского щита (Doroshkevich et al., 2018) и позднерифейские высокомагнезиальные базиты Йоко-Довыренской интрузии (Арискин и др., 2015). Их изотопный состав Nd отвечает тренду эволюции изотопного состава обогащенной литосферной мантии, обособленной от деплетированной астеносферы в позднем архее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Архейские амфиболиты и гранатовые амфиболиты из центральной (участок Тагна) и южной (участок Урик) части зеленокаменного пояса Булунского блока (СЗ Шарыжалгайского выступа) по составу отвечают базальтам и лейкобазальтам и включают четыре типа. К первому типу относятся низкотитанистые амфиболиты участка Урик, для которых характерны низкие концентрации несовместимых элементов, отчетливое обеднение легкими РЗЭ ($(La/Sm)_n = 0.8–1.1$), отсутствие Nb-минимума и положительные значения $\varepsilon_{Nd}(T)$ (до +4.1). Второй тип – умеренно-титанистые амфиболиты участка Урик. Они отличаются от пород первого типа более высокими концентрациями легких РЗЭ ($(La/Sm)_n = 1.0–1.5$), Th, Zr, Nb, Y и пониженными $\varepsilon_{Nd}(T)$ (+0.4...–1.6), но подобно низкотитанистым амфиболитам не обнаруживают отчетливого обеднения Nb. К третьему типу принадлежат амфиболиты участка Тагна, которые характеризуются непрерывным ростом концентраций TiO_2, легких РЗЭ, Th, Zr, Nb с уменьшением магнезиальности и $\varepsilon_{Nd}(T)$ от +1.3 до –0.5. Они отличаются более фракционированными спектрами РЗЭ ($(La/Sm)_n = = 1.1–2.3$), повышенными концентрациями Zr (45–60 ppm), Nb (2.3–6.3 ppm) и наличием отчетливого Nb-минимума. Четвертый тип включает все высокотитанистые амфиболиты субпластовых тел, которые обогащены легкими РЗЭ ($(La/Sm)_n = = 1.9–3.4$), Th, Zr (61–292 ppm), Nb (6–14 ppm), имеют повышенное $(Gd/Yb)_n$ (1.4–2.0), резкий Nb-минимум и отрицательные $\varepsilon_{Nd}(T)$.

Характерные черты редкоэлементного и изотопного состава и результаты расчетного моделирования свидетельствуют о формировании двух типов метабазальтов участка Урик из слабо деплетированного и близкого к примитивному мантийных источников. Базальтовые протолиты первых двух типов сопоставимы с породами архейской океанической коры. Метабазальты участка Тагна (третий тип) образовались из слабо деплетированного и гидратированного мантийного источника, контаминированного коровым материалом. Обогащение источника некогерентными элементами могло быть связано с субдукцией осадков и непосредственно предшествовало формированию вулканитов. Метабазиты субпластовых тел (четвертый тип) произошли из обогащенного источника с длительной предысторией, представленного древней литосферой. Вероятными современными аналогами этих пород являются внутриплитные континентальные базальты.

Ни один из типов метабазитов Урикского ЗКП не обнаруживает признаков источников с резко деплетированными или обогащенными геохимическими характеристиками, что свидетельствует о слабой дифференциации мантии к рубежу мезо- и неоархея (~2.8 млрд лет). Мантийные источники этого времени варьируют от слабо деплетированных до примитивных. С рубежа ~2.8 млрд лет фиксируется формирование литосферной мантии с надсубдукционными характеристиками (гидратированная мантия), эволюция которой во времени приводит к формированию изотопно-обогащенных источников.

Резкие различия в вещественных и изотопных характеристиках метабазальтов Урикского ЗКП позволяют предполагать, что аккреционные процессы привели к тектоническому совмещению в структуре Булунского блока фрагментов океанической коры, океанической островной дуги и более древней континентальной коры, представленной ТТГ-комплексом, на рубеже ~1.86–1.82 млрд лет. Эти процессы субсинхронны с амальгамацией четырех блоков в структуру Шарыжалгайского супертеррейна, завершением коллизионных процессов в фундаменте Сибирского кратона и формированием палеопротерозойского суперконтинента.

Благодарности. Авторы признательны докт. геол.-мин наук А.А. Щипанскому и анонимному рецензенту за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению работы. О.М. Туркина благодарна Н.Л. Добрецову за дискуссию о геохимии архейских базальтов, побудившую ее найти больше аргументов для обоснования слабой дифференцированности архейской мантии, памяти акад. Н.Л. Добрецова посвящается эта работа.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-05-00265). Систематизация данных по составу метабазитов выполнена в рамках базового проекта фундаментальных исследований ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аникина Е.В., Малич К.Н., Белоусова Е.А. и др. U-Pb возраст и Hf-Nd-Sr изотопная систематика жильных

пород Волковского массива (Средний Урал, Россия) // Геохимия. 2018. № 3. С. 209–221.

Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г. и др. Довыренский интрузивный комплекс (Северное Прибайкалье, Россия): изотопно-геохимические маркеры контаминации исходных магм и экстремальной обогащенности источника // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 3. С. 528–556.

Галимова Т. Ф., Пашкова А. Г., Поваринцева С. А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1000000 (третье поколение). Серия Ангаро-Енисейская. Лист N-47 – Нижнеудинск. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. 652 с.

Гонгальский Б.И., Суханов М.К., Гольцман Ю.В. Sm-Nd изотопная система Чинейского анортозит-габброноритового плутона (Восточное Забайкалье) // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. М.: ИГЕМ РАН, 2008. С. 57–60.

Грабкин О.В., Мельников А.И. Структура фундамента Сибирской платформы в зоне краевого шва (на примере Шарыжалгайского блока). Новосибирск: Наука, 1980. 90 с.

Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085–1091.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Мельгунов М.С. Геохимия метаосадочно-вулканогенных толщ и гранитоидов Онотского зеленокаменного пояса // Геохимия. 2001. № 1. С. 31–50.

Ризванова Н.Г., Левицкий В.И., Богомолов Е.С. и др. Геохронометрические изотопные системы, методы их изучения, хронология геологических процессов // Мат. конференции. М.: ИГЕМ РАН, 2012. С. 304–306.

Туркина О.М., Капитонов И.Н. Изотопный Lu-Hf состав циркона как индикатор источников расплава для палеопротерозойских коллизионных гранитоидов (Шарыжалгайский выступ, Сибирской кратон) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 2. С. 181–199.

Туркина О.М., Капитонов И.Н. Источники палеопротерозойских коллизионных гранитоидов (Шарыжалгайский выступ, юго-запад Сибирского кратона): от литосферной мантии до верхней коры // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 4. С. 489–513.

Туркина О.М., Ножкин А.Д. Океанические и рифтогенные метавулканические ассоциации зеленокаменных поясов северо-западной части Шарыжалгайского выступа, Прибайкалье // Петрология. 2008. Т.16. № 5. С. 501–526.

Туркина О.М., Бережная Н.Г., Ларионов А.Н. и др. Палеоархейский тоналит-трондьемитовый комплекс северо-западной части Шарыжалгайского выступа (юго-запад Сибирского кратона): результаты U-Pb и Sm-Nd исследования // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 1. С. 21–37.

Туркина О.М., Капитонов И.Н., Сергеев С.А. Изотопный состав Hf в цирконе из палеоархейских плагиогнейсов и плагиогранитоидов Шарыжалгайского выступа (юг Сибирского кратона): и его значение для оценки роста континентальной коры // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 3. С. 357–370.

Туркина О.М., Лепехина Е.Н., Бережная Н.Г., Капитонов И.Н. U-Pb возраст и изотопная Lu-Hf систематика детритовых цирконов из парагнейсов Булунского блока (Шарыжалгайский выступ фундамента Сибирской платформы) // Докл. АН. 2014. Т. 458. № 5. С. 582–589.

Щипанский А.А. Субдукционные и мантийно-плюмовые процессы в геодинамике формирования архейских зеленокаменных поясов. М.: ЛКИ, 2008. 543 с.

Arndt N.T., Albarede F., Nisbit E.G. Mafic and ultramafic magmatism // Greenstone Belts. Eds. M.J De Wit and L.D. Ashwaal. Oxword: Clarendon Press, 1997. P. 233–254.

Blake T.S., Buick R., Brown S.J.A., Barley M.E. Geochronology of a Late Archaean flood basalt province in the Pilbara Craton, Australia: Constraints on basin evolution, volcanic and sedimentary accumulation, and continental drift rates // Precambrian Res. 2004. V. 133. P. 143–173.

Condie K. Archean Greenstone Belts. Amsterdam: Elsevier, 1981. 434 p.

Condie K. Greenstones through time // Archean Crustal Evolution. Ed. K.C. Condie. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 85–120.

Condie K.C. A planet in transition: the onset of plate tectonics on Earth between 3 and 2 Ga? // Geoscience Frontiers. 2018. V. 9. P. 51–60.

Cook Y.A., Sanislav I.V., Hammerli J. et al. A primitive mantle source for the Neoarchean mafic rocks from the Tanzania Craton // Geoscience Frontiers. 2016. V. 7. P. 911–926.

De Wit, M.J., Furnes H., Robins B. Geology and tectonostratigraphy of the Onerwacht Suite, Barberton Greenstone Belt, South Africa // Precambrian Res. 2011. V. 186. P. 1–27.

Donskaya T.V. Assembly of the Siberian Craton: Constraints from Paleoproterozoic granitoids // Precambrian Res. 2020 (in press).

Doroshkevich A.G., Prokopyev I.R., Izokh A.E. et al. Isotopic and trace element geochemistry of the Seligdar magnesiocarbonatites (South Yakutia, Russia): Insights regarding the mantle evolution beneath the Aldan-Stanovoy shield // J. Asian Earth Sci. 2018. V. 154. P. 354–368.

Farmer G.L. Continental Basaltic Rocks // Treasure of Geochemistry. Eds. K.K. Turekian, H.D. Holland. Oxsford: Elsevier Ltd, 2003.V. 3. P. 85–121.

Furnes H., Dilek Y., De Wit M.J. Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types // Gondwana Res. 2015. V. 27. P. 649–685.

Herzberg C., Condie K., Korenaga J. Thermal history of the Earth and its petrological expression // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 292. P. 79–88.

Green M.G., Sylvester P.J., Buick R. Growth and recycling of early Archaean continental crust: Geochemical evidence from the Coonterunah and Warrawoona Groups, Pilbara Craton, Australia // Tectonophysics. 2000. V. 322. P. 69–88.

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

Humphris S.E. The mobility of the rare earth elements in the crust // Rare Earth Element Geochemistry. Ed. P. Henderson. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 317–342.

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm-Nd evolution of chondrites and achondrites // Earth Planet. Sci. Lett. 1984. V. 67. P. 137–150.

Jenner F.E., Bennet V.C., Nutman A.P. et al. Evidence for subduction at 3.8 Ga: Geochemistry of arc-like metabasalts from the southern edge of the Isua Supracrustal Belt // Chemical Geol. 2009. V. 261. P. 83–98.

Ludden J., Gelinas L. Archaean metavolcanics from the Rouyn-Noranda district, Abitiby greenstone belt, Quebec. 2. Mobility of trace elements and petrogenetic constraints // Canadian J. Earth Sci. 1982. V. 19. P. 2276–2287.

Komiya T., Maruyama S., Hirata T. et al. Geochemistry of the oldest MORB and OIB in the Isua Supracrustal Belt, southern West Greenland: Implications for the composition and temperature of early Archean upper mantle // The Island Arc. 2004. V. 13. P. 47–72.

Pfänder A., Jochum K.P., Kozakov I. et al. Coupled evolution of back-arc and arc-like mafic crust in the late-Neoproterozoic Agadagh Tes-Chem ophiolite, Central Asia: Evidence from trace element and Sr-Nd isotope data // Contrib. Mineral. Petrol. 2002. V. 143. P. 154–174.

Polat A., Kerrich R., Wyman D.A. Geochemical diversity in oceanic komatiites and basalts from the late Archean Wawa greenstone belts, Superior Province, Canada: Trace element and Nd isotope evidence for a heterogeneous mantle // Precambrian Res. 1999. V. 94. P. 139–173.

Sappin A.-A., Guilmerre C., Goutier J., Beaudon G. Geochemistry of Mesoarchean felsic to ultramafic volcanic rocks of the Lac Guyer area, La Grande Subprovince (Canada): Evidence for plume-related magmatism in a rift setting // Precambrian Res. 2018. V. 316. P. 83–102.

Sizova E., Gerya T., Stüwe K., Brown M. Generation of felsic crust in the Archean: A geodynamic modelling perspective // Precambrian Res. 2015. V. 271. P. 198–224.

Thurston P.C. Igneous rock associations 19. Greenstone belts and granite-greenstone terranes: Constraints on the nature of the Archean World // Geoscience Canada. 2015. V. 42. P. 437–484.

Turkina O.M., Sukhorukov V.P., Sergeev S.A. Mesoarchean bimodal volcanic rocks of the Onot greenstone belt, southwestern Siberian craton: Implications for magmatism in an extension/rift setting // Precambrian Res. 2020. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105731

White W.M. Geochemistry. Chapter 7. Trace elements. 2009. URL: http://faculty.washington.edu/

Metabasites of Greenstone Belt of Bulun Block (South-Western Siberian Craton) as Indicators of Compositional and Isotopic Features of Archaean Mantle

O. M. Turkina[1, 2], A. E. Izokh[1, 2], and A. D. Nozhkin[1]

[1]*Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*
[2]*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

The paper summarizes major and trace element data and the Sm-Nd isotopic composition of metabasites of the Urik greenstone belt (Sharyzhalgai uplift, southwestern Siberian craton). The Archean metabasites (amphibolites and garnet amphibolites) of the supracrustal complex and sublayer bodies represent four geochemical types. The first type includes low-Ti amphibolites of the Urik area, their characteristic features are a clear depletion of light REE ($(La/Sm)_n$ = 0.8–1.1), the absence of an Nb minimum, and positive $\varepsilon_{Nd}(T)$ values (up to +4.1). The second type correspond to moderate titanium amphibolites of the Urik area. They differ from rocks of the first type in higher $(La/Sm)_n$ (1.0–1.5), Th, Zr, Nb, Y and lower $\varepsilon_{Nd}(T)$ values (+0.4...–1.6), but, like low-Ti amphibolites, they do not show Nb depletion. The third type includes amphibolites of the Tagna area, which are characterized by increasing in the concentrations of TiO_2, light REE, Th, Zr, and Nb with a decrease in Mg# and have $\varepsilon_{Nd}(T)$ values from +1.3 to –0.5. They are characterized by increased $(La/Sm)_n$ (1.1–2.3) and concentrations of Zr, Nb and the presence of a clear Nb minimum. The fourth type includes all high-Ti amphibolites of sublayer bodies which are enriched in light REE ($(La/Sm)_n$ = 1.9–3.4), Th, Zr, Nb, have an increased $(Gd/Yb)_n$ (1.4–2.0), a sharp Nb depletion and negative $\varepsilon_{Nd}(T)$ values. The results of geochemical modeling and the characteristic features of the trace element and isotopic composition indicate the formation of low- and moderate-titanium metabasalts of the Urik area from weakly depleted and close to primitive mantle sources, respectively. Their basaltic protoliths correspond to the rocks of the oceanic crust. The metabasalts of the Tagna area were formed from a weakly depleted and hydrated mantle source contaminated with crustal material. The enrichment of the source with incompatible elements could be associated with sediment subduction immediately before basalt formation. Metabasites of the fourth type originated from an long-lived enriched source such as subcontinental lithospheric mantle. Intraplate continental basalts are likely modern analogues of these rocks. None of the three dominant types of metabasites of the Urik GB have derived from sharply depleted or enriched mantle sources, that indicates a weak differentiation of the mantle towards the Meso- and Neoarchean boundary (~2.8 Ga). From the turn of ~2.8 Ga, the formation of a lithospheric mantle with suprasubduction characteristics (hydrated mantle) is recorded. Different compositional and isotopic characteristics of the metabasalts of the Urik GB suggest that the Bulun block form by accretionary processes that led to the tectonic assemblage of fragments of the oceanic crust, an oceanic island arc, and an older continental crust composed by the TTG complex at 1.86–1.82 Ga.

Keywords: archean, metabasalts, mantle sources

ПЕТРОЛОГИЯ, 2021, том 29, № 4, с. 388–410

УДК 552.11+553.061+550.42

ВОЗРАСТ, ИЗОТОПНЫЕ ОСОБЕННОСТИИ И ФОРМАЦИОННЫЙ ТИП ПОРОД И РУД АЛЛАРЕЧЕНСКОГО СУЛЬФИДНОГО Cu-Ni МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО ЩИТА

© 2021 г. А. Б. Вревский[a], *, С. И. Турченко[a]

[a] Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: avrevsky@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2020 г.
После доработки 21.12.2020 г.
Принята к публикации 28.01.2021 г.

Для Кольско-Норвежской области Фенноскандинавского щита установлен неоархейский возраст 2718 ± 7 млн лет крупного медно-никелевого Аллареченского месторождения, связанного с метаморфизованными и глубоко эродированными вулкано-плутоническими комплексами – возрастными и формационными аналогами зеленокаменных поясов неоархея. Близость состава гипербазитов Аллареченского рудного района и вмещающих метавулканитов аннамской свиты с составом одновозрастных метавулканитов коматиит-толеитовой серии зеленокаменного пояса Ура-губа–Колмозеро-Воронья позволила считать их членами коматиит-толеитовой вулкано-плутонической серии, первичные высокожелезистые коматиитовые расплавы которой являлись продуктом частичного равновесного плавления при повышенных *P-T* параметрах деплетированной ($\varepsilon_{Nd}(T) = +7.0 \pm 0.4$) верхней мантии. Особенности петрографического и геохимического состава свидетельствуют, что рудные перидотиты являются кумулятивными производными малоглубинного (*P* ~ 4 кбар) фракционирования *Ol* + *Opx* ± *Pl, Mag* минеральных фаз в магматической камере первичного высокожелезистого коматиитового расплава с температурой ликвидуса не менее 1200°C. Геохимия редких и редкоземельных элементов и изотопный состав Nd, а также гомогенная морфология и изотопный состав акцессорного магматического циркона в гипербазитах свидетельствуют об отсутствии существенного участия в их петрогенезисе процессов контаминации мезоархейскими ТТГ-комплексами. Напротив, данные Re-Os систематики и изотопного состава серы для сульфидных руд свидетельствуют о присутствии не только мантийной компоненты при эволюции сульфидного расплава, но и, возможно, коровой составляющей. Эти данные указывают на независимую эволюцию силикатного и сульфидного расплавов, разделение которых в исходной выплавке из деплетированной мантии произошло в подкоровых условиях. Полученные данные позволяют полагать, что в пределах Кольско-Норвежской области (в современных ее очертаниях) Фенноскандинавского щита в интервале времени 2.75–1.9 млрд лет, в масштабах геодинамических процессов плюм-литосферного взаимодействия, практически в одной точке существовала мантийная аномалия в отношении Ni, Cu и ЭПГ. Минерагеническая продуктивность этой аномалии служила источником рудного вещества для трех раннедокембрийских эпох медно-никелевого рудообразования и формирования неоархейских (~2750 млн лет) месторождений Аллареченского рудного поля, палеопротерозойских (~2500 млн лет) месторождений (Мончегорское и Панско-Федоровское) и месторождений Печенгской группы (~1900 млн лет).

Ключевые слова: Фенноскандинавский щит, Аллареченское Cu-Ni месторождение, неоархейские зеленокаменные пояса, U-Th-Pb возраст циркона, Sm-Nd и Re-Os изотопная систематика, изотопный состав серы сульфидов, геохимия и петрология коматиит-толеитовой вулкано-плутонической ассоциации

DOI: 10.31857/S0869590321040087

ВВЕДЕНИЕ

В обширной литературе, посвященной сульфидным медно-никелевым месторождениям, существует несколько классификаций, основанных на их тектонической позиции и возрасте, морфологии рудных залежей, составе руд и масштабе оруденения, связи с определенным типом магматизма и т.д. (Чернышов и др., 1991; Налдретт, 2003; Лихачев, 2006; Петров и др., 2013; Konnunaho et al., 2013; Makkonen et al., 2017; Заскинд, Конкина, 2019).

В пределах Карело-Кольского региона Фенноскандинавского щита выделение перспективных районов на медно-никелевое оруденение многие

годы проводилось с применением различных теоретических и методических подходов, однако, в общем случае, рудоносность оценивалась по критериям подобия тем или иным заведомо рудоносным формациям или структурам других докембрийских регионов мира. Для Фенноскандинавского щита наибольшее экономическое значение имеют месторождения, ассоциирующие с палеопротерозойскими интрузивными комплексами, которые подразделяются на три типа: аллареченский (оливинит-гарцбургитовая формация), печенгский (верлит-габбровая формация) и мончегорский (перидотит-пироксенит-норитовая формация) (Игревская, 2009). Синвулканические месторождения вулкано-плутонических комплексов коматиитовой серии архейских зеленокаменных поясов (ЗКП) (т. н. Западно-Австралийский формационный тип), с которыми связано около 10% мировых запасов никеля (Groves, Hudson, 1981; Naldrett, 2004), на Фенноскандинавском щите известны только в ранге рудопроявлений в Карелии (Сумозерско-Кенозерский и Хаутаваарский ЗКП) (Иващенко, Голубев, 2011) и небольших месторождений в Финляндии (ЗКП Кухмо-Суомуссалми-Типасярви) (Konnunaho et al., 2913; Konnunaho, 2016; Makkonen et al., 2017).

Существует большое количество классификаций сульфидных медно-никелевых месторождений и предложенных на их основе разнообразных поисковых признаков и критериев. Однако в последние десятилетия не было открыто каких-либо значимых медно-никелевых месторождений, связанных с раннедокембрийскими комплексами. Более того, для целого ряда месторождений Кольско-Норвежской провинции Фенноскандинавского щита возраст, генетическая принадлежность и геодинамическая позиция остаются предметом дискуссий. В полной мере это относится и к месторождениям Аллареченского рудного района (месторождения Аллареченское и Восток), открытым еще в середине прошлого века и полностью отработанным к началу нынешнего. Некоторые исследователи дают положительную оценку перспективности на Cu-Ni оруденение Аллареченского района на основе обобщения всех имеющихся геологоразведочных и научно-исследовательских данных (Войтеховский и др., 2008), другие – полностью исключают этот район из сырьевой базы никеля России при металлогеническом анализе (Петров и др., 2013).

За годы интенсивных геолого-разведочных, поисковых и научно-исследовательских работ Аллареченского месторождения внимание исследователей было сосредоточено на расшифровке тектонического строения рудных районов, на изучении состава и морфологии рудных залежей (Горбунов и др., 1981; Медно-никелевые ..., 1985), на метаморфических и метасоматических преобразованиях пород (Зак, 1980; Турченко, 1978). В то же время проблемы возраста пород и руд, геологических и генетических взаимоотношений гипербазитов с вмещающими вулканогенно-осадочными толщами, по существу, оставались без должного внимания исследователей, что определяет несоответствие между относительной ясностью геологического строения рудных тел, минерального состава месторождений и числом гипотез их генезиса, каждая из которых не может претендовать на универсальность.

Настоящая работа направлена на заполнение этих пробелов и посвящена определению с использованием современных изотопных (U-Th-Pb, Sm-Nd, Re-Os, $\delta^{34}S$) методов возраста и генезиса пород и руд Аллареченского месторождения. В связи с выработкой месторождения, полученные результаты естественно имеют ограниченное значение в качестве региональных поисковых признаков и прогнозных критериев, но являются принципиальной основой для переоценки металлогенической эволюции Фенноскандинавского щита в раннем докембрии.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Содержания породообразующих оксидов в породах определены методом РФА по стандартной методике, концентрации редких (Cr, Co, Ni, Rd, Sr, Y, Zr, Nb) и редкоземельных элементов (РЗЭ) – методом ICP-MS в Центральной аналитической лаборатории ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург). Масс-спектроскопические измерения проводились трижды с использованием Rb, Re и In в качестве внутренних стандартов. Ошибка определения элементов Th, U, Lu, Yb, Er и Dy методом ICP-MS оценивается в 10–15%, для остальных редких элементов, Ti, Zr, Sr, Y не более 5%.

Sm-Nd изотопно-геохимические исследования выполнены в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (г. Санкт-Петербург). Изотопные составы Sm и Nd измерялись на масс-спектрометре TRITON TI в статическом режиме. Измеренные отношения $^{143}Nd/^{144}Nd$ нормализованы к отношению $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$ и приведены к $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.511860$ в Nd стандарте La Jolla. Уровень холостого опыта за время исследований составил 0.03–0.2 нг для Sm, 0.1–0.5 нг для Nd. Точность определения концентраций Sm и Nd составила ±0.5%, изотопных отношений $^{147}Sm/^{144}Nd = \pm0.5\%$, $^{143}Nd/^{144}Nd = \pm0.005\%$ (2σ).

При расчете величин $\varepsilon_{Nd}(T)$ и модельных возрастов $T_{Nd}(DM)$ использованы современные значения однородного хондритового резервуара (CHUR) по (Jacobsen, Wasserburg, 1984) ($^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512638$, $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1967$) и DM по (Goldstein, Jacobsen, 1988) ($^{143}Nd/^{144}Nd = 0.513151$, $^{147}Sm/^{144}Nd = 0.2137$.

Акцессорные цирконы выделены в минералогической лаборатории Института геологии и геохронологии докембрия РАН (г. Санкт-Петербург) по стандартной методике с использованием тяжелых жидкостей.

U-Th-Pb датирование цирконов осуществлялось на ионном микрозонде SHRIMP-II в Центре изотопных исследований (ЦИИ) ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург). Измерения U-Pb отношений проводились по стандартной методике (Williams, 1998). Интенсивность первичного пучка ионов кислорода составляла 4 нА, а диаметр пятна (кратера) – 18 мкм. Обработка полученных данных производилась с использованием программы SQUID (Ludwig, 2000). U-Pb отношения нормализовались на значение 0.0668, приписанное стандартному циркону TEMORA (Black et al., 2003). Погрешности единичных анализов приведены на уровне 1σ, а погрешности возрастов – на уровне 2σ.

Изотопный состав осмия измерялся на твердофазном мультиколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения Triton (Thermo) (ЦИИ ВСЕГЕИ) в отрицательно заряженных ионах в статическом режиме или в динамическом режиме на ионном счетчике. Для стандартизации условий измерений во время аналитической сессии производилось измерение стандарта LO sST с изотопным отношением $^{187}Os/^{188}Os = 0.106913 \pm 0.000022$. Выделенная фракция осмия в форме бромидов наносилась на Pt ленту испарителя совместно с 0.2 мкл эмиттера $Ba(OH)_2 + NaOH$. Для повышения эффективности ионизации использовались установка напуска кислорода ($P = 2 \times 10^{-7}$ бар) в камеру масс-спектрометра при вакууме 7×10^{-8} бар и охлаждение жидким азотом. Температура накала платиновой ленты в ходе измерения составляла 730–750°C. Измерялись ионные токи оксидов $^{185}ReO_3$, $^{186}OsO_3$, $^{187}OsO_3$, $^{188}OsO_3$, $^{190}OsO_3$, $^{192}OsO_3$. Общие химические бланки на холостой опыт составили: Re – 70 пг, Os – 1 пг. Данные по стандарту UB-N (серпентинит): Re 0.2218 ± 0.0064 нг/г, Os 3.65 ± 0.12 нг/г, $^{187}Re/^{188}Os$ 0.292 ± 0.014, $^{187}Os/^{188}Os$ 0.127176 ± 0.000091 хорошо согласуются с литературными данными.

Изотопный состав серы в сульфидах определялся на масс-спектрометрическом комплексе (ЦИИ ВСЕГЕИ), состоящем из элементного анализатора Flash EA 1112 (ThermoQuest, Италия), изотопного масс-спектрометра DELTA Plus XL (ThermoFinnigan, Германия, Бремен) и газового коммуникатора ConFlo III (ThermoFinnigan, Германия, Бремен), который служит для совместной работы газовых изотопных масс-спектрометров с элементным анализатором (EA). Навески истертого образца массой ~0.1–0.6 мг помещались в тигли из оловянной фольги и при следующих параметрах элементного анализатора: температура реактора – 1000°C, температура хроматографической колонки – 110°C, поток гелия в канале образца – 85 см^3/мин, поток гелия в канале сравнения – 50 см^3/мин, поток кислорода – 110 см^3/мин, время напуска кислорода – 16 с, время задержки сброса образца – 20 с. Хроматографически выделенный и высушенный при помощи перхлората магния SO_2 образец поступал в газовый коммуникатор ConFlo III, в котором происходит разбавление пробы вспомогательным потоком гелия, ввод ее в ионный источник масс-спектрометра и подача в него газа-стандарта. Регистрацию аналитических сигналов и получение результатов измерений выполняли при помощи специальной компьютерной программы ISODAT NT v. 2.5 SP 2.34. Количественные данные об изотопном составе анализируемых проб получены с использованием стандартного образца NBS123 ($\delta^{13}S = +17.1‰$ vs CDT, МАГАТЭ, Австрия, Вена) для сульфидов.

Химический состав силикатных и рудных минералов и микровключений в них минеральных фаз изучался в режиме композиционного контраста на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) в ИГГД РАН. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока 1.5 нА, ZAF-метод коррекции матричных эффектов. Микрофотографии выполнены в режимах композиционного контраста (BEC) и вторичных электронов (SEI). Использованы следующие стандартные образцы: оливин (Si, Mg, Fe), керсутит (Al), диопсид (Ca), жадеит (Na), ортоклаз (K), спессартин (Mn), двуокись титана (Ti).

Содержания редкоземельных (РЗЭ) и редких элементов (Li, P, Ca, Ti, Sr, Y, Nb, Ba, Hf, Th и U) в цирконе определялись на микрозонде Cameca IMS-4f в Институте микроэлектроники и информатики РАН (г. Ярославль) по стандартной методике (Федотова и др., 2008) в тех же точках, в которых была изучена U-Th-Pb изотопная система. Диаметр анализируемого участка не превышал 15–20 мкм, относительная ошибка определения концентраций для большинства элементов не превышала 10–15%, порог обнаружения в среднем составлял 10 мг/т. Содержание РЗЭ нормировалось на состав примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995).

При анализе особенностей химического состава, кроме оригинальных анализов петрогенных оксидов, редких и редкоземельных элементов представительных образцов основных типов пород Аллареченского рудного района, также были использованы опубликованные данные (Зак, 1980; Болотов и др., 1981).

Несмотря на высокую степень вторичных метаморфических изменений пород, в работе при таксономической идентификации пород используется кайнотипная терминология, так как осо-

бенности химического состава пород и сохранность в ряде случаев первичных минералов и текстур позволяют достаточно определенно устанавливать первичную природу вулкано-плутонических комплексов.

Символы минералов приведены по (Whitney, Evans, 2010).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА И ЕГО ИЗУЧЕННОСТЬ

Аллареченский рудный район расположен в северо-западной части Кольского блока Кольско-Норвежской области Фенноскандинавского щита (рис. 1). Месторождения приурочены к области развития высокометаморфизованных вулканогенно-осадочных образований Каскамско-Аннамской структуры (Вревский, 1991, 2005), слагающих узкие синклинали и моноклинали вокруг куполовидных блоков гранито-гнейсов (Копосовский, Аллареченский, Аннамский и др.) (рис. 2). Супракрустальные образования достаточно условно подразделяются на две свиты. Нижняя, копосовская свита, сложена различными парагнейсами и сланцами неустановленной мощности. Вышележащая аллареченская (или аннамская) свита состоит из полевошпатовых амфиболитов, амфиболовых, биотит-амфиболовых и биотитовых сланцев, иногда несущих текстурные признаки вулканитов, которые по составу отвечают толеитам, андезибазальтам и андезитам с прослоями туфов. Среди биотитовых и биотит-амфиболовых сланцев установлены пачки переслаивания марганцовистых (гранат-куммингтонитовые сланцы), сульфидно-углеродистых пород и железистых кварцитов (Болотов и др., 1981). К пачкам полевошпатовых амфиболитов приурочены пластовые и линзовидные тела (всего более 400) гипербазитов, которые совместно с амфиболитами рассланцованы и деформированы (Зак и др., 1972).

С гипербазитами (перидотиты и пироксениты), традиционно относящимися к интрузивным образованиям, связаны два медно-никелевых месторождения – Аллареченское и Восток – и несколько рудопроявлений (Акким, Аннама, Хихна). В ряде случаев размещение никеленосных тел гипербазитов имеет литолого-стратиграфический контроль, выраженный в переслаивании пачек ультраосновных пород с полевошпатовыми амфиболитами, амфиболовыми и биотитовыми сланцами аннамской свиты, иногда с постепенными переходами между ними (Медно-никелевые ..., 1985, 1999; Виноградов и др., 1991), что позволило предположить (Вревский, 1991) связь медно-никелевых месторождений этого района с высокометаморфизованными и глубоко эродированными аналогами коматиит-толеитовых вулкано-плутонических комплексов, типичных для многих архейских зеленокаменных поясов мира (Groves, Hudson, 1981), в том числе Фенноскандинавского щита на территории Восточной Финляндии (Moilanen et al., 2019; Makkonen et al., 2017; Konnunaho, 2016).

В связи с отсутствием до настоящего времени надежных изотопных данных возраст Аллареченских рудоносных гипербазитов трактуется поразному – от неоархейского до палеопротерозойского. Неоднозначность положения сложнодислоцированных и полиметаморфических комплексов Каскамско-Аннамской структуры в целом по шкале геологического времени определяет широкий диапазон гипотез их тектонической природы, среди которых одной из наиболее популярных является представление о гипербазитах как вскрытых эрозией подводящих каналов для рудоносной пикрит-габбро-верлитовой вулкано-плутонической ассоциации Печенги (Смолькин и др., 2018; Медно-никелевые ..., 1999).

Такая же неоднозначность существует и при определении возраста и, соответственно, генетической природы сульфидного медно-никелевого оруденения – от признания его ликвационно-магматического генезиса в ребольское (т.е. неоархейское) время (Горбунов и др., 1981) до представлений о преимущественно эпигенетической природе руд, связанной с переотложением первичных бедных магматических вкрапленных руд при наложенных процессах свекофеннского (2.0–1.9 млрд лет) регионального метаморфизма (Козлов, 1973) и/или с метасоматическими процессами, в том числе сульфуризацией (Зак, 1980; Турченко, 1978, 1981). Не существует также четких критериев разделения рудных процессов, связанных с позднемагматическими стадиями эволюции рудно-силикатных систем и эпигенетического метаморфогенного рудообразования и рудного метасоматоза.

В литературе, посвященной Аллареченскому медно-никелевому месторождению, большинство исследователей выделяют три основных морфогенетических типа руд в гипербазитах (Зак и др., 1972; Медно-никелевые ..., 1999; Яковлев, 1969; Яковлев, Яковлева, 1973): сингенетические рассеяно-вкрапленные бедные руды с сидеронитовой структурой и содержанием Ni и Cu < 0.8%; эпигенетические прожилково-вкрапленные богатые (т. н. “серы”) руды с содержанием сульфидов >25% (Ni до 8% и Cu до 5%) и сульфидно-жильные богатые (массивные, сплошные или густовкрапленные) руды с содержанием Ni 13–28%, которые часто окружены ореолом богатых вкрапленных руд и в ряде случаев локализованных за пределами тел гипербазитов.

Минеральный состав руд Аллареченского месторождения типичен для большинства медно-никелевых сульфидных месторождений мира. Выделяются пентландит-халькопирит-пирротиновые, пентландитовые, пентландит-халькопи-

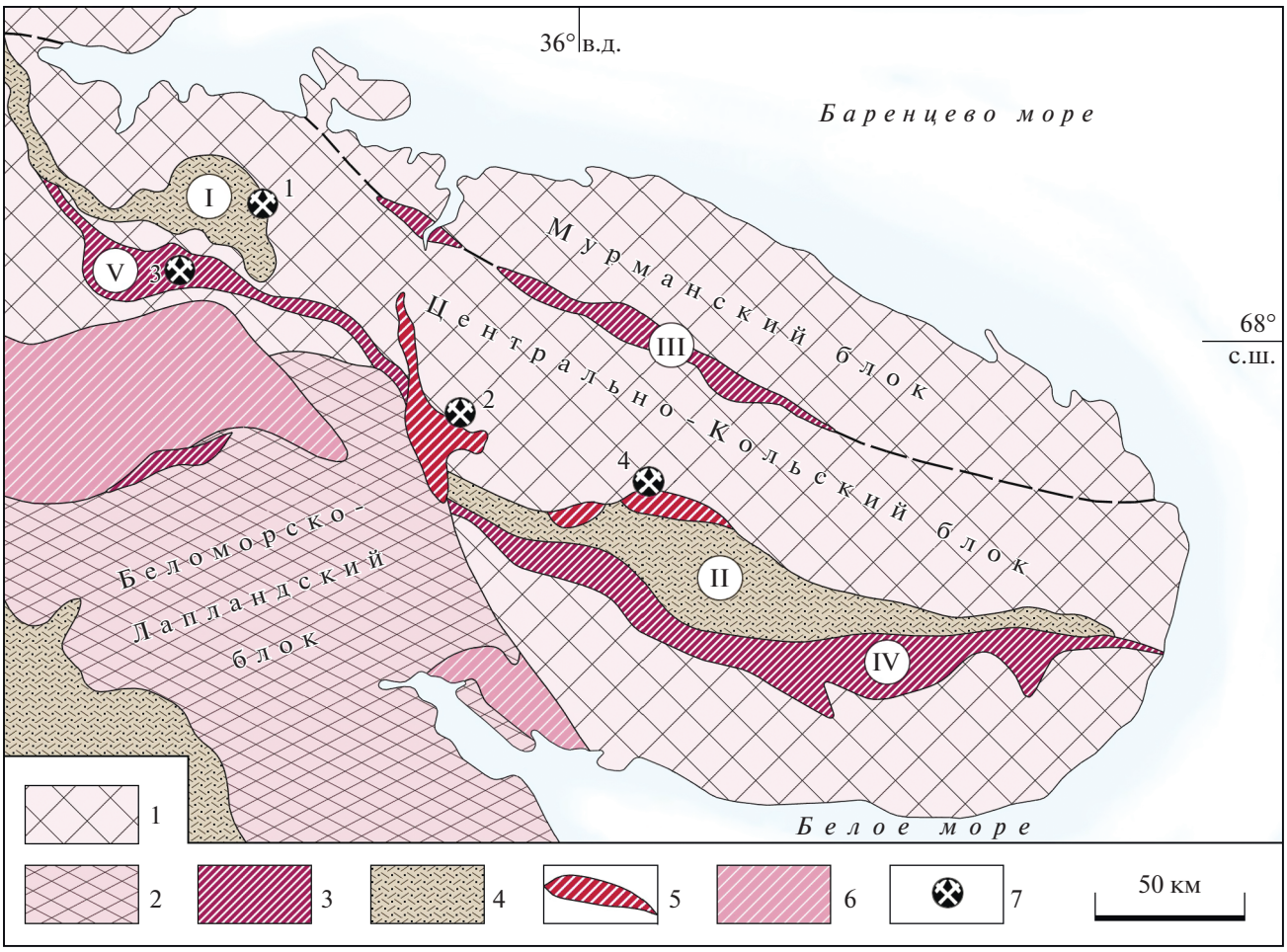

Рис. 1 Схематическая карта раннедокембрийских структурно-вещественных комплексов Кольско-Норвежской провинции Фенноскандинавского щита.
1 – Мурманский и Центрально-Кольский блоки с корой преимущественно архейского возраста, 2 – Беломорско-Лапландский блок с корой архейского и палеопротерозойского возраста, 3 – неоархейские зеленокаменные пояса (III – Ура-губа–Колмозеро-Воронья, IV – Терский, V – Аллареченский); 4 – вулканогенно-осадочные комплексы (2.4–1.85 млрд лет) Печенгской (I) и Имандра-Варзугской (II) интракратонных рифтогенных структур, 5 – расслоенные интрузии (~2.5 млрд лет), 6 – палеопротерозойский Лапландско-Колвицкий гранулитовый комплекс, 7 – Cu-Ni месторождения (1 – Печенгское, 2 – Мончегорское, 3 – Аллареченское, 4 – Панско-Федоровское).

ритовые, халькопиритовые и миллерит-борнит-халькопиритовые разновидности.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕТРОГРАФИЧЕСКОГО И ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аллареченское месторождение приурочено к небольшому (рис. 2) вытянутому в субмеридиональном направлении и крутопадающему на запад пластоподобному телу гарцбургитов варьирующей мощности от 10 до 200 м. В краевых частях тел гипербазиты интенсивно серпентинизированы и амфиболитизированы, а в центральных частях породы представлены слабо измененными гарцбургитами с реликтами оливина и ортопироксена среди основной массы, сложенной роговой обманкой.

Гипербазиты Аллареченского месторождения практически повсеместно содержат неравномерную вкрапленность сульфидов. Состав руд представлен халькопирит-пентландит-пирротином-борнитом и вторичными магнетитом, пиритом, борнитом, валлеритом и маккинавитом (Gorelov, Turchenko, 1997). Интенсивно оруденелые гипербазиты, густовкрапленные и богатые сплошные жильные сульфидные руды сосредоточены в западной и северной частях рудного тела, где они образуют придонную залежь богатых сульфидных руд мощностью более 5 м. В среднем соотношение Ni/Cu/Co в рудах составляет 80/30/1. По содержанию Ni (до 28% в сплошных рудах и до 13% – в густовкрапленных) руды Аллареченского место-

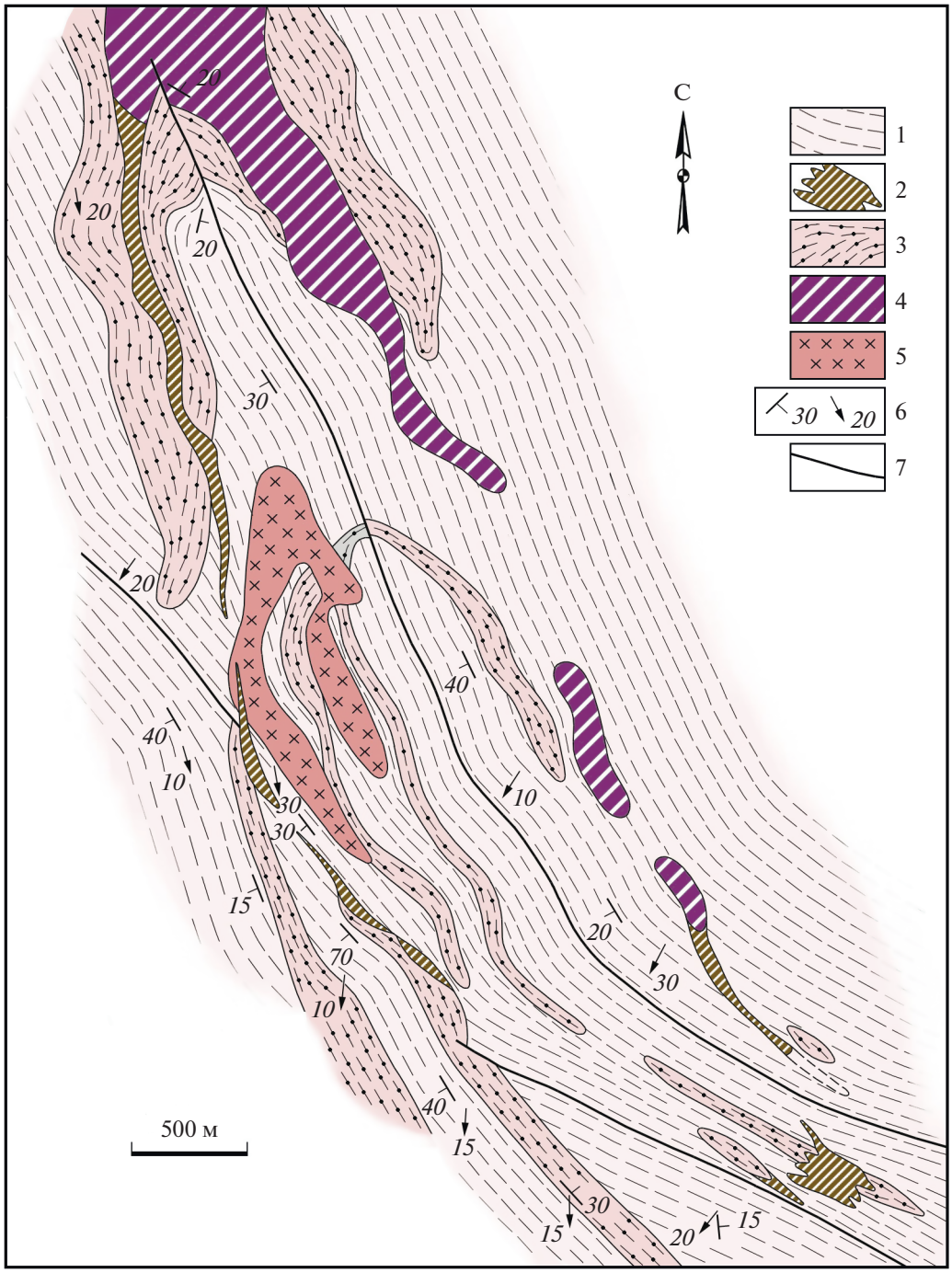

Рис. 2. Схематическая геологическая карта Аллареченского месторождения (Зак, 1980, с изменениями).
1 – биотитовые гнейсы мигматизированные, 2 – жильные и вкрапленные сульфидные руды, 3 – полевошпатовые амфиболиты аннамской свиты, 4 – рудные гипербазиты, 5 – плагиомикроклиновый гранит, 6 – линейность и полосчатость, 7 – разломы.

рождения значительно превосходят руду Печенгских месторождений (3–12% Ni) и не имеют аналогов в раннем докембрии Фенноскандинавского щита (Медно-никелевые ..., 1985). В то же время такие высокие содержания Ni (10–23%) являются характерной особенностью месторождений, связанных с коматиитами архейских зеленокаменных поясов Агнью и Камбалды (Западная Австралия) и Алексо (Онтарио, Канада) (Gole et al., 1989; Налдретт, 2003).

В работе для минералогических и изотопно-геохимических исследований были использова-

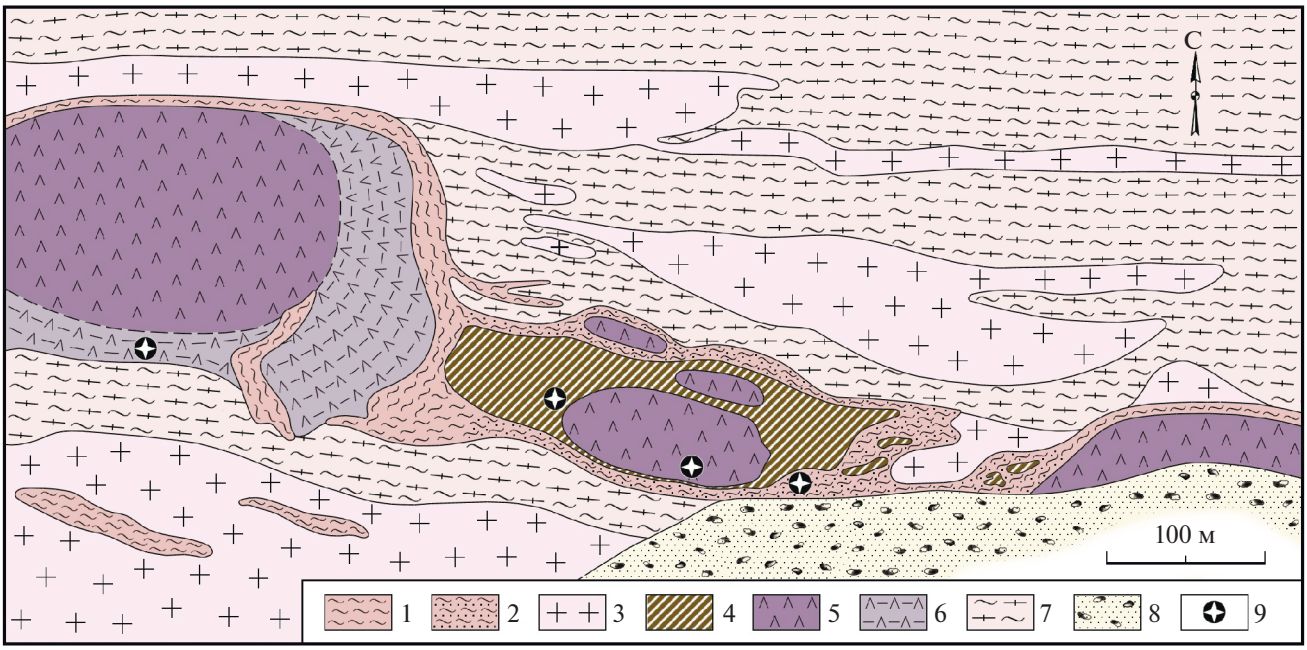

Рис. 3. Геологическая схема строения стенки карьера Аллареченского месторождения (Турченко, 1978).
1 – биотитовые и гранат-биотитовые сланцы, 2 – то же с сульфидами, 3 – плагио-микроклиновые граниты, 4 – богатые медно-никелевые руды, 5 – массивные амфиболизированные гипербазиты, 6 – амфиболизированные оливиновые пироксениты и биотитизированные гипербазиты, 7 – биотитовые и биотит-гранатовые гнейсы, 8 – породы отвалов, 9 – точки опробования.

ны следующие представительные образцы рудных гипербазитов из Аллареченского карьера и вмещающих пород аннамской свиты (рис. 3).

Гарцбургит (обр. alla 19-1, alla 18) с бедной сингенетической пирротин-пентландитовой вкрапленностью. Минеральный состав: оливин Fo_{72} (50–60%) образует крупные до 5 мм частично серпентинизированные изометричные зерна и более мелкие (0.5–0.7 мм) пойкилитовые включения в ортопироксене (20–30%), который образует интерстиционные выделения среди зерен оливина. Пойкилитовые структуры и приуроченность пироксена к межзерновым пространствам свидетельствуют о более ранней кристаллизации оливина. Вторичные минералы представлены серпентином, актинолитом, хлоритом. Выделения пирротина, пентландита, редко халькопирита, между зернами силикатов образуют сидеронитовую структуру вкрапленных руд, а также формируют округлые сульфидные шлиры. В ряде случаев сидеронитовое вкрапленное оруденение постепенно переходит в богатые прожилково-вкрапленные пентландит-халькопирит-пирротиновые руды (обр. alla 19-2), а также в сплошные халькопиритовые руды (обр. alla 19-3), состоящие на 90% из халькопирита с примесью (5–10%) пирита, пентландита и пирротина

Особенностью химического состава гипебазитов Аллареченского месторождения (табл. 1) являются низкое значение титанистости (TiO_2 = 0.32–0.46 мас. %) и CaO/Al_2O_3 отношение (~1), повышенная железистость (FeO^* = 14–15 мас. %) и, соответственно, магнезиальность (Mg# = 0.83–0.81). Высокожелезистый состав гипербазитов связан с составом оливина с большой долей фаялитовой ($Fa_{24.2–28.3}$) составляющей (табл. 2). Эти характеристики минералогического и геохимического состава перидотитов Аллареченского месторождения позволяют отнести их к аналогам кумулятивных разновидностей “Al-деплетированных” и высокожелезистых ($Al_2O_3/TiO_2 < 20$, $CaO/Al_2O_3 \sim 1.1$, $(Gd/Yb)_N$ = 0.84–1.46, FeO^* = 10–15 мас. %, Mg# = = 0.83–0.81) коматиитов неоархейского зеленокаменного пояса Ура-губа–Колмозеро-Воронья (рис. 4), которые в свою очередь являются уникальными по этим параметрам среди коматиитов архейских зеленокаменных поясов не только Фенноскандинавского щита, но и других древних кратонов континентов (Вревский, 2018).

Часть гарцбургитов с пониженной кремнекислотностью (SiO_2 ~ 40 мас. %, рис. 4), вероятно, может быть связана с их кумулятивной природой при эволюции первичных рудно-силикатных расплавов – продуктов частичного плавления верхнемантийного субстрата или с процессами серпентинизации, амфиболизации и отальковання гипербазитов.

Таблица 1. Содержание петрогенных оксидов (мас. %) и редкоземельных элементов (мкг/г) в представительных образцах пород Аллареченского месторождения

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	40.15	40.12	47.68	48.62	46.32	52.62	51.42
TiO_2	0.46	0.32	0.14	0.26	0.78	0.85	0.53
Al_2O_3	4.24	2.89	4.89	3.82	9.19	12.35	10.54
Cr_2O_3	0.84	0.87	0.66	0.54	0.41	0.32	
FeO*	13.85	14.88	12.54	13.57	11.09	10.81	16.34
MnO	0.25	0.19	0.21	0.26	0.27	0.26	0.21
MgO	36.89	35.73	26.22	26.17	19.34	11.94	7.83
CaO	1.80	2.22	4.68	4.29	9.13	9.29	10.49
Na_2O	0.30	0.29	0.41	0.48	1.13	0.72	1.25
K_2O	0.39	0.16	0.58	0.32	0.24	0.10	0.21
P_2O_5	0.38	0.46	0.21			0.15	
NiO	2.56	1.23	1.02	1.34	1.11	0.58	0.63
П.п.п.	0.56	1.23	1.02	1.34	1.11	0.58	0.63
Сумма	100.11	99.36	99.24	99.65	99.01	99.67	99.45
Mg#	0.83	0.81	0.79	0.77	0.76	0.66	0.46
$Na_2O + K_2O$	0.42	0.77	0.96	1.12	0.99	0.75	1.00
CaO/Al_2O_3	9.22	9.03	34.93	14.67	11.74	14.49	19.89
Al_2O_3/TiO_2	9.22	9.03	34.93	14.67	11.74	14.49	19.89
Cr	2385	2185	2415	2276	2055	136	48
Co	83.9	85.3	75.3	74.3	85.7	38.4	58.4
Ni	1587	1407	1085	1048	831	454	105
Rb	–	12.9	–	–	14.8	20.8	19.4
Sr	–	10.1	–	–	152.0	2.1	8.4
Y	6.3	5.5	9.8	8.5	8.6	16.2	35.4
Zr	12.8	13.8	21.3	24.8	41.9	47.9	47.3
Nb	2.81	3.2	1.25	1.54	2.15	1.85	1.93
La	0.58	0.99		3.23	5.43	5.12	4.58
Ce	1.57	2.76		9.13	14.60	12.00	11.00
Pr	0.26	0.42		1.25	1.91	1.46	1.67
Nd	1.44	2.06		5.21	7.63	6.64	8.12
Sm	0.39	0.41		1.37	1.71	1.56	2.27
Eu	0.15	0.14		0.40	0.63	0.55	0.87
Gd	0.57	0.43		1.24	2.02	1.70	3.00
Tb	0.10	0.07		0.19	0.36	0.26	0.54
Dy	0.81	0.55		1.16	2.51	1.66	3.85
Ho	0.19	0.13		0.27	0.57	0.37	0.92
Er	0.52	0.37		0.83	1.52	1.01	2.81
Tm	0.08	0.06		0.12	0.22	0.15	0.44
Yb	0.52	0.41		0.76	1.39	0.94	2.54
Lu	0.07	0.06		0.10	0.21	0.18	0.41
$(\Sigma РЗЭ)_N$	2.92	2.95		7.82	13.07	10.46	16.73
$(La/Yb)_N$	0.77	1.64		2.88	2.65	3.70	1.22
$(Ce/Yb)_N$	0.80	1.77		6.30	2.76	3.35	1.14
$(Ce/Sm)_N$	0.97	1.62		2.81	2.06	1.86	1.17
$(Gd/Yb)_N$	0.89	0.84		1.31	1.18	1.46	0.95

Примечание. 1, 2 – гарцбургит (обр. alla 19-1 и alla 18); 3, 4 – амфиболизированный рудный оливиновый пироксенит (обр. alla 19-1/3а и alla 19-1/3); 5 – актинолитизированный пироксенит (обр. alla 19-1/2); 6 – мономинеральный амфиболит (коматиитовый базальт) (обр. alla 19-1/4); 7 – гранатсодержащий плагиоамфиболит (базальт аннамской свиты) (обр. alla 19-1/5); Mg# = MgO × 24.8/(MgO × 24.8 + FeO × 13.9); FeO* = FeO + (Fe_2O_3 × 0.9).

Таблица 2. Средние составы (мас. %) породообразующих минералов из оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3) и гарцбургита (обр. alla 18)

n	Минерал	Образец	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	Cl	Mg#
25	Гранат	alla 19-1/3	34.09		15.59		28.06	0.01	13.88	0.21			0.43		
4	Плагиоклаз	Там же	66.50		21.80		0.21		0.07	1.15	9.87	0.05			
11	Амфибол	Там же	52.75	0.04	7.01		12.87	0.08	16.88	9.41	0.63	0.14	0.03	0.18	
8	Хлорит	Там же	30.70		15.59		28.06	0.01	13.88	0.21			0.43		
8	Оливин	Там же	38.19			0.08	24.70	0.25	36.73				0.24		72.6
2	Оливин	alla 18	38.50				25.34	0.19	35.75				0.22		71.6

Таблица 3. Составы (мас. %) ортопироксенов оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3) и гарцбургита (обр. alla 18) и *P-T* параметры минеральных равновесий

Образец	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	T_1, °C	T_2, °C	*P*, кбар
alla 19-1/3	55.63	–	0.88	14.65	–	26.79	2.05	1386	1211	3.5
alla 19-1/3	55.09	0.08	0.81	14.45	0.06	27.56	1.96	1359	1202	3.9
alla 18	55.42	0.26	0.81	14.75	0.07	26.42	2.27	1445	1253	4.1
alla 18	54.69	0.42	0.79	14.65	0.02	27.5	1.92	1351	1196	3.8

Примечание. Геотермометры T_1 – (Mercier, 1980), T_2 – (Brey, Köhler, 1990); геобарометр (*P*) – (Mercier, 1980).

Гипербазиты характеризуются чрезвычайно низким общим уровнем содержания РЗЭ ($(\Sigma РЗЭ)_N \sim 2.9$) (табл. 1) и в целом нефракционированным характером распределения РЗЭ ($(Ce/Yb)_N \sim \sim 0.86 \pm 0.2$). Такие особенности распределения и низкая концентрация РЗЭ характерна для ранее выделенного (Вревский и др., 2003) первого геохимического типа коматиитов Полмос-Поросозерской, Урагубской, Палаламбинской, Совдозерской и Костамукшской неоархейских зеленокаменных структур Фенноскандинавского щита.

Амфиболизированный рудный оливиновый пироксенит (обр. alla 19-1/3, alla 19-1/3а и alla 19-1/2) из краевой части рудного тела в основании Аллареченского карьера. Минеральный состав: бронзит (20–25%), реликты серпентинизированного оливина Fo_{71} (40–70%), плагиоклаз (до 5%), магнетит (10–15%), гранат ($Alm_{52.9}$ $Prp_{46.6}$ $Grs_{0.5}$) (5–10%) (табл. 2); вторичные минералы: актинолит, серпентин, тальк, флогопит, клиноцоизит и хлорит. Наряду с мелкой рудной вкрапленностью, в породе появляются участки массивных богатых руд, состоящих из крупнозернистых агрегатов рудных минералов пентландита, халькопирита, пирротина и магнетита, вплоть до формирования богатых жильных рудных тел.

Пироксениты по сравнению с перидотитами менее железистые и магнезиальные (Mg# = = 0.77–0.79), имеют сходные значения отношений $CaO/Al_2O_3 \leq 1$ и $Al_2O_3/TiO_2 < 20$ и по составу петрогенных оксидов могут быть отнесены к коматиитовой серии. Нормированное распределение РЗЭ в оливиновых пироксенитах характеризуется умеренно-фракционированным распределением ЛРЗЭ ($(Ce/Sm)_N = 1.9–2.8$), слабофракционированным распределением ТРЗЭ ($(Gd/Yb)_N = 1.2–1.8$) и невысоким общем уровнем содержания РЗЭ ($(\Sigma РЗЭ)_N = 8–13$) (табл. 1, рис. 5).

Использование составов ортопироксена из гарцбургита и оливинового пироксенита для оценки *P-T* условий их кристаллизации с использованием геотермобарометров (Brey, Köhler, 1990; Mercier, 1980) позволило установить температуру ликвидуса расплава не менее 1200°C (1211–1445°C) при давлении в интервале 3.5–4.1 кбар (табл. 3). Полученные оценки температуры кристаллизации гипербазитов значительно выше расчетных температур ликвидуса (900–1059°C) ортопироксенитов и норитов Мончетундровского массива (Чащин и др., 2020) и близки к температурам ликвидуса коматиитов 1500–1600°C (Green, 2015; Sobolev et al., 2016).

Полевошпатовые амфиболиты (обр. alla 19-1/2, -1/4, -1/5) аннамской свиты из северной части карьера (вне рис. 3), окружающие тело рудоносного гипербазита, по составу варьируют от анхимономинеральных (95–80% *Hbl* + 5–10% *Cpx* ± *Pl, Bt*) до плагиоамфиболитов (30–40% *Pl* № 35–40) иногда с гранатом и пироксеном. Вблизи с телами перидотитов в амфиболитах развивается бедное мелковкрапленное пиритовое и халькопиритовое оруденение.

По составу амфиболиты варьируют от коматиита с MgO = 19.34 мас. % (обр. alla 19-1/2) и коматиитового базальта (обр. alla 19-1/4 с MgO = 11.94 мас. %) до толеитового базальта (обр. alla19-1/5) (табл. 1).

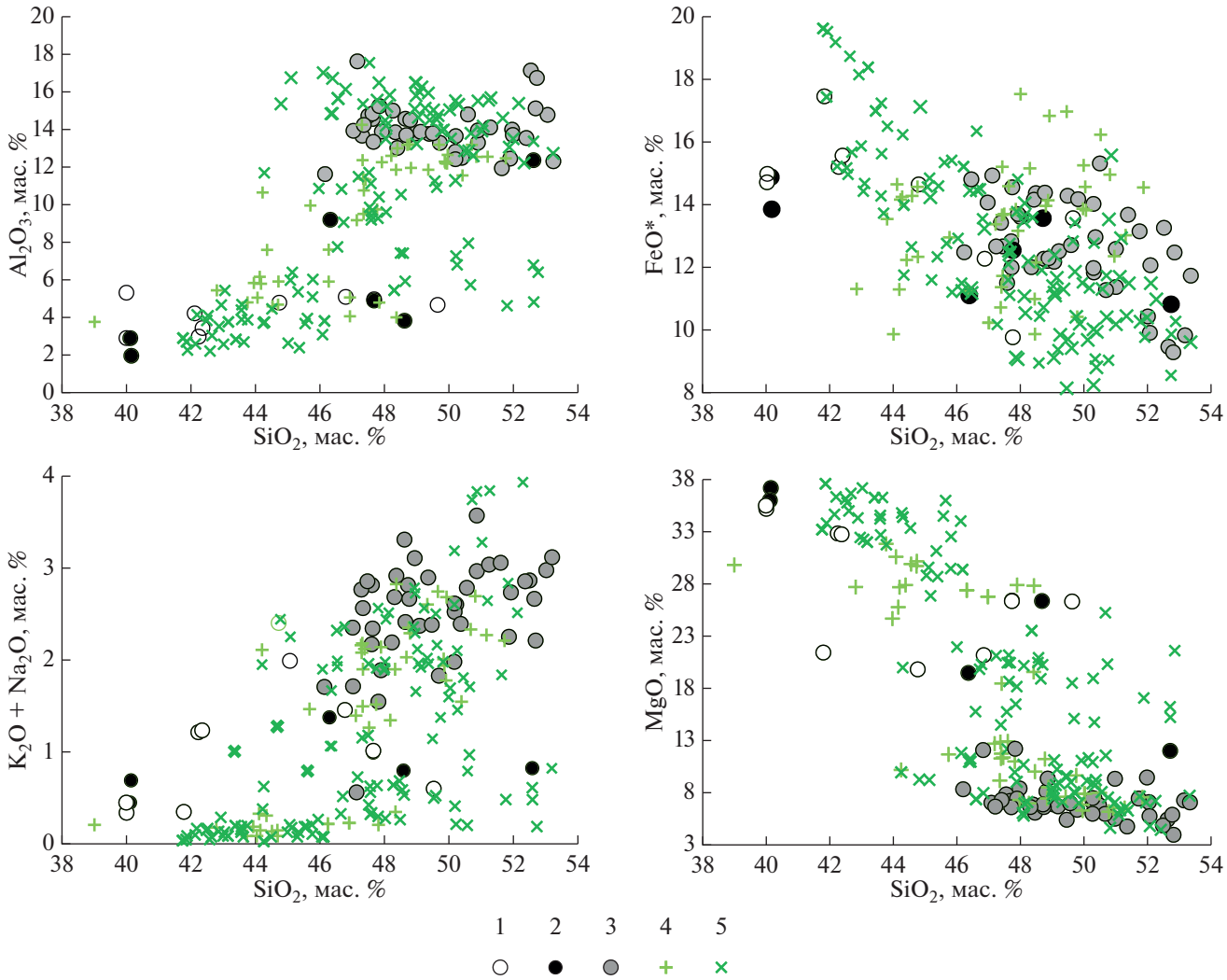

Рис. 4. Вариационные диаграммы петрогенных оксидов для неоархейских базит-гипербазитовых вулкано-плутонических ассоциаций Каскамско-Аннамской и Ура-губа-Колмозеро-Вороньинской структур Кольско-Норвежской области Фенноскандинавского щита.
1–3 – Каскамско-Аннамская структура (1, 2 – базит-гипербазитовый вулкано-плутоническая ассоциация Аллареченского месторождения: 1 – составы представительных образцов из табл. 1, 2 – литературные данные (Зак, 1980; Болотов и др., 1981); 3 – метавулканиты аннамской свиты); 4 – коматиит-толеитовая вулкано-плутоническая ассоциация Ура-губской зеленокаменной структуры, 5 – то же Колмозеро-Вороньинской структуры.

Так же, как и гипербазиты Аллареченского месторождения, вмещающие амфиболиты аннамской свиты являются высокожелезистыми метавулканитами, аналогичными коматиит-толеитовой серии неоархейского зеленокаменного пояса Ура-губа–Колмозеро-Воронья.

Концентрации и характер спектров распределения РЗЭ в амфиболите из контакта с рудными перидотитами существенно отличаются от последних более высоким общим уровнем содержания ($(\Sigma РЗЭ)_N$ =16.73) и нефракционированным распределением РЗЭ $(Ce/Yb)_N$ = 1.14) (табл. 1, рис. 5).

На $(La/Yb)_N/Yb_N$ и Y–Zr вариационных диаграммах (рис. 6) фигуративные точки составов пород базит-гипербазитового комплекса Аллареченского рудного района соответствуют трендам изменения концентраций этих элементов в коматиит-толеитовой серии зеленокаменного пояса Ура-губа–Колмозеро-Воронья.

РЕЗУЛЬТАТЫ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

U-Th-Pb датирование (SHRIMP-II) циркона. Из образца рудного оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3) массой около 2 кг с богатой пент-

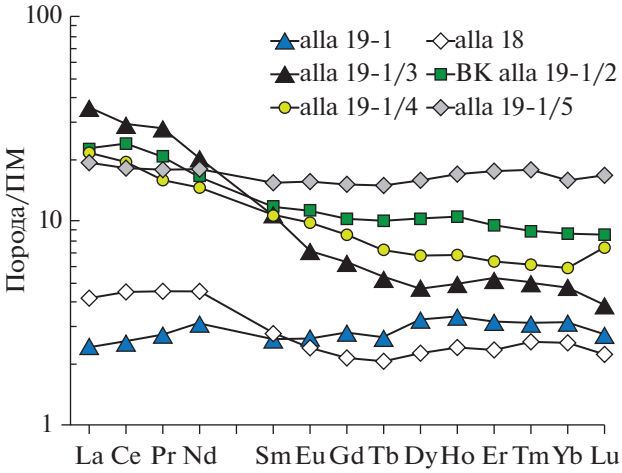

Рис. 5. Нормированное к примитивной мантии (ПМ) распределение редкоземельных элементов в породах Аллареченского месторождения.
Номера образцов соответствуют таковым в табл. 1.

ландит-пирротиновой минерализацией была выделена однородная по морфологии и строению популяция кристаллов циркона в количестве более 40 зерен и размером 150–250 × 120–150 мкм. Трещиноватые зерна циркона имеют удлиненный призматический габитус, темно-коричневую окраску и тонкую осцилляционную зональность. Кристаллы часто содержат микровключения силикатных и рудных минералов (рис. 7б).

Проведенное U-Th-Pb датирование цирконов на ионном микрозонде SHRIMP-II позволило установить, что аналитические точки образуют дискордию с верхним пересечением, соответствующим возрасту 2718 ± 7 млн лет и нижним – 593 ± 9 млн лет (СКВО = 1.3) (рис. 7а). Два зерна циркона (ан. т. 24.1 и 26.1 в табл. 4) имеют конкордантные значения $^{207}Pb/^{206}Pb$ возраста – 2720 ± 7 и 2714 ± ± 89 млн лет соответственно.

Полученные результаты коренным образом отличаются от общепринятых представлений о возрасте пород и руд Аллареченского рудного района и естественно определяют критическое отношение к интерпретации возраста месторождения. В качестве альтернативной интерпретации может служить ксеногенное происхождение циркона, захваченного ультраосновными расплавами из вмещающих архейских гнейсов.

Геохимический состав циркона. Учитывая возможность ксеногенного происхождения циркона, захваченного ультраосновными расплавами из вмещающих архейских гнейсов, для определения его генетической природы было проведено исследование состава редких и редкоземельных элементов в точках локального U-Th-U датирования (SHRIMP-II), а также химического состава микровключений рудных и силикатных минералов в цирконе.

В выборке из пяти кристаллов циркона распределение РЗЭ характеризуется близкими содержаниями с фракционированным (магматическим) (Hoskin, Schaltegger, 2003; Belousova et al., 2006; Федотова и др., 2008) распределением ТРЗЭ ($(Lu/Gd)_N$ = 7–21), положительной Ce- (Ce^*_N = = 1.8–8.8) и отрицательной Eu- (Eu^*_N = 0.64–0.80) аномалиями (табл. 5, рис. 8), за исключением аналитической точки 12.1 (Eu^*_N = 1.2), с наибольшим в изученной выборке кристаллов циркона процентом дискордантности (19%) и повышенными содержаниями, мкг/г: Ca 14.5, Sr 18.82, Y 1130 и Th 389. Все зерна циркона характеризуются малыми вариациями высокого содержания

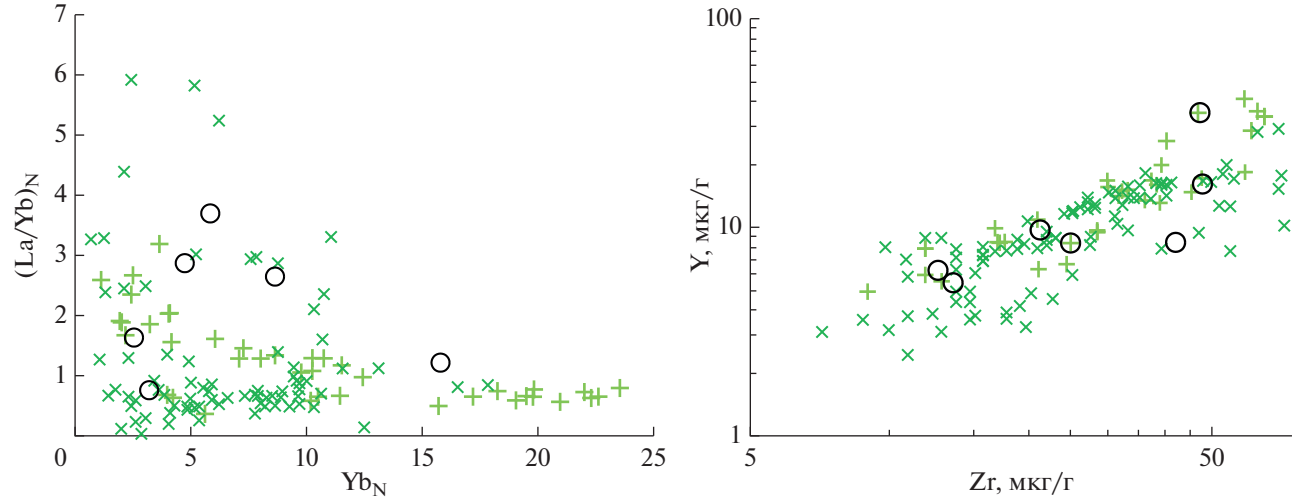

Рис. 6. Вариационные диаграммы Yb_N–$(La/Yb)_N$ и Zr–Yb.
Условные обозначения см. на рис. 4.

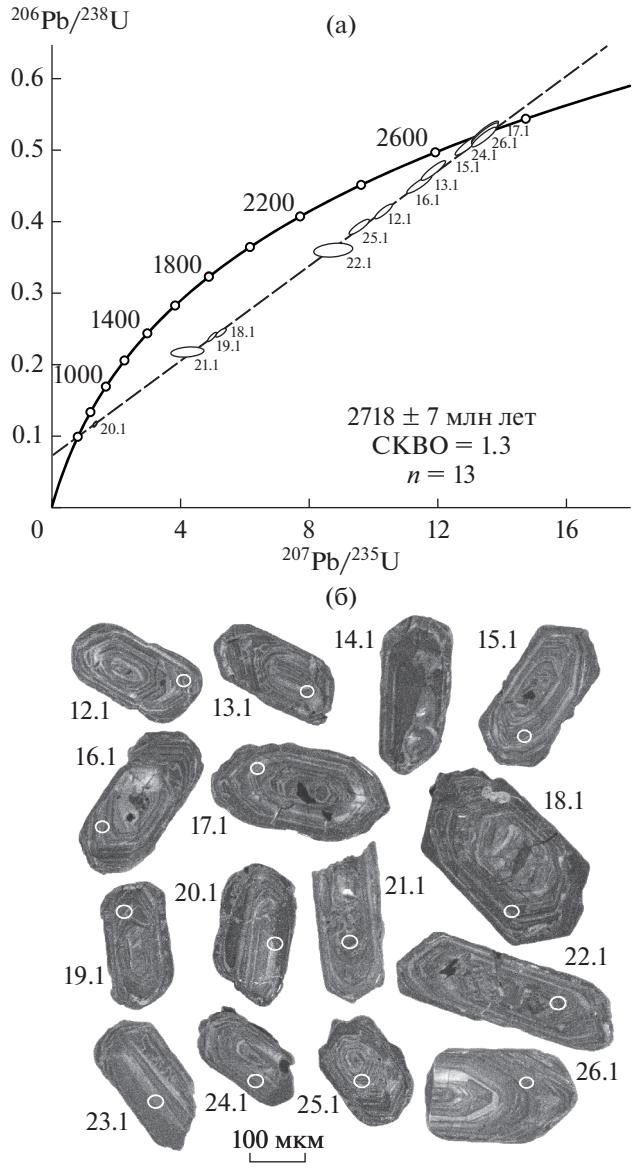

Рис. 7. График с конкордией для цирконов из рудного оливинового пироксенита (alla 19-1/3) Аллареченского месторождения и катодолюминесцентные изображения циркона (а). Цифры на фото (б) соответствуют аналитическим точкам в табл. 4, диаметр кратера ~20 мкм.

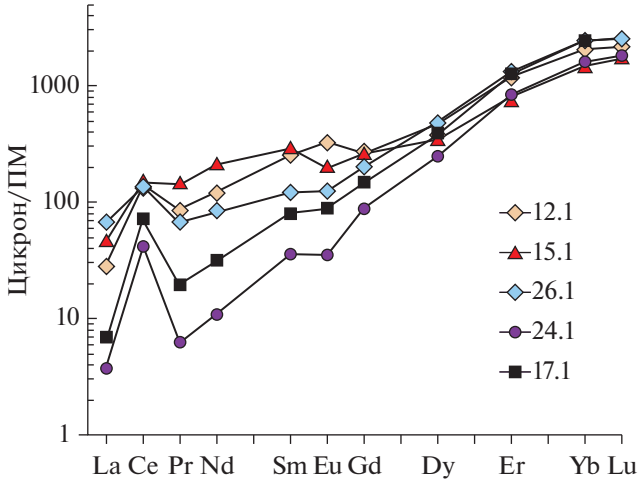

Рис. 8. Нормированное к примитивной мантии (ПМ) распределение редкоземельных элементов в цирконе из рудного оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3) Аллареченского месторождения.
Цифры соответствуют аналитическим точкам в табл. 4.

Hf (11170–12790 мкг/г) и низкими значениями Th/U отношения (0.3–0.4).

Минералогия микровключений в цирконе. Результаты изучения микровключений размером 10–20 мкм в кристаллах циркона позволили идентифицировать, наряду с силикатными минералами (биотит, плагиоклаз и апатит) (табл. 6), присутствие также и рудных минералов (халькопирит, пентландит и алтаит) (рис. 9).

Состав рудных минералов (табл. 7) в микровключениях, в частности пентландита, аналогичен по содержанию рудных компонентов сульфидам вкрапленного оруденения (табл. 8, 9). Состав плагиоклаза ($An_{7.6}$ $Ab_{92.1}$ $Or_{0.3}$) в микровключениях (табл. 6) аналогичен составу плагиоклаза ($An_{6.0}$ $Ab_{93.7}$ $Or_{0.3}$) вмещающего оливинового пироксенита (табл. 9).

Sm-Nd изотопная систематика. Исследование Sm-Nd изотопной системы в гипербазитах Аллареченского рудного поля (табл. 10) позволило получить более полную характеристику магматических источников ультраосновных пород и их метаморфических преобразований. Интерпретация результатов Sm-Nd изотопной систематики метагипербазитов Аллареченского рудного района (Аллареченское, Восток, Хихна, Руниеки) свидетельствует о генерации их первичных расплавов из мантии, существенно более деплетированной ($\varepsilon_{Nd}(T) = +7.0 \pm 0.4$), чем мантийные источники никеленосных вулкано-плутонических комплексов Печенги ($\varepsilon_{Nd}(T)$ от +0.5 до –3.0) (Скуфин, Баянова, 2006; Hanski et al., 2014).

Re-Os изотопная систематика. Re-Os изотопная система (табл. 11) была изучена в образце амфиболизированного рудного оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3) и выделенных из него монофракций пентландита и пирита. Полученные значения $^{187}Os/^{188}Os$ – 0.2270–0.1929 значимо отличаются как от типично коровых значений ($\geqslant 1$), так и от значений для мантийных перидотитов (0.11163–0.14229) из ксенолитов кимберлитов Фенноскандинавского щита (Peltonen, Brügmann, 2006), что может означать смешение двух типов мантийных источников или являться результатом аккумуляции радиогенного осмия при формировании рудных пироксенитов.

Таблица 4. Результаты U-Th-Pb локального изотопного анализа (SHRIMP-II) циркона из рудного оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3)

Аналит. точка	$^{206}Pb_c$, %	Содержание, мкг/г			$^{232}Th/^{238}U$	Изотопные отношения с коррекцией на обыкновенный свинец								Rho	Изотопный возраст с коррекцией на обыкновенный свинец, млн лет				*D*, %
		$^{206}Pb^*$	U	Th		$^{207}Pb/^{206}Pb$	±%	$^{238}U/^{206}Pb$	±%	$^{206}Pb/^{238}U$	±%	$^{207}Pb/^{235}U$	±%		$^{206}Pb/^{238}U$	±%	$^{207}Pb/^{206}Pb$	±%	
12.1	0.03	321	900	380	0.44	0.18055	0.37	2.411	1.0	0.415	1.0	10.330	1.0	0.937	2237	19	2658	6	19
13.1	0.00	134	331	84	0.26	0.18303	0.52	2.125	1.1	0.471	1.1	11.880	1.2	0.902	2486	22	2681	9	8
15.1	0.03	244	561	162	0.30	0.18515	0.44	1.975	1.0	0.506	1.0	12.920	1.1	0.923	2640	23	2700	7	2
16.1	0.04	144	370	126	0.35	0.18360	0.58	2.213	1.1	0.452	1.1	11.440	1.3	0.890	2404	23	2686	10	12
17.1	0.07	123	275	74	0.28	0.18750	0.59	1.925	1.1	0.519	1.1	13.430	1.2	0.879	2696	24	2721	10	1
18.1	0.76	243	1152	384	0.34	0.15669	0.61	4.107	1.0	0.244	1.0	5.261	1.2	0.854	1405	13	2420	10	72
19.1	0.10	244	1185	366	0.32	0.15164	0.45	4.185	1.0	0.239	1.0	4.995	1.1	0.908	1381	12	2365	8	71
20.1	0.09	199	2017	8	0.00	0.08472	0.68	8.698	1.0	0.115	1.0	1.343	1.2	0.820	702	7	1309	13	87
21.1	1.56	622	3286	725	0.23	0.14080	4.90	4.614	1.4	0.217	1.4	4.210	5.1	0.272	1265	16	2237	85	77
22.1	0.26	391	1263	241	0.20	0.17670	2.70	2.782	1.1	0.359	1.1	8.760	2.9	0.359	1979	18	2623	45	32
24.1	0.03	168	374	107	0.30	0.18674	0.49	1.913	1.2	0.523	1.2	13.460	1.3	0.929	2711	27	2714	8	0
25.1	0.07	209	619	294	0.49	0.17700	0.61	2.550	1.0	0.392	1.0	9.570	1.2	0.861	2132	19	2625	10	23
26.1	0.09	203	450	152	0.35	0.18751	0.45	1.907	1.0	0.525	1.0	13.560	1.1	0.915	2718	23	2720	7	0

Примечание. Погрешности приведены для интервала 1σ. Pb_c и Pb* – обыкновенная и радиогенная составляющие соответственно. Ошибка калибровки стандарта 0.22–1.05%. Коррекция на обыкновенный свинец проведена по измеренному ^{204}Pb для циркона и титанита, для бадделеита поправка выполнена в предположении конкордантности возрастов $^{206}Pb/^{238}U$–$^{208}Pb/^{232}Th$. Rho – коэффициент корреляции отношений $^{207}Pb/^{235}U$–$^{206}Pb/^{238}U$. *D*, % – степень дискордантности.

Таблица 5. Содержание (мкг/г) редкоземельных и редких элементов в цирконе из рудного оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3)

Аналит. точка	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
12.1	6.93	85.2	7.84	56.29	38.19	18.40	53.6	110.6	190.0	336.4	54.4
17.1	1.60	44.1	1.82	14.36	12.12	4.95	29.09	94.32	204.4	388.0	63.8
15.1	11.57	93.3	13.40	96.90	42.89	11.14	51.17	86.5	128.1	239.4	43.2
24.1	0.88	25.9	0.58	4.95	5.39	2.04	17.6	62.5	134.11	261.3	45.2
26.1	16.26	83.2	6.28	37.95	17.85	6.96	39.8	117.5	208.421	385.0	62.6
	Li	P	Ca	Ti	Sr	Y	Nb	Ba	Hf	Th	U
12.1	100.1	72.6	14.5	8.2	18.8	1130	21.2	21.0	11424	379.6	899.8
17.1	44.4	41.3	5.9	5.7	1.3	743	15.0	1.9	11727	74.0	275.0
15.1	43.8	61.9	6.6	6.7	75.3	1094	16.7	12.8	11682	162.0	561.0
24.1	35.1	162.5	0.8	4. 8	2.0	755	8.1	1.7	11169	107.0	374.0
26.1	63.22	73.77	6.6	8.9	36.9	1263	24.1	45.5	12791	152.1	450.0
	Th/U	Eu/Eu*	Ce/Ce*	ΣРЗЭ	ΣЛРЗЭ	ΣТРЗЭ	Lu_N/La_N	Lu_N/Gd_N	Sm_N/La_N		
12.1	0.42	1.2	2.8	957.9	156.2	745.1	75.6	8.2	8.8		
17.1	0.27	0.8	6.2	858.5	61.9	779.5	383.4	17.7	12.1		
15.1	0.29	0.7	1.8	817.6	215.2	548.3	35.9	6.8	5.9		
24.1	0.29	0.6	8.8	560.6	32.3	520.8	494.5	20.8	9.7		
26.1	0.34	0.8	1.9	981.9	143.7	813.4	37.1	12.7	1.7		

Таблица 6. Состав (мас. %) породообразующих минералов из включений в цирконе (обр. alla 19-1/3) рудного оливинового пироксенита

Минерал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	Сумма
Биотит	48.54	4.47	19.41		9.18	3.37	0	0	11.38	1.13	97.48
Плагиоклаз	67.13		21.23		0.28		1.50	10.09	0.05		100.0
Хлорит	32.73	0.79	13.32	0.02	26.92	12.59	0.96		0.24		87.57

Таблица 7. Состав (мас. %) рудных минералов из включений в цирконе (обр. alla 19-1/3) рудного оливинового пироксенита

Минерал	Fe	Ni	S	Co	Cu	Te	Pb
Халькопирит	30.92		33.81		35.27		
Халькопирит	29.77		33.57		36.66		
Халькопирит	31.30		33.91		34.79		
Пентландит	28.47	37.42	33.25	0.87			
Пентландит	29.52	35.77	34.42	0.29			
Алтаит (PbTe)			0.46			38.23	61.31

Изотопный состав серы сульфидов в различных типах руд в гарцбургитах (табл. 12, №№ 1–6) и рудном оливиновом пироксените (табл. 12, №№ 7, 8) Аллареченского месторождения варьирует в узких пределах от + 5.5 до + 5.8‰, что принципиально отличает их от изотопного состава серы в рудах Печенгских месторождений, которые существенно обогащены легким изотопом (от –0.3 до –0.1) (Пушкарев и др., 1984).

Узкий диапазон (±0.3‰) вариаций изотопного состава серы в различных типах руд Аллареченского месторождения указывает на однородный источник серы и, следовательно, на генетическое родство всех типов сульфидных руд.

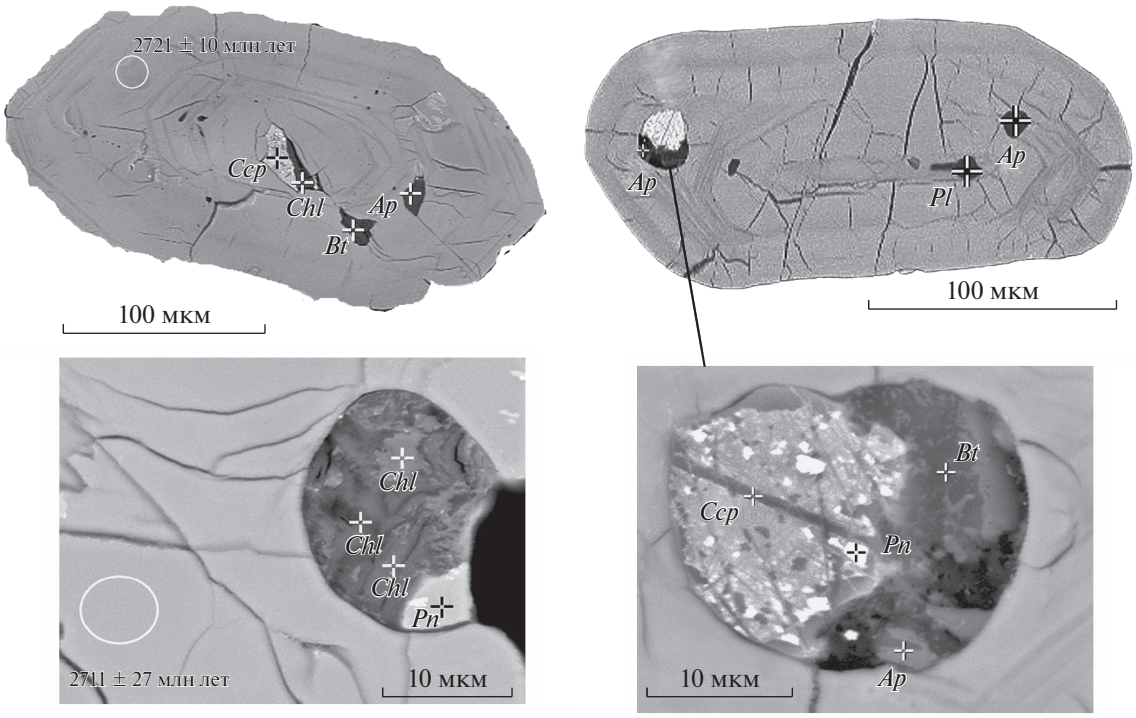

Рис. 9. Микрофотографии кристаллов циркона из рудного оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3) Аллареченского месторождения с минеральными микровключениями в режиме BSE COMPO (JEOL-JSM-6510 LA).
Окружности белого цвета – места локального изотопного анализа (SHRIMP-II). *Ap* – апатит, *Bt* – биотит, *Pl* – плагиоклаз, *Pn* – пентландит, *Ccp* – халькопирит, *Chl* – хлорит.

Повышенное относительно мантийного стандарта троилита из железного метеорита “Canyon Diablo” (Rye, 2005) содержание тяжелого изотопа серы находится в пределах вариаций значений для архейских коматиитов, базальтов СОХ и некоторых метеоритов (Ripley, Li, 2003), а ограниченное бактериальное изотопное фракционирование изотопов серы при архейском осадконакоплении не позволяет однозначно судить о природе сульфидных руд. Существуют также представления (Криволуцкая, 2014) о гетерогенности мантии относительно тяжелого изотопа серы для Норильских месторождений. Утяжеление изотопного состава серы сульфидов может быть также связано с изотопным фракционированием при многостадийном плавлении сульфидсодержащего мантийного источника за счет обогащения легкоплавких базальтовых выплавок легким изотопом серы (Лихачев, 2006)

Учитывая такого рода генетические неопределенности, установленные узкие (±0.3‰) вариации величины $\delta^{34}S$ в различных типах руд Аллареченского месторождения могут определенно свидетельствовать, что наложенный высокоградиентный амфиболитовый метаморфизм дистен-силлиманитовой фациальной серии и инфильтрационный метасоматоз регрессивной стадии не имели существенного влияния на эпигенетическое перераспределение рудного вещества и фракционирование изотопов серы при формировании сплошных и жильных руд.

Таблица 8. Средние составы (мас. %) борнита, халькопирита и пентландита из массивных руд (обр. alla 19-1/3) оливинового пироксенита

Минерал	*n*	Fe	Ni	S	Co	Cu
Борнит	4	18.18		25.05		62.77
Халькопирит	9	30.88		34.54		34.58
Пентландит	8	27.12	35.33	36.03	1.52	

Таблица 9. Средние составы (мас. %) сульфидов различных типов руд в гарцбургитах Аллареченского месторождения

Руды	Образец	Минерал	*n*	Fe	Ni	S	Co	Cu	Ag
Сидеронитовые рассеянно-вкрапленные	alla19-1	Халькопирит	2	30.82		35.03		34.33	
То же	alla19-1	Пентландит	2	32.88	33.19	33.88	0.51		
То же	alla19-1	Пирротин	2	60.73	0.29	38.93			
Прожилково-вкрапленные	alla19-2	Халькопирит	1	31.66		35.03		34.51	
То же	alla19-2	Пентландит	7	25.48	35.20	37.70	1.15		
То же	alla19-2	Пирротин	1	61.88	0.02	39.66			
Сплошные жильные	alla19-3	Халькопирит	1	30.96		34.24		34.8	
То же	alla19-3	Пентландит	6	31.97	23.10	33.36			13.54
То же	alla19-3	Пирротин	4	60.39	0.11	39.53			

Таблица 10. Результаты Sm-Nd изотопных исследований

Район	Образец	Порода	Sm, мкг/г	Nd, мкг/г	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	±	ε(0)	ε_{Nd} (T = 2.72)
Руниеки	1188/159.0	Перитодит	2.579	10.450	0.14966	0.512128	13	–9.9	6.6
Руниеки	1188/163.2	Перитодит	1.953	10.280	0.14855	0.512113	9	–10.2	6.7
Хихна	226/19.1	Перитодит	2.961	14.050	0.12779	0.511777	21	–16.8	7.4
Хихна	226/22.4	Перитодит	1.791	8.110	0.14905	0.512112	7	–10.3	6.5
Восток	821/412.0	Перитодит	1.465	9.180	0.12736	0.511763	6	–17.1	7.3
Алларечка	alla 18	Гарцбургит	0.348	2.159	0.09676	0.511211	5	–27.8	7.2
Алларечка	alla 19-1/3	Амфиболизированный рудный оливиновый пироксенит	0.431	1.864	0.14295	0.512050	19	–11.5	7.4
Алларечка	alla 19-1/2	Актинолитизированный пироксенит	1.435	7.149	0.12142	0.511626	11	–19.7	6.7

Таблица 11. Результаты Re-Os изотопных исследований рудного оливинового пироксенита (обр. alla 19-1/3)

Порода/минерал	Re, мкг/г	Os, мкг/г	$^{187}Re/^{188}Os$	$^{187}Os/^{188}Os$	$^{187}Os/^{188}Os(T)$	γOs(T = 2720)
Порода вал	2.91	15.82	0.89024	0.19288	0.1516	39.9
Пирит	71.17	49.72	0.93217	0.20911	0.1659	53.1
Пентландит	145.82	365.80	1.93495	0.22698	0.1373	26.7

Примечание. 2s – ошибка определения изотопного состава относительная ($^{187}Re/^{188}Os$) или абсолютная ($^{187}Os/^{188}Os$), γOs рассчитан для возраста 2720 млн лет.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как для сложнодислоцированных и полиметаморфических раннедокембрийских комплексов диапазон условий образования медно-никелевых руд может быть полигенетическим, от кристаллизации собственно сульфидного расплава, через высокотемпературное эпигенетическое перерождение и перераспределение рудного вещества, до их формирования из метасоматических и гидротермальных рудных растворов, то ни одна из соответствующих гипотез генезиса руд в ограниченной трактовке не может претендовать на универсальность, так как каждая из них может

Таблица 12. Изотопный состав серы сульфидов различных типов руд в гарцбургит (1–6) и в пироксените (7, 8)

№ п/п	Образец	Минерал	$\delta^{34}S$,‰
1	alla 19-1 – рассеянно вкрапленные сидеронитовые руды	Пирротин	+5.8
2	alla 19-1 – то же	Пирит	+5.7
3	alla 19-3 – массивные сплошные руды	Пирротин	+5.3
4	alla 19-3 – то же	Пирит	+5.5
5	alla 18 – жильные руды	Пирротин	+5.6
6	alla 18 – то же	Халькопирит	+5.7
7	alla 19-1/3 – прожилково-вкрапленные руды	Пирротин	+5.6
8	alla 19-1/3 – жильные руды	Пирротин	+5.5

объяснить только одну из стадий формирования месторождений. Тем не менее полученные изотопно-геохимические данные позволяют по-новому интерпретировать возраст, генетическую и тектоническую природу пород и руд Аллареченского рудного.

Полученный неоархейский возраст (2718 ± 7 млн лет) для ультрамафитов и связанного с ними сингенетического Cu-Ni оруденения и особенности геохимического и изотопного состава базит-гипербазитового комплекса Аллареченского рудного района дают основание рассматривать их в качестве высокометаморфизованных и глубоко эродированных аналогов коматиит-толеитовых вулканоплутонических комплексов, типичных для многих архейских зеленокаменных поясов мира и, в частности, с близкими по возрасту (Вревский, 2018) комплексами Урагубско-Колмозеро-Вороньинского зеленокаменного пояса Кольско-Норвежской области Фенноскандинавского щита. Следовательно, Аллареченское месторождение сульфидных Cu-Ni руд можно отнести к синвулканическому классу (Западно-Австралийский формационный тип) (Соколова, Рундквист, 1985) со сложной структурно-метаморфической историей преобразования пород и руд.

Эта аналогия позволяет по-новому проинтерпретировать и ряд геологических взаимоотношений пород и руд в Аллареченском рудном районе, которые многократно описывались в литературе. Прежде всего, это относится к задокументированным примерам согласного залегания гипербазитов и полевошпатовых амфиболитов, мономинеральных амфиболитов и биотитовых сланцев аннамской свиты, иногда с постепенными переходами между ними (Медно-никелевые ..., 1985, 1999; Виноградов и др., 1991). Особенно четко такое взаимоотношение рудоносных гипербазитов с пироксенсодержащими амфиболитами выражено в строении горизонта 130 м Аллареченского месторождения (Медно-никелевые ..., 1985) (рис. 10). Такие взаимоотношения могут рассматриваться как результат переслаивания коматиитовых и толеитовых гипабиссальных расплавов при их одновременном внедрении.

Учитывая полихронную историю метаморфических преобразований Кольско-Норвежской области в архее, представляется возможной иная интерпретация ряда особенностей размещения рудных залежей и, в частности, локализации руд за пределами тел гипербазитов во вмещающих гнейсах и амфиболитах. Такие соотношения обычно рассматривались как очевидный признак эпигенетического, метаморфогенного переотложения первичных бедных магматических вкрапленных руд при наложенных процессах свекофеннского (2.0–1.9 млрд лет) регионального метаморфизма и/или связывались с метасоматическими процессами, в том числе сульфуризацией. Однако установленные узкие (±0.3‰) вариации величины $\delta^{34}S$ в различных типах руд Аллареченского месторождения могут определенно свидетельствовать, что наложенный высокоградиентный амфиболитовый метаморфизм дистен-силлиманитовой фациальной серии и инфильтрационный метасоматоз регрессивной стадии метаморфизма не имели существенного влияния на эпигенетическое перераспределение рудного вещества и фракционирование изотопов серы при формировании сплошных и жильных руд. Кроме того, метаморфическая регенерация сидеронитовых (первичномагматических) руд с высвобождением силикатного Ni при серпентинизации и сульфуризации должна выра-

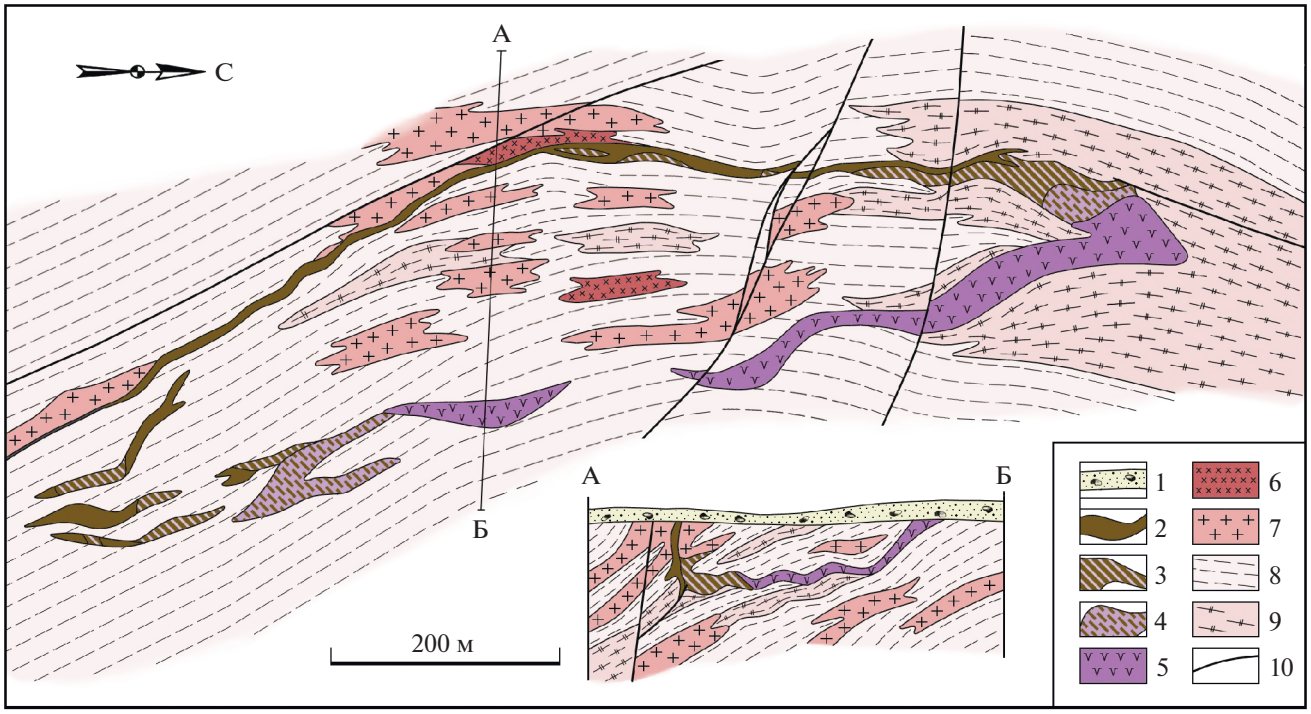

Рис. 10. Схема геологического строения (план горизонта 130 м) Аллареченского месторождения (Медно-никелевые ..., 1985).
1 – морена, 2 – сплошные сульфидные руды, 3 – интенсивно оруденелые перидотиты, 4 – перидотиты с рядовыми вкрапленными рудами, 5 – перидотиты, 6 – плагиомикроклиновые гранито-гнейсы, 7 – плагиогранито-гнейсы, 8 – биотитовые гнейсы, копосовская свита, 9 – полевошпатовые амфиболиты, аннамская свита, 10 – тектонические нарушения.

жаться в появлении свободного кремнезема, чего не наблюдается в Аллареченском месторождении.

Для месторождений, связанных с коматиитами, характерным является строение главных частей рудных залежей, подчиняющееся динамике турбулентного движения расплавов, что в целом свидетельствует о разделении сульфидного и силикатного расплавов еще в глубинных условиях, а также обуславливает локализацию сульфидных Cu-Ni руд не только в основании коматиитовых потоков, но в виде самостоятельных тел за их пределами, что задокументировано в целом ряде случаев на месторождениях, связанных с коматиитами неоархейских зеленокаменных поясов кратона Илгарн. Основной объем руд Аллареченского месторождения сконцентрирован в придонной части рудного тела перидотитов, что, вероятно, обусловлено их кумулятивной природой. Строение рудных тел Аллареченского месторождения во многом аналогично геологической ситуации неоархейского месторождения Агнью (рис. 11), где сульфидные руды связаны с кумулятивными дунит-гарцбургитовыми телами из подводящих каналов (фидеров) коматиитовых потоков (Vukmanovic et al., 2014; Cas et al., 2013).

Полученные данные о неоархейском возрасте гипербазитов Аллареченского медно-никелевого месторождения и особенности состава метавулканитов аннамской свиты, аналогичные таковым одновозрастных метавулканитов коматиит-толеитовой серии Ура-губско-Колмозеро-Вороньинского зеленокаменного пояса, однородный изотопный состав серы сульфидов всех типов руд с высокими значениями тяжелого изотопа $\delta^{34}S$ – дают основание полагать, что вулканогенно-осадочные толщи и ассоциирующие с ними гипербазиты Аллареченского рудного района представляют собой глубоко эродированный аналог неоархейского зеленокаменного пояса. Высокая концентрация Ni в рудах Аллареченского месторождения также является характерным признаком для месторождений, связанных с коматиитами архейских зеленокаменных поясов Камбалды (Западная Австралия) и Алексо (Онтарио, Канада) (Налдретт, 2003).

Таким образом, некоторые характерные черты морфологии рудных тел Аллареченского месторождения, скорее всего, связаны с первично-магматическими процессами формирования рудных концентраций, а свекофеннское тектоно-тер-

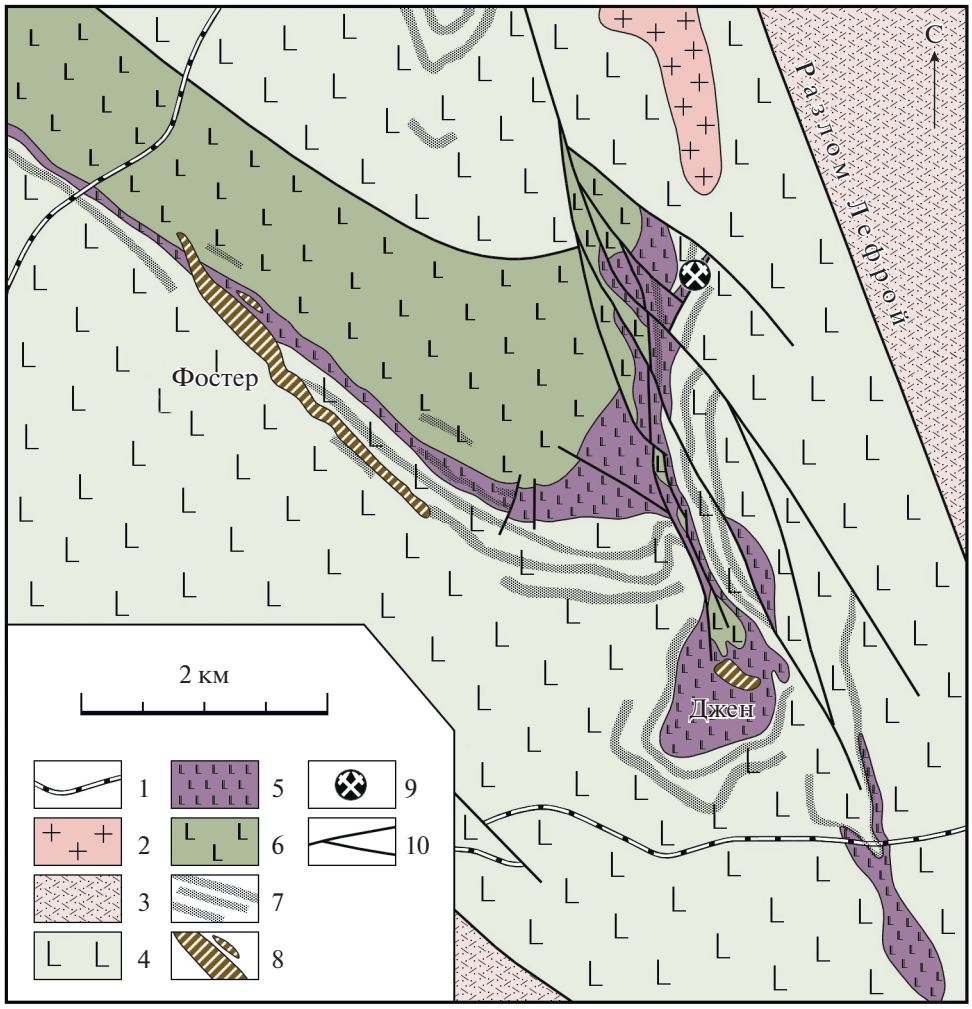

Рис. 11. Геологическая карта южной части рудного района Камбалда и рудных тел Форстер и Джен (Налдрет, 2003). 1 – протерозойские дайки, 2 – интрузии кислого и среднего состава, 3 – кислые вулканиты, переслаивающиеся с осадками, 4 – перекрывающие коматииты базальты, 5 – ультрамафитовые коматиитовые лавы, 6 – подстилающие коматииты базальты, 7 – пачки осадочных пород, 8 – тела Cu-Ni сульфидных руд, 9 – рудопроявления, 10 – разломы.

мальное событие, широко проявленное в Кольско-Норвежской области Фенноскандинавского щита и связанное с формированием Пасвик-Полмак–Печенга–Кеулик-Кенирим интракратонного рифта и Лапландского гранулитового пояса, в Аллареченском рудном районе привело в основном к фрагментации и будинированию рудных тел гипербазитов, рассечению их пегматитовыми и гидротермальными эпидот-карбонатными жилами и высокоградиентному амфиболитовому метаморфизму. Вероятно, именно с этими процессами связано присутствие в безрудном амфиболовом гарцбургите участка Акким акцессорного циркона с U-Pb возрастом 1918 ± 29 млн лет (Скуфьин, Баянова, 2006), который соответствует интервалу значений K-Ar изотопного возраста (1810–2130 млн лет) по амфиболу и биотиту в породах Аллареченского месторождения (Турченко, 1978).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для Кольско-Норвежской области Фенноскандинавского щита установлен неоархейский возраст крупного медно-никелевого Аллареченского месторождения, связанного с метаморфизованными и глубоко эродированными вулкано-плутоническими комплексами – возрастными и формационными аналогами зеленокаменных поясов архея.

Таким образом, можно полагать, что в пределах Кольско-Норвежской области (в современных ее очертаниях) Фенноскандинавского щита в интервале времени 2.75–1.9 млрд лет, в масштабах геодинамических процессов плюм-литосферного взаимодействия, практически в одной точке существовала мантийная аномалия в отношении Ni, Cu и ЭПГ. Минерагеническая продуктивность этой аномалии служила источником рудного веще-

ства трех раннедокембрийских эпох медно-никелевого рудообразования и формирования неоархейских (~2750 млн лет) месторождений Аллареченского рудного поля, палеопротерозойских (~2500 млн лет) месторождений (Мончегорское и Панско-Федоровское) и месторождений Печенгской группы (~1900 млн лет).

Особенности состава базит-гипербазитового комплекса Аллареченского рудного района позволяют полагать, что входящие в его состав разновидности пород являются членами коматиит-толеитовой вулкано-плутонической серии, первичные высокожелезистые коматиитовые расплавы которой являлись продуктом частичного равновесного плавления при повышенных давлениях и температурах деплетированной ($\varepsilon_{Nd}(T) = +7.0 \pm 0.4$) верхней мантии, что в целом характерно для неоархейского мантийного магматизма зеленокаменных поясов Кольско-Норвежской области Фенноскандинавского щита (Вревский и др., 2003). Как было показано ранее (Вревский, 1991), наиболее эффективным механизмом экстракции сульфидных рудных компонентов из верхней мантии при генерации коматиитовых расплавов является двустадийное частичное плавление, которое приводит к резкому повышению концентрации сульфидов в реститах первого акта плавления. Учитывая необходимое продолжительное время для диффузионной миграции и коалесценции сульфидов в значительные массы, которые способны к перемещению, предпочтительным для их повышенной концентрации в расплавах является плавление первично деплетированного вещества мантии при давлении >4 ГПа, примером чего являются перидотиты Аллареченского месторождения.

Несмотря на сложное геологическое строение базит-гипербазитового комплекса Аллареченского месторождения, связанное с наложенными палеопротерозойскими тектоническими процессами буддинирования и фрагментации (рис. 2, 3) некогда единого магматического тела, полученные результаты и данные предшествующих исследователей позволяют считать, что сульфидное оруденение локализовалось в дифференцированном гипабиссальном теле гипербазитов, варьирующих по составу от коматиита до коматиитового базальта.

Петрографический и геохимический состав рудных гарцбургитов свидетельствует, что они являются кумулятивными производными малоглубинного (P ~ 4 кбар) фракционирования *Ol* + *Opx* ± *Pl*, *Mag* минеральных фаз в магматической камере первичного высокожелезистого коматиитового расплава с температурой ликвидуса не менее 1200°C.

Геохимия редких и редкоземельных элементов и изотопный состав Nd, а также однородная морфология и изотопный состав акцессорного магматического циркона в оливиновых пироксенитах свидетельствуют, что в петрогенезисе неоархейского ультрабазит-базитового комплекса Аллареченского рудного района практически не участвовали процессы контаминации мезоархейскими ТТГ-комплексами коры.

Для сульфидных Cu-Ni руд Аллареченского месторождения свекофеннские тектоно-термальные события не имели существенного влияния на эпигенетическое перераспределение рудного вещества, так как все типы руд (массивные, густовкрапленные и жильные) имеют сходный изотопный состав серы ($\delta^{34}S$ от +5.5 до +5.8‰), что указывает, во-первых, на однородный источник серы и генетическое родство всех типов сульфидных руд и, во-вторых, на вероятное участие не только мантийной компоненты при генерации и эволюции сульфидного расплава. Возможно, на участие коровой компоненты в эволюции сульфидно-силикатной системы указывает также присутствие радиогенного осмия в рудах, связанных с оливиновыми пироксенитами.

Эти данные также могут свидетельствовать о независимой эволюции силикатного и сульфидного расплавов, разделение которых в исходной выплавке из деплетированной мантии произошло в подкоровых условиях. Совместное излияние силикатного и сульфидного расплавов обуславливало формирование массивных и густовкрапленных руд, причем кристаллизация сульфидов предшествовала или была одновременной с кристаллизацией рудоносных оливиновых пироксенитов, о чем свидетельствуют микровключения сульфидов в магматическом цирконе, состав которых подобен составу сульфидов “сингенетических” вкрапленных сидеронитовых руд.

Проводя аналогию Аллареченского месторождения с Cu-Ni месторождениями, связанными с коматиитами, нужно отметить, что строение последних во многом определяется динамикой турбулентного движения расплава с минимальной для силикатных магм вязкостью и локализацией рудных залежей в кумулятивных частях потоков и в виде самостоятельных сульфидных тел за пределами потоков. Это делает понятным закономерную концентрацию богатых руд Аллареченского месторождения в “придонной залежи”, а также позволяет объяснить локализацию жильных богатых сульфидных руд вне тел перидотитов во

вмещающих амфиболитах и гнейсах как результата внедрения самостоятельного сульфидного расплава на стадии кристаллизации перидотитов, а не с позиции метаморфогенного, эпигенетического происхождения сульфидно-жильных богатых руд.

Благодарности. Автор благодарен П.А. Львову и О.Л. Галанкиной за проведенные аналитические исследования и рецензентам А.Б. Котову и А.А. Арзамасцеву.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках НИР 0153-2019-0001 Госзадания ИГГД РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Болотов В.И., Балабонин Н.Л., Иванов А.А. Размещение и условия формирования рудопроявлений марганца в метаморфических толщах архея Аллареченского района // Природа и хозяйство Севера. 1981. Вып. 9. С. 24–27.

Виноградов Д.А., Гринченко Б.М, Гончаров Ю.В. Строение и перспективы никеленосности Аллареченского района // Сов. геология. 1991. № 11. С. 30–37.

Войтеховский Ю.Л., Виноградов Л.А., Гончаров Ю.В. и др. О перспективах никеленосности Аллареченского района // Проблемы рудогенеза докембрийских регионов. Апатиты. 2008. С. 79–84.

Вревский А.Б. Петрологические проблемы сульфидного никелевого оруденения в раннем докембрии Северо-Восточной части Балтийского щита // Геология рудн. месторождений. 1991. Т. 3. № 1. С. 23–32.

Вревский А.Б. Кольско-Норвежская провинция. Архей. Ранний докембрий Балтийского щита. СПб.: Наука, 2005. С. 10–59.

Вревский А.Б. Особенности проявления неоархейских плюм-литосферных процессов в Кольско-Норвежской провинции Фенноскандинавского щита: I. Состав и возраст коматиит-толеитовой ассоциации // Петрология. 2018. Т. 26. № 2. С. 115–139. https://doi.org/10.7868/S0869590318020024

Вревский А.Б., Матреничев В.А., Ружьева М.С. Петрология коматиитов Балтийского щита и изотопно-геохимическая эволюция их мантийных источников // Петрология. 2003. Т. 11. № 6. С. 587–617.

Горбунов Г.И., Виноградов А.Л., Докучаева В.С. и др. Главные черты развития никеленосного базит-гипербазитового магматизма на Кольском полуострове // Проблемы петрологии в связи с сульфидным медно-никелевым рудообразованием. М.: Наука, 1981. С. 67–73.

Зак С.И., Кочнев-Первухов В.И., Проскуряков В.В. Ультраосновные породы Аллареченского района, их метаморфизм и оруденение. Петрозаводск: Изд-во Карелия, 1972. 129 с.

Зак С.И. Гипербазитовая формация Кольского полуострова. Л.: Наука, 1980. 160 с.

Заскинд Е.С., Конкина О.М. Типизация сульфидных медно-никелевых и платинометалльных месторождений для целей прогноза и поисков // Отечественная геология. 2019. № 2. С. 3–15. https://doi.org/10.24411/0869-7175-2019-10010

Иващенко В.И., Голубев А.И. Золото и платина Карелии: формационно-генетические типы оруденения и перспективы. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 369 с.

Игревская Л.В. Тенденции развития никелевой промышленности: мир и Россия. М.: Научный мир, 2009. 268 с.

Козлов Е.К. Естественные ряды пород никеленосных интрузий и их металлогения. Л.: Наука, 1973. 288 с.

Криволуцкая Н.А. Мантийная природа изотопно-тяжелой серы в рудах Норильских месторождений // Докл. АН. 2014. Т. 454. № 3. С. 319–321.

Лихачев А.П. Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения. М.: Эслан, 2006. 496 с.

Медно-никелевые месторождения Балтийского щита. Л.: Наука, 1985. 192 с.

Медно-никелевые месторождения Печенги // Тр. ИГЕМ РАН. Новая серия. Вып. 2. М.: ГЕОС, 1999. 236 с.

Налдретт А. Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометальных руд. СПб.: СПбГУ, 2003. 487 с.

Петров О.В., Гурская Л.И., Феоктистов В.П. Металлогения никеля и перспективы развития его сырьевой базы в России // Региональная геология и металлогения. 2013. № 54. С. 64–74.

Пушкарев Ю.Д., Кравченко М.П., Кравченко Э.В. и др. Геохимия изотопов свинца и серы в связи с проблемой генезиса сульфидного медно-никелевого оруденения // Новые данные по месторождениям никеля Кольского полуострова. Апатиты: КолНЦ РАН, 1984. С. 72–88.

Скуфьин П.К., Баянова Т.Б. Раннепротерозойский вулкан центрального типа в Печенгской структуре и его связь с рудоносным габбро-верлитовым комплексом (Кольский полуостров) // Петрология. 2006. Т. 14. № 6. С. 649–669.

Смолькин В.Ф., Лохов К.И., Скублов С.Г. и др. Палеопротерозойский рудоносный габбро-перидотитовый комплекс Кеулик-Кенирим (Кольский регион) – новое проявление ферропикритового магматизма // Геология рудн. месторождений. 2018. Т. 60. № 2. С. 164–197.

Соколова В.Н., Рундквист Д.В. Геология сульфидных медно-никелевых месторождений Канадского щита. М.: ВИЭМС, 1985. 58 с.

Турченко С.И. Металлогения метаморфогенных сульфидных месторождений Балтийского щита. Л.: Наука, 1978. 120 с.

Турченко С.И. Сульфидно-никелевое рудообразование в метаморфических поясах // Проблемы петрологии в связи с сульфидным медно-никелевым рудообразованием. М.: Наука, 1981. С. 119–129.

Федотова А.А., Бибикова Е.В., Симакин С.Г. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минералов при геохронологических исследованиях // Геохимия. 2008. № 9. С. 980–997.

Чащин В.В., Баянова Т.Б., Савченко Е.Э. и др. Петрогенезис и возраст пород нижней платиноносной зоны Мончетундровского базитового массива, Кольский полуостров // Петрология. 2020. Т. 28. № 2. С 150–183.

Чернышов Н.М., Переславцева А.А., Молотков С.П., Чернышова М.Н. Новый тип никеленосной формации в докембрии Воронежского кристаллического массива // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 1. С. 111–124.

Яковлев Ю.Н., Яковлева А.К. Минералогия и геохимия метаморфизованных медно-никелевых руд (на примере Аллареченского района). Л.: Наука, 1973. 330 с.

Яковлев Ю.Н. Сравнительная минералогическая характеристика сингенетического и эпигенетического типов медно-никелевого оруденения в Аллареченском районе // Геология и минералогия сульфидных медно-никелевых месторождений Кольского полуострова. Л.: Наука, 1969. С. 63–77.

Brey G.P., Köhler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolite II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers // J. Petrol. 1990. V. 31. P. 1353–1378.

Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for petrogenetic modelling: Examples from Eastern Australian Granitoids // J. Petrol. 2006. V. 47. № 2. P. 329–353.

Black L.P., Kamo S.L., Allen C.M. et al. TEMORA 1: A new zircon standard for U-Pb geochronology // Chem. Geol. 2003. V. 200. P. 155–170.

Cas R.A.F., Marks K., Perazzo S. et al. Were intercalated komatiites and dacites at the Black Swan nickel sulphide mine, Yilgarn Craton, Western Australia, emplaced as extrusive lavas or intrusive bodies? The significance of breccia textures and contact relationships // Precambrian Res. 2013. V. 229. P. 133–149.

Gole M.J., Barnesand S.J., Hil R.E.T. The geology of the Agnew nickel deposit, Western Australia // Geology. 1989. V. 82. № 929. P. 46–56.

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

Gorelov V.F., Turchenko S.I. Kola terrine. Eds. D.V. Rundqvist, C. Gillen Precambrian ore deposites of the East European and Siberian Cratons. Elsevier, 1997. P. 15–50.

Green D.H. Experimental petrology of peridotites, including effects of water and carbon on melting in the earth's upper mantle // Phys. Chem. Mineral. 2015. V. 42. P. 95–122.

Groves D.I., Hudson D.R. The nature and origin of Archean stratabound volcanic assotiated nickel-iron-copper sulfide depisits // Handbook of stratabound and stratiform ore deposites. Amsterdan: Elsevier, 1981. V. 9. P. 305–401.

Hanski E.J., Huhma H., Melezhik V.A. New isotopic and geochemical data from the Palaeoproterozoic Pechenga Greenstone Belt, NW Russia: Implication for basin development and duration of the volcanism // Precamb. Res. 2014. V. 245. P. 51–65.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. Zircon // Rev. Mineral. Geochem. 2003. V. 53. P. 27–62.

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm-Nd evolution of chondrites and achondrites // Earth Planet. Sci. Lett. 1984. V. 67. P. 137–150.

Konnunaho J.P. Komatiite-hosted Ni-Cu-PGE deposits in Finland: Their characterization, PGE contents and petrogenesis // Academic Dissertation. Geol. Surv. Finland. 2016. 38 p.

Konnunaho J.P., Hanski E.J., Bekker A. et al. The Archean komatiite-hosted, PGE-bearing Ni-Cu sulfide deposit at Vaara, eastern Finland: evidence for assimilation of external sulfur and post-depositional desulfurization // Mineral. Deposita. 2013. V. 48. P. 967–989.

Ludwig K.R. SQUID 1.00, A User's Manual // Berkeley Geochronology Center Special Publication. 2000. № 2. P. 2455. Ridge Road. Berkeley. CA 94709. USA. 17 p.

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

Makkonen H.V., Halkoaho T., Konnunaho J. et al. Ni-(Cu-PGE) deposits in Finland – geology and exploration potential // Ore Geol. Rev. 2017. V. 90. P. 667–696.

Mercier J.C.C. Single-pyroxene thermobarometry // Tectonophysics. 1980. V. 70. № 1–2. P. 1–37.

Moilanen M., Hanski E., Konnunaho J. et al. Re-Os isotope geochemistry of komatiite-hosted Ni-Cu-PGE deposits in Finland // Ore Geol. Rev. 2019. V. 105. P. 102–122.

Naldrett A.J. Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration. Berlin: Springer, 2004. 727 p.

Peltonen P., Brügmann G. Origin of layered continental mantle (Karelian craton, Finland): Geochemical and Re-Os isotope constraints // Lithos. 2006. V. 89. P. 405–423.

Ripley E.M., Li C. Sulfur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu-Ni-(PGE) deposits // Econom. Geol. 2003. V. 398. P. 635–641.

Rye R.O. A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems // Chem. Geol. 2005. № 215. P. 5–36.

Sobolev A.V., Asafov E.V., Gurenko A.A. et al. Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir // Nature. 2016. V. 531. P. 628–632.

Vukmanovic Z., Reddy S. M., Godel B. et al. Relationship between microstructures and grain-scale trace element distribution in komatiite-hosted magmatic sulphide ores // Lithos. 2014. V. 184–187. P. 42–61.

Williams I.S. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe // Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. Eds. M.A. McKibben, W.C. Shanks, W.I. Ridley. Rev. Econom. Geol. 1998. V. 7. P. 1–35.

Age, Isotopic Features and Formation Type of Rocks and Ores of the Allarechka Sulfid Cu-Ni Deposite, Fennoscandian Shield

A. B. Vrevskii[1] and S. I. Turchenko[1]

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

The Neoarchean U-Th-Pb (SHRIMP-II) age of 2718 ± 7 Ma was established for the large copper-nickel Allarechka deposit located in the Kola-Norwegian region of the Fennoscandian shield. The deposit is associated with metamorphosed and deeply eroded volcano-plutonic complex, which is the age and formational analog of the neoarchean greenstone belts. The petrographic and geochemical composition of ore peridotites indicates that they are a cumulate formed during the fractionation of *Ol* + *Opx* ± *Pl, Mag* mineral phases of the primary high-Fe komatiite melt in a shallow (P ~ 4 kbar) magma chamber with a liquidus temperature of at least 1200°C. The absence of a significant crustal contamination by Mesoarchean TTG-complexes in the petrogenesis of hyperbasites is proved by the geochemistry of trace and rare earth elements, the isotopic composition of Nd, as well as the homogeneous morphological and isotopic composition of the accessory magmatic zircon. Re-Os geochemistry and sulfur isotopic systematics indicate the independent evolution of silicate and sulphide melts.

Keywords: Fennoscandian shield, Allarechka sulfide Cu-Ni deposit, neoarchean greenstone belts, U-Th-Pb zircon age, Sm-Nd and Re-Os isotope geochemistry, sulfur isotopic systematics, geochemistry and petrology of the komatiite-tholeiitic volcano-plutonic association

ПЕТРОЛОГИЯ, 2021, том 29, № 4, с. 411–428

УДК 552.1,550.4.02,550.41,552.321.6,553.071

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕКИСЛОГО ФЛЮИДА С МИНЕРАЛАМИ КУМУЛУСА УЛЬТРАОСНОВНЫХ ИНТРУЗИЙ ПРИ 950°С И 200 МПа

© 2021 г. А. Г. Симакин[a, b, *], Т. П. Салова[a, **], О. Ю. Шапошникова[a], С. И. Исаенко[c], А. Н. Некрасов[a]

[a] *Институт экспериментальной минералогии РАН, н/г Черноголовка, Московская обл., Россия*

[b] *Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва, Россия*

[c] *Институт геологии Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

**e-mail: simakin@iem.ac.ru*

***e-mail: salova@iem.ac.ru*

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.
После доработки 24.02.2021 г.
Принята к публикации 29.03.2021 г.

Для ультрабазит-базитовых интрузий субдукционного происхождения и ультрабазит-щелочных интрузий на стадии магматической кристаллизации характерна высокая летучесть кислорода, исключающая крупномасштабное сульфидообразование. На магматической стадии образования таких интрузий ЭПГ рассеиваются в минералах кумулуса, а не концентрируются в сульфидах. Нами экспериментально показано, что взаимодействие CO_2 с оливином, характерным минералом базитовых-ультрабазитовых интрузий, в субсолидусных условиях ($P = 200$ МПа, $T = 950$°С) ведет к окислению фаялитового минала и восстановлению флюида. Установлено, что в условиях низкой активности кремнезема во флюиде содержание CO достигает максимального значения 14 мол. %, отвечающего летучести кислорода QFM-2. При таком содержании CO платина из стенок ампулы растворяется во флюиде в виде карбонильных комплексов и переотлагается вместе с новообразованной шпинелью в трещинах в оливине. Экспериментально подтверждено, что при реакции пирротина с флюидом CO_2-H_2O в тех же условиях происходит восстановление флюида с понижением летучести кислорода до уровня, близкого к буферу QFM. Анализ состава этого флюида в ловушке из альбитового стекла методом микро-рамановской спектроскопии показал наличие насыщенных (C_2H_6 и CH_4) и ненасыщенных (функциональные группы CH=CH и $=CH_2$) углеводородов, CO, H_2 и сероводорода. Проведение опытов в платиновых ампулах буферировало летучесть серы на уровне буфера Pt-PtS, что обеспечивало низкое содержание соединений серы во флюиде и растворение платины в форме карбонила. В эксперименте наблюдалась кристаллизация из такого флюида изоферроплатины. Получены предварительные данные, указывающие на то, что содержащий CO флюид выщелачивает хром из хромшпинели. Это приводит к увеличению диапазона вариаций соотношения Cr/(Al + Cr) в поверхностном слое шпинели при постоянном значении отношения Fe^{3+}/(Al + Cr). Все установленные экспериментально эффекты взаимодействия флюида с минералами кумулуса ультрабазит-базитовых интрузий наблюдаются в природе. Можно ожидать, что такое взаимодействие играет важную роль при формировании месторождений ЭПГ малосульфидного типа.

Ключевые слова: ультрабазит-базитовые интрузии, месторождения платины, магматические сульфиды, оливин, флюид CO-CO_2, шпинель

DOI: 10.31857/S0869590321040063

ВВЕДЕНИЕ

Летучесть кислорода, наряду с температурой и давлением, диктует растворимость рудных компонентов во флюидно-магматических рудных системах. Основные компоненты флюида – вода и углекислота – являются сильными окислителями. При дегазации расплава выделяются именно H_2O и CO_2, поскольку даже при низкой летучести кислорода (малой величине отношения Fe^{3+}/Fe_{tot}) содержание восстановленных компонентов системы C-O-H, таких как CO, CH_4, H_2, очень мало в связи с их малой растворимостью в расплаве. В связи с этим, при уравновешивании выделившегося при дегазации флюида с преобладанием во-

ды и углекислоты, происходит окисление расплава (Simakin et al., 2012).

Вода и углекислота также образуются при декарбонатизации и дегидратации как при контактном, так и при региональном метаморфизме. Окисленные компоненты флюида при субсолидусных температурах реагируют с кумулусными минералами, содержащими закисное железо, и восстанавливаются. Наибольшую активность в редокс-реакциях проявляют оливин и сульфиды. Еще в 1991 г. И. Кармайкл (Carmichael, 1991) показал, что в магматических расплавах в присутствии оливина и кварца (в сухих риолитах, пантелеритах) летучесть кислорода буферируется реакциями, не зависящими от состава флюида:

$$3Fe_2SiO_{4,ss} + O_{2,fl} = 2Fe_3O_{4,ss} + 3SiO_{2s}. \quad (1)$$

В отсутствие кварца летучесть кислорода буферируется кремнеземом в расплаве. В работе (Carmichael, 1991) показано, что летучесть кислорода в сухих риолитах Йелоустона ниже QFM буфера. В пантеллеритах fO_2 много ниже (QFM-2.5), что может быть связано с низкой активностью кремнезема в щелочном расплаве. По расчетам (Carmichael, 1991), окисление ферросилитового минала ортопироксена, типичного минерала ультраосновных и основных пород, задает даже более низкую летучесть кислорода, чем оливин:

$$3Fe_2Si_2O_{6,ss} + O_{2,fl} = 2Fe_3O_{4,ss} + 6SiO_{2,m}. \quad (2)$$

Температуры равновесий (реакции (1), (2)) в маловодных кислых расплавах (900–1100°C), рассмотренных в (Carmichael, 1991), приближаются к субсолидусным температурам, характерным для кумулуса базит-ультрабазитовых интрузий.

Кумулус базит-ультрабазитовых интрузий формируется в результате компакции и конвективного обмена с магмой в широком диапазоне температур, начиная с температуры ликвидуса оливина и пироксенов и кончая температурой остаточного расплава. Наглядно это можно проиллюстрировать на результатах термодинамического моделирования фракционной кристаллизации одной из исходных магм (B1, (Barnes et al., 2010)) расслоенной серии Бушвельдского массива при давлении 250 МПа и fO_2 = QFM, по (Jolayemi et al., 2020). Кумулус гарцбургитового состава (*Opx* + *Pl*) формируется в температурном интервале 1150–1130°C. Эта оценка близка температуре равновесия (1150°C) пироксен–плагиоклаз по изотопам кислорода в породах рифа Меренского (Бушвельд) (Harris et al., 2005). Температура уравновешивания изотопного состава кислорода в паре оливин–пироксен в нижней зоне Бушвельдского массива также близка к 1150°C (Harris et al., 2005). По данным термодинамического моделирования (Jolayemi et al., 2020), при фракционной кристаллизации состава B1 (951°C) остаточный расплав достигает риолитового состава (SiO_2 = 69 мас. %). Температура уравновешивания железо-магниевого отношения клино- и ортопироксенов в Йоко-Довыренской интрузии (составы минералов из (Кислов, 1998)), найденная по термобарометру (Putirka, 2005), составляет 1050–1080°C. Для наших экспериментов по изучению взаимодействия минералов кумулуса и флюида мы выбрали температуру 950°C, поскольку она близка к температуре окончания магматического этапа формирования ультрабазит-базитовых интрузий.

При атмосферном давлении окисление оливинов применялось при изучении дефектной структуры как природных, так и деформированных в эксперименте минералов (Jaoul et al., 1979). Изучение окисления оливина на воздухе при T = 900°C показало, что в основном образуется магнетит, в небольшой пропорции гематит (Knafelc et al., 2019). Кристаллы магнетита срастаются с оливином по кристаллографическим плоскостям с максимальной плотностью кислорода.

Включения шпинели в оливине рассматриваются как проявление повышенной летучести кислорода в мантии или в интрузивах. Тот факт, что окисление оливина сопровождается восстановлением флюида, не принимается во внимание. Термодинамические расчеты показывают, что при реакции флюида состава C-O-H с оливином, летучесть кислорода понижается вплоть до уровня QFM-2 (Simakin et al., 2019a). При этом образуется монооксид углерода, который в условиях верхней коры является хорошим растворителем для платины (Simakin et al., 2016, 2021). При высокой летучести кислорода в первичном водно-углекислом флюиде также наблюдается повышенная растворимость благородных металлов (Au и PGE) в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов (Sassani, Shock, 1998; Pokrovski et al., 2008). Таким образом, поведение благородных металлов в процессе рудообразования на позднемагматической, посткумулусной стадии определяется редокс-реакциями флюид–порода.

При соблюдении определенных физико-химических условий: достаточная концентрация серы и железа, низкая степень окисления расплава – происходит отделение Cu-Ni-Fe сульфидной жидкости. Сульфидный расплав концентрирует ЭПГ (элементы платиновой группы). На постмагматической стадии сульфидсодержащий кумулус также может окисляться флюидом, а ЭПГ экстрагироваться, перераспределяться и концентрироваться в малосульфидных рудах. Экспериментально было всесторонне изучено взаимодействие пирротина с низкотемпературными гидротермальными растворами и флюидами в условиях переменных Eh-pH (например, Belzile et al., 2004). Взаимодействие пирротина с водно-углекислым

Таблица 1. Составы исходных материалов (мас. %)

Компоненты	$MgCO_3$	$(Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O)$*	Альбит (10)	Оливин (10)	FeS (5)	FeS (8)
SiO_2	6.89		68.66	40.52		–
TiO_2	0.001					–
Al_2O_3	0.00		19.92			–
MgO	44.02	43.10		47.81		–
FeO	0.06			11.07	62.74	61.52
MnO	0.003			0.12		–
CaO	0.93		0.09	0.06		–
Na_2O	0.00		11.11			–
K_2O	0.00		0.23			–
S	0.00				37.26	37.78
H_2O	0.00	19.25			Fe/S (ат.)	
CO_2	48.10	37.64			0.96	0.93
Sr	3.9					–
Co	1.4					–
Ni	495			4200		–
Cu	0.78					–
Pb						2500
S	95.9					–
Au						2000
Pt	0.89					2500
Cr	6.8					

Примечание. Здесь и в последующих таблицах оксиды даны в мас. %, элементы – в ppm.
* Состав рассчитан по химической формуле.

флюидом в субсолидусных условиях не изучалось.

Нами экспериментально исследованы реакции оливина и пирротина с водно-углекислым флюидом при $T = 950°C$ и $P = 200$ МПа. Методами микро-рамановской спектроскопии установлено образование CO и углеводородов в процессе восстановления флюида. Отмечено растворение платины и кристаллизация минералов системы Pt-Fe из флюида. Показано, что в процессе окисления оливина его магнезиальность возрастает от Fo_{89} до Fo_{95}.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Исходные материалы. В экспериментах использовался оливин из перидотитовых ксенолитов вулкана Авача (Камчатка). Также использовались природный пирротин и хромшпинель из Хибинского массива, синтетический троилит. В первых экспериментах в качестве источника водно-углекислого флюида использовался гидромагнезит, реактив марки ХЧ. В дальнейшем в качестве источника CO_2 использовался природный магнезит (Южный Урал), любезно представленный нам Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва). Состав магнезита определялся на микрозонде и методом ICP-MS (ИПТМ РАН, Черноголовка). Сухое альбитовое стекло для флюидной ловушки получалось из природного альбита из пегматитов Калбинского хребта (Казахстан). Составы использованных фаз представлены в табл. 1. Практически все эксперименты были проведены с сухим CO_2 для того, чтобы избежать эффекта окисления флюида за счет выравнивания давления водорода в ампуле и в сосуде высокого давления. Для просушки все снаряженные капсулы прогревались до 220°C в течение 1–1.5 ч до эксперимента, продувались аргоном и заваривались.

Техника эксперимента. Эксперименты проводились на аппарате высокого газового давления в ИЭМ РАН (Черноголовка). Сосуд аппарата из нержавеющей стали имел объем 262 см^3, рабочая среда аргон. Температура измерялась и регулировалась с помощью Pt-Rh термопар, длина безградиентной зоны в печи составляла 40–50 мм. Давле-

Таблица 2. Условия экспериментов

Опыт	Источник флюида	C_{H_2O}, мас. %	Фаза	Длительность, час	Продукты опыта	Комментарий
Ab78	$FeCO_3$	0	Хромшпинель	4	Ямки травления на поверхности кристалла хромита, шарики закалочного стекла	с *Ab* ловушкой, 1000°C
Ab85	Гидромагнезит ($Mg_5(OH)_2(CO_3)_{44}H_2O$)	19	Пирротин	2	Крупные октаэдры шпинели и почковидный пирротин с микровыделениями PtFe	с *Ab* ловушкой
O53	$MgCO_3$	0	Троилит + Fe	2	Крупные кристаллы PtFe на смеси MgO и FeS, кристаллы, близкие к Pt_3Fe в альбитовой ловушке	с *Ab* ловушкой
O54	$MgCO_3$	0	Оливин	2	Ориентированные кристаллы шпинели на поверхности оливина	с *Ab* ловушкой, оливин в контакте с магнезитом
O55	$MgCO_3$	0	Оливин	2	Кристаллы шпинели с платиной в трещинах оливина	без *Ab* ловушки, оливин и магнезит в отдельных ампулах
O64	$MgCO_3$	0	Троилит	2	Ямки растворения на поверхности пирротина, кристаллы PtS на периклазе	*Ab* ловушка не спеклась

ние измерялось пьезодатчиком с точностью до 5%. Температура поддерживалась с точностью ±2.5°C, давление контролировалось с точностью ±1%. Закалка осуществлялась за счет отключения нагрева при продолжающемся водяном охлаждении со скоростью 150°C/мин. Эксперименты проводились в платиновых ампулах в основном по двухампульной методике. Альбитовое стекло флюидной ловушки помещалось в малую открытую ампулу, закрепленную внутри большой заваренной ампулы с источником флюида и исследуемой фазой. Флюид заполнял пористое пространство порошка стекла. Опыты проводились при $T = 950$°C и $P = 200$ МПа в течение 2 ч. При температуре опыта ниже плавления, но выше *Tg* порошок спекался в плотное стекло с пузырями с захваченным экспериментальным флюидом. В некоторых опытах исследуемая фаза и источник флюида помещались в одну ампулу и заваривались. Условия опытов представлены в табл. 2.

Рамановская спектроскопия. Включения флюида в альбитовом стекле были проанализированы в ИГ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар, ЦКП Геонаука) на рамановском спектрометре высокого разрешения LabRam HR800 (Horiba, Jobin Yvon) с использованием внешнего Ar+ лазера (514.5 нм, мощность 1.2 мВт). Спектрометр сопряжен с оптическим микроскопом Olympus BX41, использовался объектив 50×. Спектры записывались в диапазоне 100–4000 см$^{-1}$ с использованием решетки спектрометра 600 линий/мм. Размер конфокального отверстия – 300 мкм, щели – 100 мкм. Поперечник анализируемой области составлял около 5 мкм. Каждый спектр накапливался в трех циклах измерений длительностью 10 с. Измерения проводились при комнатной температуре.

Анализ на микрозонде. Фазовый состав продуктов каждого опыта изучался в ИЭМ РАН (Черноголовка). Образцы для анализа закреплялись в шашках из полистирола, отполированных с одной стороны. Химические анализы и снимки поверхности были выполнены с использованием SEM CamScan MV2300 и Tescan Vega TS5130MM с энергодисперсионным спектрометром (INCA Energy 450). Спектрометр оснащен полупроводниковым Si (Li) детектором INCA PentaFET X3. Все фазы анализировались при ускоряющем напряжении 20 кВ, ток поглощенных электронов на образце Co составлял 0.1–0.2 нА. Наименьший диаметр луча составлял 0.2 мкм для точечного фазового анализа; некоторые стекла анализировались с использованием прямоугольной области

Таблица 3. Состав оливинов

Компоненты	Опыт O54, поверхность				Опыт O54, срез			
SiO_2	38.95*	41.43	41.44	41.46	40.34	40.03	40.83	41.11
Al_2O_3	0.61	0.21	0.24	0.21	0.12	0.30	0.00	0.24
MgO	52.35	51.32	50.90	52.06	48.33	49.20	53.13	53.49
FeO	7.09	6.55	6.12	5.37	10.61	9.62	5.37	4.88
MnO	0.03	0.08	0.21	0.05	0.10	0.32	0.01	0.05
CaO	0.45	0.01	0.11	0.22	0.04	0.07	0.05	0.05
NiO	0.07	0.40	0.81	0.33	0.35	0.47	0.46	0.16
Pt	0.45	0.00	0.17	0.30	0.13	0.00	0.14	0.00
Mg#	92.9	93.2	93.5	94.5	88.9	89.8	94.6	95.1

* Новообразованный из MgO оливин.

сканирования шириной до 50–80 мкм. Результаты измерений обрабатывались программным комплексом INCA Energy 200.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакция оливина и CO_2. Состав исходного оливина $Fo_{88.4 \pm 0.3}$, содержание NiO 0.41 ± 0.1 мас. %. Источником флюида был природный магнезит. В одном эксперименте оливин и магнезит размещались в большой ампуле, а в малой ампуле флюидная ловушка из альбитового стекла. Во втором эксперименте без ловушки оливин и магнезит размещались в разных ампулах. В обоих случаях при реакции оливина и углекислого флюида образовалась шпинель с высоким содержанием магнезиоферрита ($MgFe_2O_4$), а магнезиальность оливина возросла от Fo_{88} до максимального значения Fo_{96}. Наиболее распространенное значение Fo_{95}.

$$Fe_2SiO_{4,ss} + 1/3\,O_2 = 2/3\,Fe_3O_{4,ss} + SiO_{2,fl}, \quad (3)$$

$$Fe_2SiO_{4,ss} + 1/2\,O_2 + MgO = MgFe_2O_{4,ss} + SiO_{2,fl}. \quad (4)$$

Также отмечено образование эпитаксических нарастаний кристаллов оливина состава Fo_{92} (табл. 3), образовавшихся из MgO, продукта разложения магнезита, и кремнезема из флюида. Он содержит никель на уровне предела обнаружения, что говорит о том, что никель не растворяется во флюиде. Локально в приповерхностном оливине наблюдается увеличение содержания никеля до 0.8 мас. % и уменьшение до 0.16 мас. %. При этом среднее содержание NiO практически не изменилось в процессе окисления и составило C_{NiO} = 0.40 (11 измерений), но среднеквадратичное отклонение при этом возросло в два раза до 0.2 мас. %.

Шпинель в эксперименте при механическом контакте с оливином и магнезитом образовала систему параллельных кристаллов в поперечнике несколько микрон и длиной до 30 мкм (рис. 1а). Кристаллы шпинели имеют малые размеры, поэтому методом SEM-EDS нами получены осредненные анализы смеси шпинели и оливина. Анализы (в ат. %) фаз на поверхности кристалла оливина нанесены на диаграмму Si–(Mn + Fe)–Mg. Составы отвечают смеси оливина $Fo_{95.0}$ и шпинели – от чистого магнезиоферрита (*Mf*) до раствора с магнетитом $Mt_{0.45}Mf_{0.45}$ (табл. 4). В опыте без флюидной ловушки с размещенными раздельно магнезитом и оливином за два часа образовалось меньшее количество шпинели, локализованной, главным образом, в трещинах в оливине (рис. 1б). Активность кремнезема в экспериментах буферировалась равновесием $MgO–Mg_2SiO_4$ на низком уровне, в связи с чем не было отмечено образования высококремнеземистых фаз (пироксенов, кварца), которые были описаны в окисленных природных оливинах (Kohlstedt, Vander Sande, 1975). При разрешении в несколько микрон на BSE отображениях не отмечено соразмерных новообразованной шпинели дополнительных фаз. Глубина проработки оливина флюидом за два часа эксперимента составляла около 40 мкм (рис. 1в). Эти наблюдения позволяют оценить с точностью до полупорядка, связанной с неопределенностью ориентировки среза кристаллов оливина, коэффициент диффузии MgO-FeO в $\lg(D) = -14.7$ м^2/с. Расчетные значения по (Dohmen, Chakraborty, 2007) находятся в диапазоне $\lg(D) = -(16.1–17.1)$ м^2/с. При расчетах принимался максимально широкий интервал изменения параметров, летучесть кислорода в диапазоне от QFM-1 до QFM+3.5 (близко к чистому CO_2), состав оливина от начального до окисленного. Отсутствие высококремнистых фаз говорит о повышенной скорости диффузии кремнезема к границам кристалла, где он растворялся во флюиде и участвовал в реакции с MgO.

Флюид, захваченный в альбитовую ловушку, был проанализирован методом микро-рамановской спектрометрии. В спектрах присутствуют

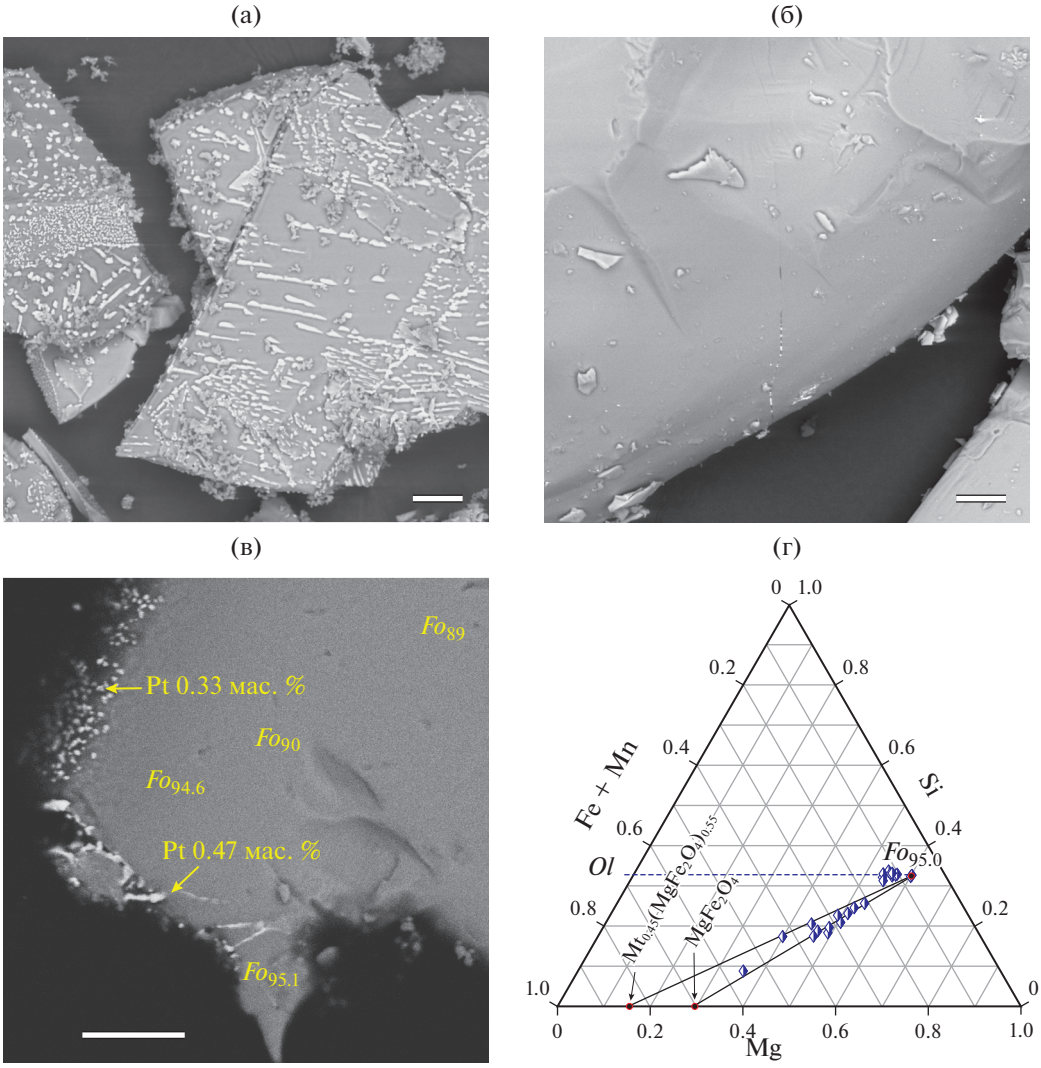

Рис. 1. Реакция оливина с CO_2.
(а) – поверхность кристалла оливина, оп. O54, ориентированные сростки кристаллов шпинели (светлая фаза), серые кристаллы – новообразованный оливин и частицы MgO; (б) – поверхность кристалла оливина, оп. O55, в трещине которого кристаллы шпинели и платина; (в) – BSE изображение среза кристалла оливина, оп. O54, светлые прожилки шпинели; (г) – результаты микрозондовых анализов срастаний шпинели и оливина, указывающие на крайние составы фаз. Ширина масштабного прямоугольника на всех снимках 20 мкм.

линии CO_2 и CO (рис. 2а), отношение $CO/(CO_2 + CO) = 0.14 \pm 0.05$. Это значение отношения отвечает летучести кислорода fO_2 = QFM-1.9. Процесс восстановления флюида приводит к растворению платины из стенок ампулы и переносу ее в виде карбонила. Наблюдается повышенное содержание платины на срезах внутри кристаллов оливина (рис. 1в). Некоторые трещины в кристалле

Таблица 4. Состав шпинелей

Компоненты	Опыт Ab85			Опыт O54		Опыт O55
$X_{MgFe_2O_4}$	0.32	0.24	0.19	0.55*	1.00*	0.66*
MgO	6.24	4.61	3.71	11.19	21.91	13.67
SiO_2	0.01	0.47	0.75			
MnO	0.25	0.75	0.55			
FeO	93.50	94.18	94.98	88.81	78.09	86.33

* Составы шпинели из опыта Ab85 измерены на микрозонде, из опытов O54 и O55 оценены по анализам смеси фаз.

оливина заполнены шпинелью и обогащены платиной до уровня 0.26 мас. % (2600 ppm, оценки получены в режиме съемки SEM-EDS). Эти значения носят индикативный характер, для получения количественных данных необходимы анализы точным локальным методом, например LA-ICP-MS. Растворимость платины во флюиде в зависимости от содержания CO, наблюдаемого в экспериментах по окислению оливина, варьирует от 15 до 150 ppm (Simakin et al., 2016, 2021), что объясняет факты кристаллизации платины из флюида.

Реакция FeS и CO_2. В эксперименте O53 был использован синтетический троилит, содержащий значительное количество непрореагировавшего железа. Относительное объемное содержание железа, согласно оцифровке изображения среза агрегата FeS-Fe в отраженных электронах, составляет 28%, а с учетом плотностей фаз троилита и железа содержание железа составляет 39 мас. %. При реакции железа с CO_2 в присутствии MgO образуется шпинель и CO. Измеренное значение отношения $r = CO/(CO_2 + CO) = 0.22 \pm 0.04$ (максимальное измеренное значение $r = 0.27$). Это отношение отвечает летучести кислорода при $T = 950°C$ и $P = 200$ МПа, равной QFM-2.25. Достаточно крупных кристаллов шпинели, которые можно проанализировать на микрозонде, нами не отмечено. О протекании реакции CO_2 с железом (возможно, частично с пирротином) можно судить по составу оксидной матрицы, состоящей из смеси шпинели, периклаза и пирротина. Состав смеси нанесен на треугольную диаграмму в координатах S–Fe–Mg (рис. 3в). Вся совокупность хорошо описывается крайними составами MgO, $Fe_{1-0.096}S$, $MgFe_2O_4$. На поверхности пирротинового агрегата наблюдаются многочисленные кристаллы сплава железа и платины с хорошо выраженной огранкой в форме тетрагональных плоских призм, удлиненных призм размером до 30 мкм (рис. 3а). Согласно SEM-EDS анализам, соотношение Fe/Pt в этих кристаллах составляет 1.18 ± 0.09. Никаких соединений серы во флюиде не было отмечено. Высокое содержание CO во флюиде и наличие самородного железа на начальной стадии эксперимента привело к кристаллизации из флюида в альбитовой ловушке хорошо ограненных кристаллов сплава платины и железа (Pt/Fe = 6.9 ± 1.4, ат. %) с кубической сингонией (рис. 3б). Состав с максимальным содержанием железа Pt/Fe = 5.3 (см. рис. 3г) при 950°C приближается к изоферроплатине Pt/Fe =1.3–4.7 (Massalski, 1990).

Флюид H_2O-CO_2. В эксперименте Ab85 использован природный пирротин. Для генерации CO_2 был использован синтетический гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2\ 4H_2O$, который при термическом разложении генерирует флюид состава $(CO_2)_{0.44}(H_2O)_{0.56}$. В результате окисления пирротина образовались достаточно крупные кристал-

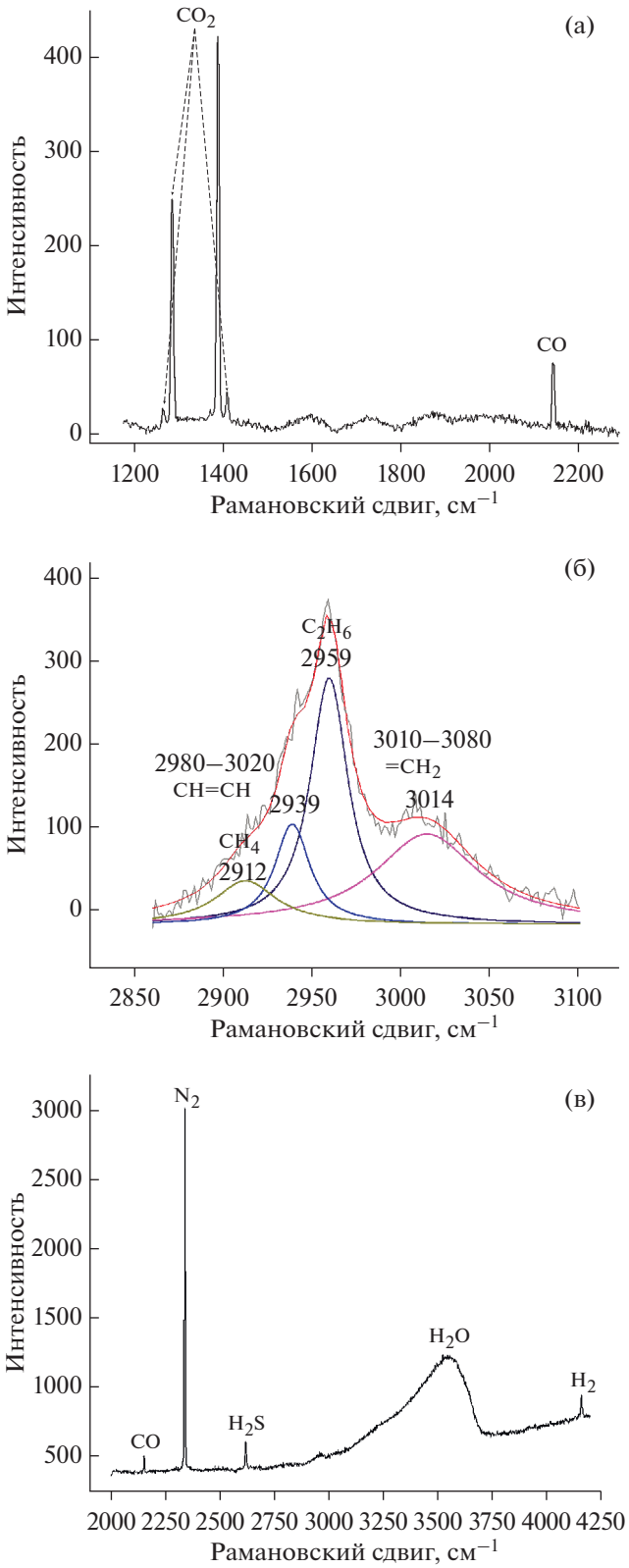

Рис. 2. Рамановские спектры экспериментального флюида из альбитовой ловушки.
(а): опыт O54 – оливин + магнезит, пики CO_2 и CO; опыт Ab85 – пирротин + гидромагнезит, флюид CO_2 + H_2O; (б) – пики углеводородов; (в) – восстановленные компоненты, азот из воздуха в ампуле.

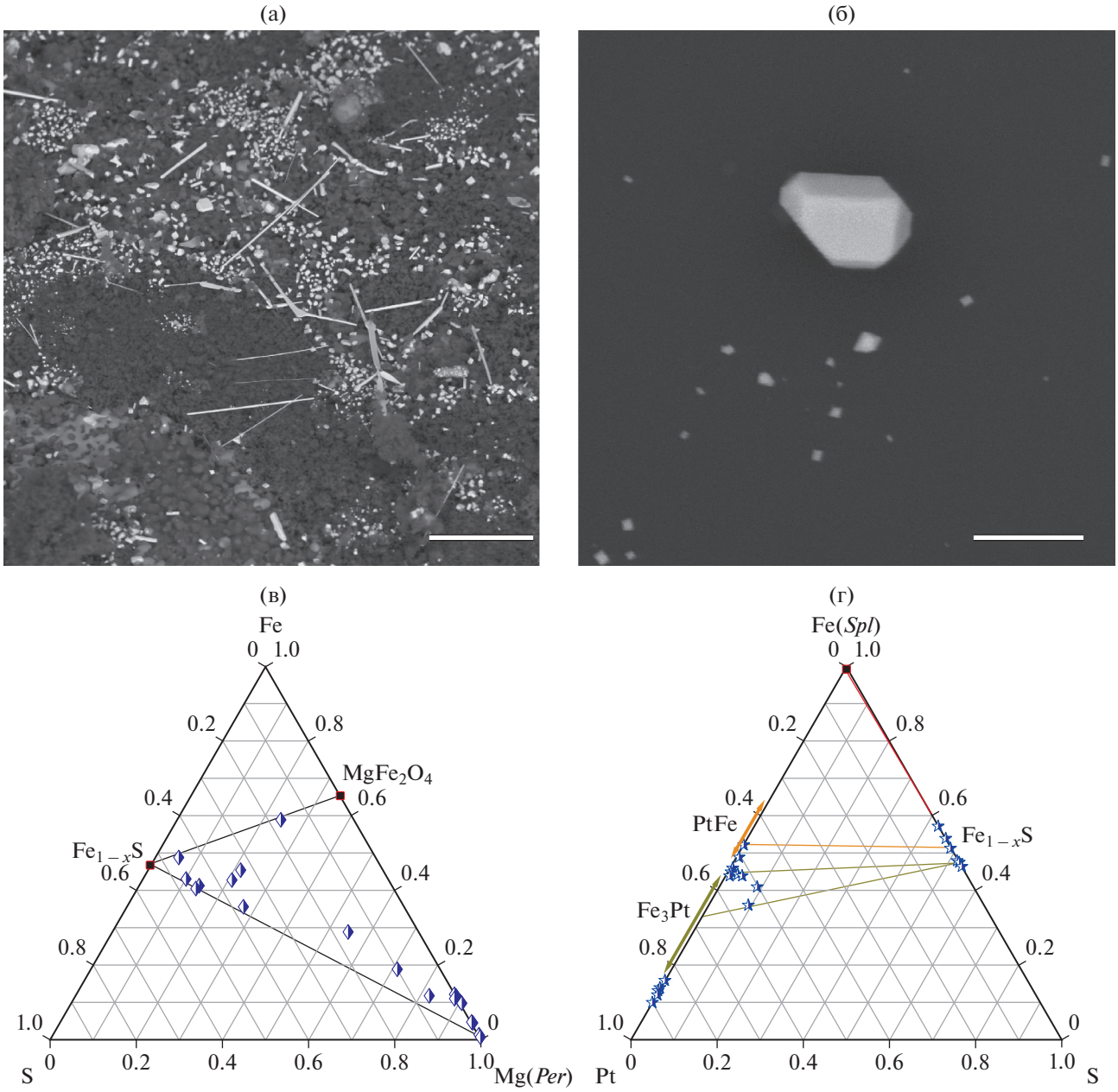

Рис. 3. Опыт O53, реакция FeS + Fe с CO_2.
(а) – BSE снимки тетраферроплатины (удлиненные кристаллы), осажденной из флюида на периклазе; ширина масштабного прямоугольника 30 мкм; (б) – микрокристаллы изоферроплатины, выделившиеся во флюидной ловушке при медленном изменении содержания CO во флюиде; ширина масштабного прямоугольника 2 мкм; (в) – состав смеси оксидной матрицы и пирротина; (г) – состав сплавов платины и железа в смеси с пирротином и шпинелью, составы различных структурных модификаций сплавов платины и железа по (Massalski, 1990) при $T = 950°C$ отмечены стрелками вдоль стороны Pt–Fe.

лы магнетита (рис. 4а), содержащего в среднем 25% магнезиоферрита (табл. 3б). Составы сульфидных фаз с высоким содержанием платины на диаграмме S–Fe–Pt (рис. 4б) ложатся на коноду, связывающую FeS и FePt. Причем, некоторые составы близки к стехиометричной тетраферроплатине (FePt). Сульфида платины не было отмечено, поскольку активность серы в водосодержащем флюиде была недостаточно высока. В равновесии с сероводородом летучесть серы меньше, чем в равновесии с COS в сухом флюиде. В опытах с флюидом H_2O-CO_2, по данным микро-рамановского анализа, содержание H_2S достигает порядка 1 мол. %, а содержание COS меньше

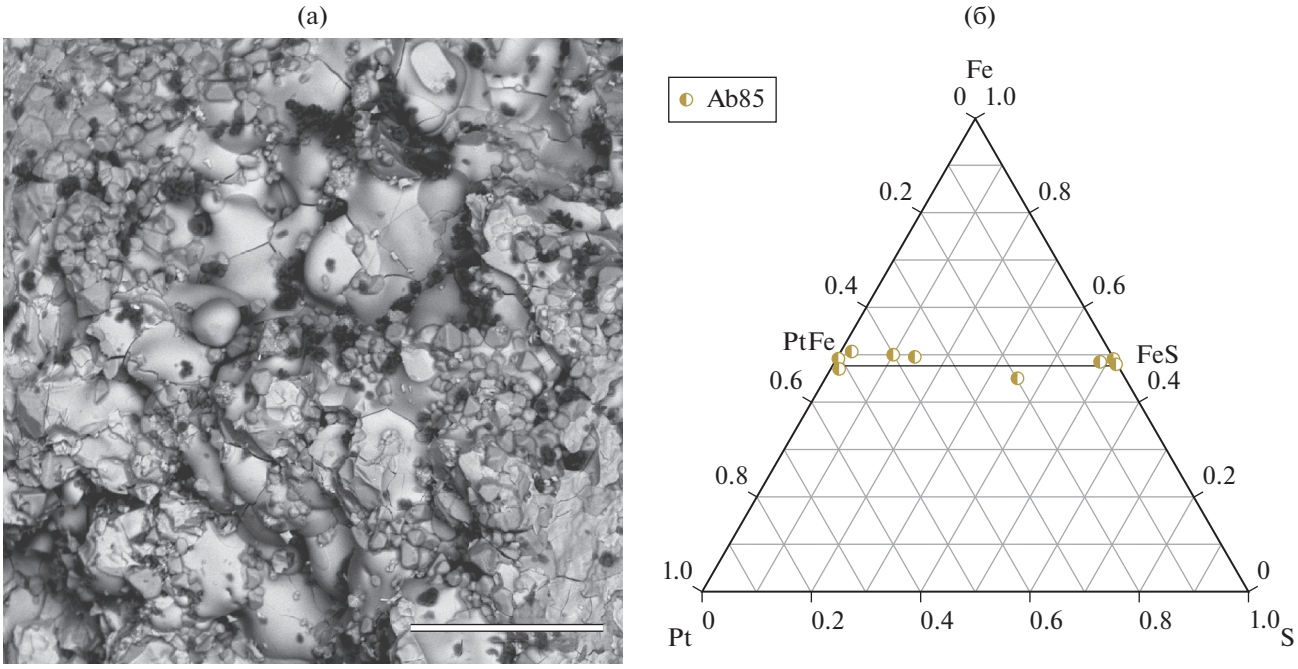

Рис. 4. Опыт Ab85, реакция пирротина с флюидом $(CO_2)_{0.44}(H_2O)_{0.56}$.
(а) – BSE изображения поверхности прореагировавшего с флюидом природного пирротина, видны октаэдры новообразованного магнетита с незначительной долей магнезиоферрита; ширина масштабного прямоугольника 100 мкм; (б) – состав тетраферроплатины на поверхности пирротина.

предела обнаружения. Согласно термодинамическим оценкам, при $T = 950°C$ и $P = 200$ МПа отношение мольных концентраций H_2S/COS, независимо от летучести кислорода, равно 30 при примерно равных содержаниях CO_2 и H_2O.

Анализ флюида в альбитовой ловушке показал высокое содержание углеводородов, а также полосы монооксида углерода и водорода (рис. 2б, 2в). В отдельных пузырях обнаружены CO до 2–3 мол. % и H_2S до 1 мол. %. В спектре на рис. 2б представлена интенсивная полоса этана $k_{C_2H_6} = 2954$ см$^{-1}$. При разложении пика углеводородов выделяется полоса метана $k_{CH_4} = 2917$ см$^{-1}$ (Burke, 2001). Две дополнительные полосы можно связать с функциональными группами ненасыщенных углеводородов CH=CH и $=CH_2$ (рис. 2б). Для получения количественной оценки состава флюида мольные доли компонентов вычисляются из площадей пиков рамановского спектра:

$$X_a = \frac{A_a}{\sigma_a \zeta_a} \Big/ \frac{\sum A_i}{\sigma_i \zeta_i}, \qquad (5)$$

где: A_i – площадь пика компонента i, σ_i – сечение, ζ_i – коэффициент эффективности прибора. Коэффициенты эффективности находятся при калибровке со стандартными газовыми смесями, в нашем случае они неизвестны. Для оценки концентраций были использованы эффективные коэффициенты, эквивалентные $z_i = \sigma_i \zeta_i$ из (Bergman, Dubessy, 1984): $\sigma_{CO} = 0.95$ $\sigma_{CO_2} = 1.25$. Они отвечают величинам относительных сечений комбинационного рассеяния света, не зависящих от длины волны (Burke, 2001): $z_{CO} = 0.9$, z_{CO_2} ($k = 1388$) = 1.23 при эффективности прибора, близкой к единице. Для других компонентов в работе (Burke, 2001) приводятся значения $z_{H_2S} = 6.8$, $z_{CH_4} = 8.63$. Сечение рассеяния для этана известно только для лазера с длиной волны 488 нм – $z_{C_2H_6} = 13$. При таком выборе коэффициентов получены следующие значения концентраций (мол. %): CO 1.2, H_2S 0.2, CH_4 2.0, C_2H_6 4.5, H_2 0.7. Летучесть кислорода по максимальному соотношению CO_2/CO fO_2 = QFM-0.35, а по соотношению H_2/H_2O – QFM-0.2 (для воды примерная оценка $X_{H_2O} \approx 0.5$, а не данные спектрометрии). Теоретическая оценка (Simakin, 2019), полученная для реакции окисления с чистым магнетитом без учета магнезиоферрита, составляет QFM+0.7. Состав флюида в различных включениях очень изменчив. В некоторых включениях по интенсивной флюоресценции отмечены битумы, максимальная концентрация CO составила 2.6 мол. %. Переменчивость состава флюида объясняется его частичной консервацией в альбитовой ловушке на начальной

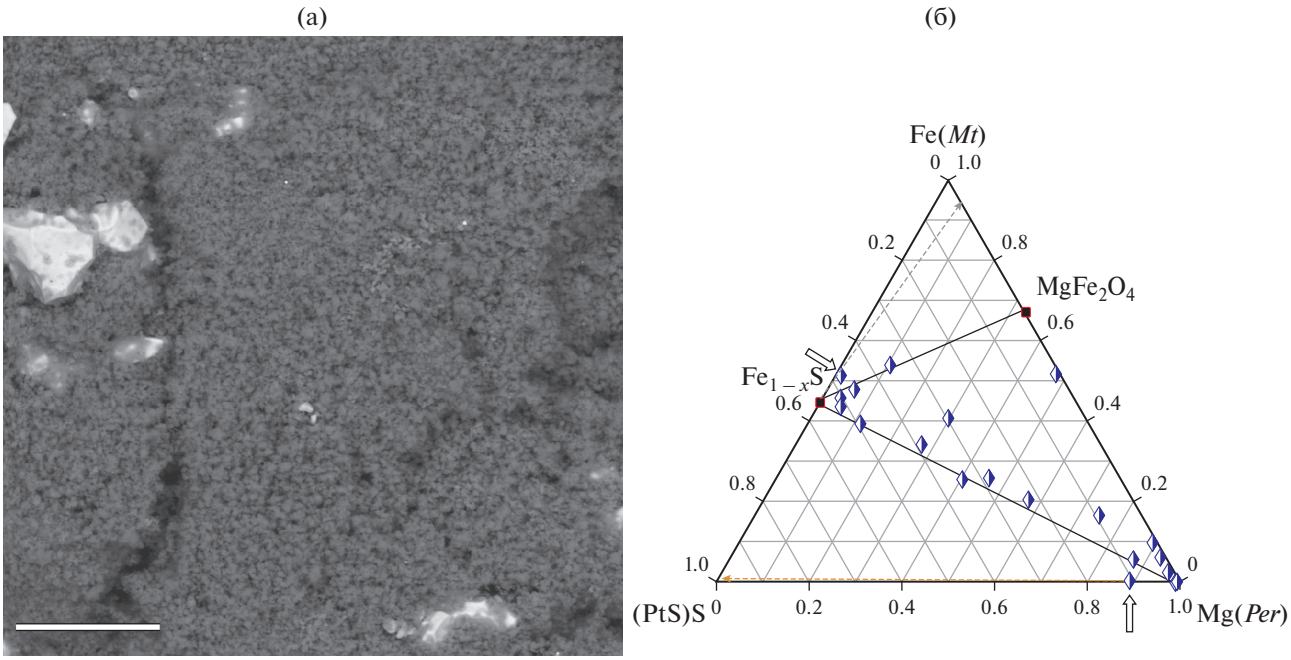

Рис. 5. Опыт O64, реакция синтетического пирротина с сухим CO_2.
(а) – BSE изображение изолированных зерен пирротина в мелкодисперсном MgO, на поверхности пирротина заметны полусферические ямки травления; ширина масштабного прямоугольника 45 мкм; (б) – состав агрегата периклаза и пирротина, одна точка на поверхности зерна пирротина указывает на вклад магнетита, вторая точка на периклазе отвечает микрозерну PtS.

стадии реакции пирротина и водно-углекислого флюида. Расчетный состав флюида при *P-T* параметрах эксперимента и исходном составе флюида $(CO_2)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ (мол. %): 1.7 H_2S и 0.6 CO. Расчет при более восстановительных условиях заданных fO_2 = QFM-2 дает (мол. %): 0.48 H_2S, 10.4 CO и 3.1 CH_4. Сравнение с экспериментальными данными говорит о том, что содержания CO и H_2S ниже расчетных, а углеводородов выше. Строгого соответствия ждать не приходится, поскольку в эксперименте в отличие от расчетов летучесть самородной серы, а вместе с ней и других ее форм поддерживается на низком уровне буфером PtS-Pt. Однако качественно результаты расчета и эксперимента близки – при реакции образуется восстановленный флюид с повышенными содержаниями CO и углеводородов.

В эксперименте O64 использованы чистый синтетический троилит и природный магнезит. Поверхность троилита демонстрирует явные черты растворения во флюиде (рис. 5а). Окисление пирротина CO_2 на начальной стадии сопровождается образованием COS:

$$FeS + CO_2 = FeO + COS. \quad (6)$$

Сульфид моноксида углерода неустойчив при высокой температуре, парциальное давление серы в равновесии с ним выше, чем с сероводородом. Молекулярная сера реагирует с платиной ампулы с образованием сульфида и CO:

$$\begin{gathered} COS = CO + 1/2\,S_2, \\ Pt + 1/2\,S_2 = PtS. \end{gathered} \quad (7)$$

Учитывая реакции (7), флюид должен содержать повышенное содержание CO, обеспечивающее растворение платины и кристаллизацию Pt_3Fe из флюида. Альбит ловушки не сплавился в ходе эксперимента, поэтому флюид проанализировать не удалось. Высокое парциальное давление серы во флюиде отражается в предельно высоком содержании серы в пирротине состава $Fe_{1-0.2}S$. Анализы мелкодисперсных фаз, нанесенные на диаграмму S–Fe–Mg (рис. 5б), отвечают магнезиоферриту в периклазовой матрице, а на поверхности пирротина образуется почти чистый магнетит. В периклазовой матрице попадаются кристаллы PtS. Пирротины либо не содержат платину, либо содержат в среднем 0.5 ± 0.22 мас. % (табл. 5).

Взаимодействие хромшпинели с флюидом CO_2-CO. Нами был проведен один эксперимент по растворению хромшпинели во флюиде CO_2-CO. В качестве источника флюида использовался сидерит. Образующийся при низкотемпературном разложении сидерита CO_2 реагирует с вюститом с формированием магнетита и CO. В оксидном агре-

Таблица 5. Состав сульфидов

Компоненты	Опыт Ab85		Опыт Ab85*	Опыт O53*	Опыт O64*
$Fe_{1-x}S$	$X = 0.04$	0.07	0.09	0.100	0.198
S	37.14	37.37	38.66	38.34	41.48
Fe	62.37	60.76	61.34	60.17	58.02
Pt	0.49	0.17	0.36 ± 0.24	1.49 ± 0.72/0**	0.50 ± 0.22/0**

* Составы фаз рассчитаны, исходя из отношений Fe/S, найденных по анализам смеси фаз; ** две популяции пирротина с платиной и без платины.

гате наблюдается срастание вюстита и магнетита. Равновесие этих оксидов буферирует летучесть кислорода на уровне QFM-2.5 (значение для чистых фаз), близкую к летучести кислорода в равновесии $C + CO_2 = 2CO$ (буфер CCO) при $P = 200$ МПа и $T = 950°C$ и равную QFM-1.9. Различие в fO_2 может быть связано со значительным содержанием марганца в вюстите или с недостигнутым за время опыта равновесием (равновесное состояние магнетит + CO_2-CO + C).

На BSE изображениях поверхности шпинели (рис. 6а) можно заметить ямки травления с кристаллической огранкой. Светлые округлые выделения на поверхности содержат повышенные концентрации платины. Особый интерес представляет шарик закалочной силикатной фазы, конденсировавшейся из флюида, по составу приближающийся к альбиту (в мас. %): Na_2O 9.89, MgO 1.62, Al_2O_3 22.81, SiO_2 78.05, K_2O 0.52, CaO 0.11, Cr_2O_3 2.11, MnO 0.3, FeO 1.16. В связи с малыми размерами шарика нужны дополнительные исследования, чтобы подтвердить найденное содержание хрома в закалочном стекле. Как показало исследование на микрозонде, в срезе шпинели первые ~10 мкм от поверхности обеднены хромом (табл. 6). Содержание хрома (Cr_2O_3) на поверхности шпинели составляет 33.9 ± 0.4 мас. %, а среднее содержание в

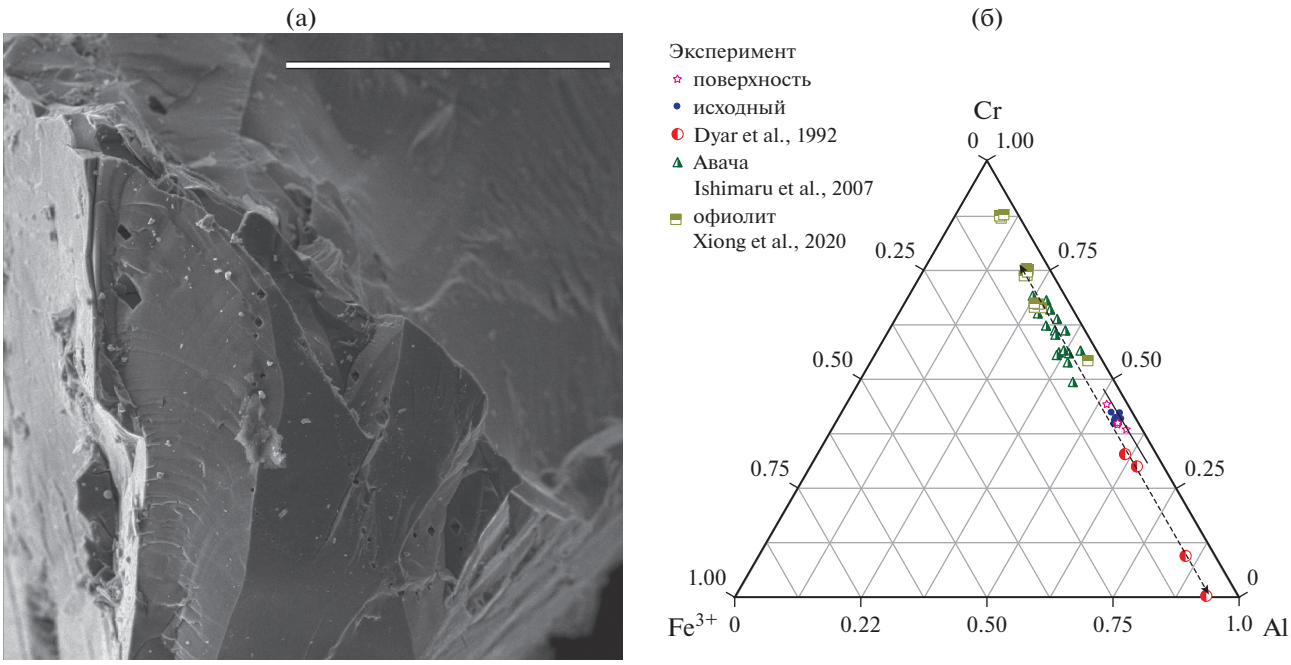

Рис. 6. Опыт Ab78, взаимодействие шпинели с сухим углекислым флюидом с мольной долей CO около 0.14. (а) – BSE изображение поверхности шпинели, видны ямки травления и закалочные фазы; ширина масштабного прямоугольника 200 мкм; (б) – составы модифицированной экспериментальной шпинели образуют тренд, параллельный стороне Al–Cr при постоянном низком содержании окисного железа; природная шпинель из кумулатов, прореагировавших с восстановленным флюидом.

Таблица 6. Состав хромшпинели

Компоненты	На поверхности				Исходный	
SiO_2	1.14	0.03	0.00	0.28	0.24	0.28
TiO_2	0.47	0.56	0.52	0.53	0.64	0.38
Al_2O_3	28.65	32.56	34.23	32.46	32.49	31.86
Cr_2O_3	36.12	34.23	33.37	34.17	33.91	34.95
FeO	17.67	15.99	15.22	15.94	16.05	16.16
MnO	0.53	0.23	0.39	0.06	0.13	0.17
MgO	15.42	16.40	16.28	16.56	16.53	16.21

исходном минерале – 35.1 ± 0.6 мас. %. В одной точке рядом с шариком закалочного стекла обнаружено повышенное содержание хрома 36.0 мас.%. На тройной диаграмме трехвалентных катионов Fe^{3+}–Cr–Al (рис. 6б) составы шпинели образует тренд, параллельный стороне Al-Cr при примерно постоянном содержании окисного железа. Этот тренд параллелен таковому шпинели, находящейся в реакционных отношениях с восстановительным флюидом по петрологическим данным, рассмотренным ниже (офиолиты Полярного Урала, кумулус вулкана Авача, лерцолитовые ксенолиты из маара Килбурн (Kilbourne Hole, New Mexico)). Растворение хрома может быть связано со щелочным характером углекислого флюида и осаждаться, например, в виде $NaCrO_2$, а не карбонила как платина.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИМЕРЫ

Рассмотрим примеры взаимодействия ультраосновных пород с восстановленным флюидом. В (Dyar et al., 1992) описан случай мантийного метасоматоза с привносом Fe-Ti безводным восстановленным флюидом на примере детального минералогического анализа контакта пироксенита и лерцолита в ксенолите из маара Килборн (Kilbourne Hole, New Mexico). На маловодность флюида указывает отсутствие в парагенезисе метасоматизированных пород амфибола. Двупироксеновый термобарометр (Putirka, 2005) дает оценку давления около 9–10 кбар при $T = 1150 \pm 20°C$, что примерно отвечает границе Мохо в данном районе (Miller, 2009). Аналогичные максимальные оценки давления 9–11 кбар для ультрамафитовых ксенолитов из дайки субщелочных базальтов из Диш Хилл (Dish Hill Ю.Калифорния) получены по амфиболовому (Симакин, Шапошникова, 2017) и двупироксеновому барометрам. Составы шпинелей следуют линейному тренду на диаграмме Fe^{3+}–Cr–Al (рис. 6б), направленному в сторону алюминевых шпинелей из пироксенита при постоянном содержании окисного железа.

В работе (Ishimaru et al., 2007) детально изучено взаимодействие перидотита с восстановленным флюидом, проявленное в ксенолитах вулкана Авача, Камчатка. Составы сосуществующих ортопироксенов и клинопироксенов из ксенолитов указывают на низкое коровое давление 3.6–5 кбар и температуру 860–930°C. Наш амфиболовый барометр (последняя версия с учетом эффектов высокой магнезиальности и титанистости из (Simakin et al., 2019b)) по опубликованным составам также дает оценку давления около 3–4 кбар. Таким образом, согласно оценкам давления, ультрамафитовые ксенолиты представляют кумулаты средне-нижнекорового магматического очага, а не мантийный материал, как предполагают авторы (Ishimaru et al., 2007). Составы как первичной (Ishimaru et al., 2007), так и метасоматической шпинели на диаграмме Fe^{3+}–Cr–Al образуют тренд, параллельный стороне Al–Cr при низком содержании Fe^{3+}. В перидотитовых ксенолитах вулкана Авачи описаны находки самородных металлов: никеля и сплавов на основе железа (Ishimaru et al., 2009), образование которых связывается с неравновесной реакцией перидотита и флюида с высоким содержанием водорода.

Близкий тренд составов шпинелей наблюдается в офиолитовых гарцбургитах и хромитах массива Рай Из, Полярный Урал (Yang et al., 2015). В хромитах обнаружены алмазы, коэсит, самородные металлы Ni-Fe-Mn и повышенные содержания ЭПГ, указывающие на низкую летучесть кислорода (Yang et al., 2015). По опубликованным составам минералов из (Xiong et al., 2020), с помощью двупироксенового термобарометра (Putirka, 2005) установлено, что высокотемпературное равновесие было достигнуто при субсолидусной температу-

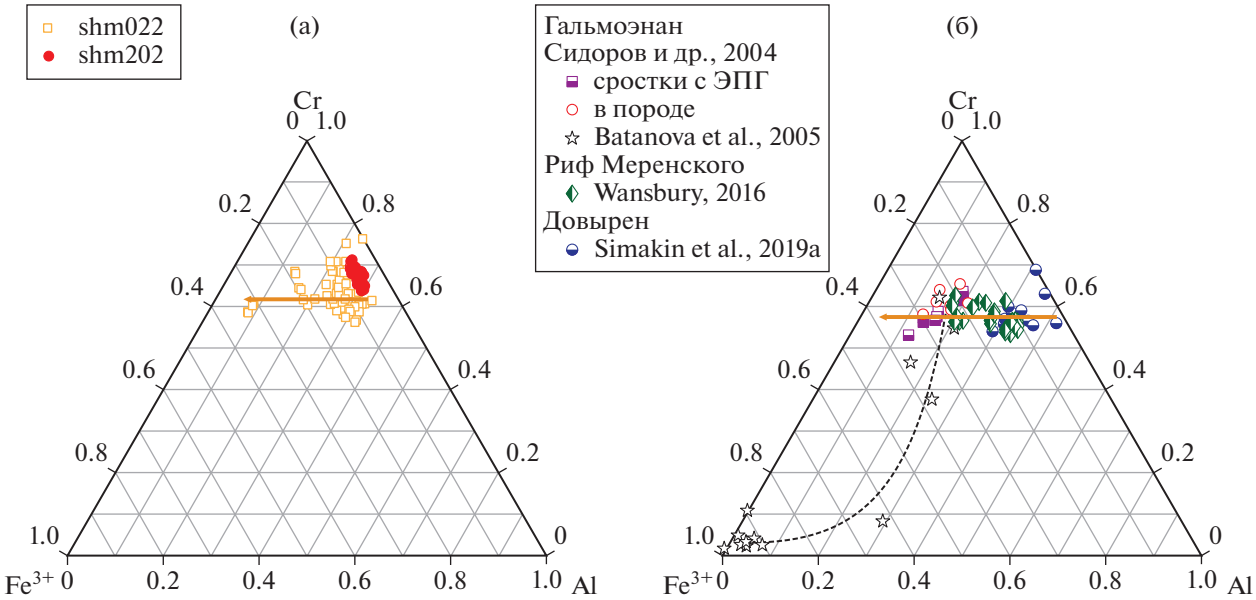

Рис. 7. Изменение состава шпинели в процессе окислении кумулуса флюидом.
Составы шпинели: (а) – из массива Уиткомст (Uitcomst, Южная Африка) по двум скважинам (Yudovskaya et al., 2016), (б) – из крупных мафит-ультрамафитовых массивов Гальмоэнан (Сидоров и др., 2004; Batanova et al., 2005), Довырен (Simakin et al., 2019a) и рифа Меренского по (Wansbury, 2016). Наблюдается отчетливый тренд обогащения окисным железом при сохранении содержания хрома и ряд хромистых магнетитов и магнетитов в черных дунитах Гальмоэнана.

ре 900–950°C и давлении 5 кбар. Наличие алмазов и коэсита может указывать не на мантийные параметры, достигаемые в процессе субдукции (Yang et al., 2015), а на локальное кратковременное повышение давления до области устойчивости алмаза при реакциях с большим положительным объемным эффектом (Simakin, 2019). Алмазы вулканического массива Толбачик (Камчатка) (Galimov et al., 2020) эквивалентны по размерам, габитусу, микровключениям самородных металлов и неагрегатированному состоянию азота – алмазам офиолитов (Yang et al., 2015) и, возможно, имеют близкий механизм образования. Приведенные примеры иллюстрируют тренды изменения состава шпинели при реакции оливинсодержащих пород с восстановленным флюидом: оливин не окисляется таким флюидом, а в результате частичного растворения и перекристаллизации формируется шпинель с высоким содержанием хрома.

В момент генерации водный и углекислый флюид являются сильными окислителями. Окисление оливинсодержащего кумулуса при реакции с CO_2 можно проиллюстрировать на примере сателлита Бушвельдского интрузива массива Уиткомст (Uitkomst Complex; Yudovskaya et al., 2016). Мощность интрузива 670 м, что определяет его относительно небольшое время застывания и простое строение. В результате взаимодействия с доломитами трансваальской серии на нижнем контакте сформировался узкий трог (длиной не менее 12 км). Ключевая роль в формировании сульфидных и хромитовых месторождений в магматическом комплексе Уиткомст (Uitkomst) отводится углекислому флюиду, образующемуся при разложении доломита. Считается, что CO_2 окисляет магму и вызывает осаждение шпинели, тем самым понижая растворимость сульфидов. Данные по шпинелям массива Уиткомст подтверждают влияние субсолидусного окисления на их состав (рис. 7а). Составы хромшпинели на диаграмме Fe^{3+}–Al–Cr из скважины shm202, пробуренной вне трога, следуют обычному магматическому тренду, параллельному стороне Al–Cr. Составы шпинели из скважины shm022, пробуренной в троге (локализация потока CO_2), беспорядочно смещаются в сторону обогащения Fe^{3+} при постоянном содержании хрома. Тренды окисления более крупных массивов (Довырен, Бушвельд) с большим временем остывания и меньшими потоками CO_2 менее хаотичны и не достигают таких высоких степеней окисления (рис. 7б).

Как описано выше, CO_2 восстанавливается при реакции с оливином с образованием CO, являющимся хорошим растворителем платины при субсолидусных условиях. В интрузиве Уиткомст

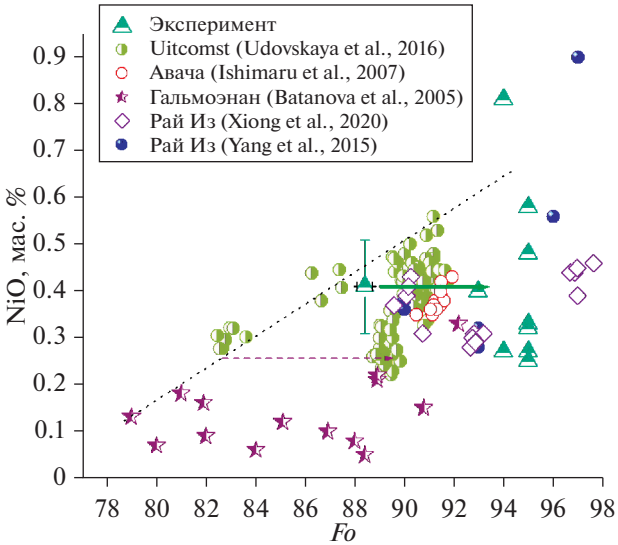

Рис. 8. Составы оливинов из кумулатов разных интрузий, испытавших субсолидусное окисление. Для сравнения нанесены составы экспериментальных оливинов, окисленных в реакции с CO_2 при субсолидусных параметрах (T = 950°C, P = 200 МПа). В представленных примерах наблюдается смещение точек составов в сторону повышения содержания форстерита и увеличение разброса содержания NiO.

при переходе от приподошвенных сульфидов вверх по разрезу к гарцбургитам (Main Harzburgite) отношение r = Pt/Pd растет от r = 0.4–0.5 до r = 15–22 при содержаниях в гарцбургитах Pt = 90 ppb и Pd = 4–6 ppb (Maier et al., 2018), что может быть связано с преимущественным переносом платины флюидом в виде карбонила.

Изучение проявлений малосульфидных платиновых руд Норильско-Талнахского рудного поля привело авторов исследования (Sluzhenikin et al., 2020) к выводу, что хромиты из этих руд могут быть автометасоматического происхождения. Эти рудопроявления приурочены к верхней лейкогаббровой серии на границе с кровлей интрузии, в которой источником флюида являлись вмещающие осадочные породы, включающие уголь. В малосульфидном горизонте месторождения Норильск-1 среди платиновых минералов широко распространены железо-платиновые сплавы, по составу близкие к Pt_2Fe, которые, согласно нашим исследованиям, кристаллизуются из раствора карбонила платины в высокотемпературном восстановленном флюиде. Авторы (Sluzhenikin et al., 2020) указывают также на то, что при магматической кристаллизации не образуется ассоциации хромита и хромистого магнетита и ее широкое распространение в малосульфидных рудах свидетельствует о кристаллизации из флюида. На местасоматическое происхождение хромитов в рифе Меренского указывает распространение в ассоциации с хромитом циркона и торита (Yudovskaya et al., 2013). По содержанию титана в цирконе максимальная температура его образования оценивается в 930°C, т.е. близко к условиям наших экспериментов. Если гипотеза об автометасоматическом происхождении верна, то ассоциация хромитита и ЭПГ (особенно платины) является следствием их совместного переноса флюидом.

В платиноносном мафит-ультрамафитовом массиве Гальмоэнан (Корякия) взаимодействие с флюидом явно проявлено и описано в (Мочалов, 2013). Давление при становлении интрузива по составу амфибола, по данным (Batanova et al., 2005), составляло 3–5 кбар. По результатам моделирования фракционной кристаллизации исходной магмы оценка давления составила 3–4 кбар (Batanova et al., 2005). Летучесть кислорода по шпинель-оливиновому оксотермометру изменялась в широком диапазоне от HM до QFM-0.5 (Сидоров и др., 2004), т.е. в диапазоне, который характеризует исходный и восстановленный флюид состава CO_2-H_2O при реакции с оливином по нашим расчетам (Simakin et al., 2019a) и по представленным выше экспериментальным данным. Минералогически протекание этой реакции выражается в формировании “черных дунитов” (Мочалов, 2013), т.е. окисленных дунитов с оливином, проросшим хромистым магнетитом, хромшпинелью и другими минералами. Окисленное железо оливина выделяется как в виде

хромсодержащего магнетита (рис. 7б), так и увеличивает содержание магнетитового минала в шпинели при сохранении хромистости.

Содержание углеводородов в перекристаллизованных с участием флюида перидотитах возрастает в 10 раз до 4.2 см^3/кг (Nazimova et al., 2011). В платиносодержащих рифах Довырена отмечен рост содержания метана с 5 до 20 см^3/кг (Konnikov et al., 2000), что согласуется с приведенными выше экспериментальными данными по высокому содержанию углеводородов во флюиде CO_2-H_2O при низкой летучести кислорода и субсолидусных параметрах. Ожидается, что наиболее активный компонент флюида CO, возможно совместно с хлором, образует летучие, хорошо растворимые комплексы с платиноидами. В (Nazimova et al., 2011) отмечена положительная корреляция ($R^2 = 0.6$) хрома и платины в минерализованном дуните, что, как и в интрузиве Уиткомст, может быть связано с их совместным переносом во флюиде. Как и в эксперименте, растворенные во флюиде металлы осаждались с образованием преимущественно изоферроплатины (Pt_3Fe), являющейся преобладающим рудным минералом в россыпях Корякии.

Составы оливина из интрузий, рассмотренных выше как пример взаимодействия кумулуса с флюидом при субсолидусных параметрах, нанесены на диаграмму *Fo*–NiO (рис. 8). Все составы ограничены сверху кривой, отражающей монотонный рост содержания никеля с ростом магнезиальности оливина. В ходе окисления магнезиальность оливина возрастала на величину, близкую к наблюдаемой в эксперименте, $\Delta Fo = +6$. Составы наиболее железистого оливина массива Гальмоэнан сместились на величину $\Delta Fo = +12$, что примерно в два раза больше экспериментальной. При окислении природных оливинов, как и в эксперименте, увеличивается разброс содержания никеля. Содержание NiO в наиболее магнезиальном оливине Fo_{98} из массива Рай Из достигло 0.8 мас. %.

При достаточно низкой летучести кислорода в исходной магме в магматическую стадию элементы платиновой группы практически полностью концентрируются в сульфидной фазе. В постмагматическую стадию при субсолидусной температуре флюид реагирует с кумулусом, включая рассеянные и массивные сульфиды. В ходе этого взаимодействия пирротин частично окисляется с образованием магнетита, а ЭПГ попадают во флюид. Модели мобилизации и переноса ЭПГ в кумулусе длительное время развиваются Аланом Бодру (Kanitpanyacharoen, Boudreau, 2013; Boudreau, 2004). Они недостаточно адекватны с физической точки зрения и не учитывают реальной химической природы взаимодействия флюида с кумулусом. В частности, им не учитываются факторы, буферирующие летучесть серы, и роль соединений углерода. Летучесть серы во флюиде CO_2-H_2O в наших экспериментах буферировалась на низком уровне равновесием Pt-PtS. Измеренное содержание сероводорода составило около 0.2 мол. % при летучести кислорода QFM-0.3, т.е. содержание примерно на порядок ниже, чем оценка, использованная в (Boudreau, 2004). В природе летучесть серы может буферироваться реакциями образования сульфидов меди, элемента более халькофильного, чем железо, при достаточно большой активности меди во флюиде. Например, можно записать реакцию с образованием халькопирита:

$$2FeS + 4/3\,CO_2 + Cu_{fl} = \\ = FeCuS_2 + 1/3\,Fe_3O_4 + 4/3\,CO. \quad (8)$$

В этом случае при окислении пирротина должна возрастать доля халькопирита, а концентрация серы во флюиде снижаться по сравнению с величиной, ожидаемой в отсутствие меди. Подобный процесс наблюдался в серпентенизированных перидотитах (офиолиты Санта Елена, Коста Рика) (Schwarzenbach et al., 2014). В этих офиолитах при температуре 200–250°C первичные сульфиды замещались по реакции типа реакции (8) с образованием сульфидов меди, самородной меди и магнетита. Установлено, что медь приносилась гидротермальным флюидом извне.

При низкой летучести кислорода растворимость платины в водном флюиде в виде комплекса с HS^-, изученная при $P = 100$–300 бар и $T = 200$–300°C (Pan, Wood, 1994), много меньше, чем у золота и составляет доли ppm. Растворимость в виде хлоридных комплексов при низкой летучести кислорода еще меньше. В связи с этим растворение в виде карбонильных и смешанных комплексов с CO представляется наиболее вероятным. Осаждаясь на геохимических барьерах, платина, растворенная во флюиде, может образовывать как сплавы, так и сульфиды. Локализация хромитов и малосульфидных горизонтов типа рифа Меренского в Бушвельдском массиве может быть связана с наличием таких геохимических барьеров, обусловленных градиентами интенсивных параметров в толще кумулуса, у границы кумулуса и магмы или на границе интрузива.

ВЫВОДЫ

Полученные данные подтверждают предсказанную ранее (Simakin et al., 2019a) возможность генерации высоковосстановленного флюида при субсолидусной реакции оливина и углекислоты с

fO_2, близкой к буферу ССО. Впервые из флюида CO_2-CO получены кристаллические PtFe и Pt_3Fe, что позволяет связывать эти фазы в ультрабазит-базитовых интрузиях с карбонильной формой переноса платины. Установлено, что пирротин реагирует при субсолидусных условиях с флюидом CO_2-H_2O с образованием широкого спектра насыщенных и ненасыщенных углеводородов и других органических веществ. При анализе природных данных по ультрабазит-базитовым комплексам выявлены признаки субсолидусных взаимодействий флюид–порода, ведущих к генерации восстановленных флюидов с высоким содержанием CO. Составы оливина, подверженного такому превращению, характеризуются вертикальными трендами на диаграмме *Fo*–NiO: повышение магнезиальности оливина происходит при сохранении содержания никеля. Составы шпинели также отражают субсолидусное окисление кумулуса с флюидом повышением содержания Fe^{3+} в форме магнетита и магнезиоферрита ($MgFe_2O_4$). Выщелачивание и переотложение хрома из хромшпинели восстановленным флюидом (CO_2-CO) ведет к разбросу значений отношения Cr/(Al + Cr) при постоянстве содержания Fe^{3+}, формируя шпинелевый ряд – от высокохромистых до высокоглиноземистых.

Благодарности. Авторы признательны Т.Н. Ковальской (ИЭМ РАН) за представленные кристаллы хромшпинели и пирротина, В.О. Осадчему (ИЭМ РАН) за синтетический троилит. В.Н. Девятова обратила наше внимание на ранние исследования И. Кармайкла (Carmichael, 1991), что позволило восстановить историческую преемственность наших исследований. Критические рецензии А.А. Арискина и Е.В. Кислова привели к переосмыслению возможной связи экспериментальных наблюдений с геологическими данными по магматическим месторождениям ЭПГ малосульфидного типа.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00597.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1998. 266 с.

Мочалов А.Г. Модель происхождения минералов платиновой группы в габбро-пироксенит-дунитовых кумулятивных комплексах Корякского нагорья (Россия) // Геология рудн. месторождений. 2013. Т. 55. № 3. С. 171–188.

Сидоров Е.Г., Осипенко А.Б, Козлов А.П., Костоянов А.И. Хромитовая минерализация в породах мафит-ультрамафитового массива, Корякия (Россия) // Геология рудн. месторождений. 2004. Т. 46. № 3. С. 235–252.

Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю. Новый амфиболовый геобарометр для высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм // Петрология. 2017. Т. 25. № 2. С. 215–230.

Barnes S.-J., Maier W.D., Curl W.A. Composition of the marginal rocks and sills of the Rustenburg Layered Suite, Bushveld Complex, South Africa: Implications for the formation of the platinum-group element deposits // Econ. Geol. 2010. V. 105. P. 1491–1511.

Batanova V.G., Pertsev A.N., Kamenetsky V.S. et al. Crustal evolution of island-arc ultramafic magma: galmoenan pyroxenite–dunite plutonic complex, Koryak Highland (Far East Russia) // J. Petrol. 2005. V. 46. № 7. P. 1345–1366.

Belzile N., Chen Y.-W., Cai M.-F., Li Y. A review on pyrrhotite oxidation // J. Geochem. Exploration. 2004. V. 84. № 92. P. 65–76.

Bergman S.C., Dubessy J. CO_2-CO fluid inclusions in a composite peridotite xenolith: Implications for upper mantle oxygen fugacity // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 85. P. 1–13.

Boudreau A.E. Palladium, a program to model the chromatographic separation of the platinum-group elements, base metals and sulfur in a solidifying pile of igneous crystals // Canad. Mineral. 2004. V. 42. № 32. P. 393–403.

Burke E.A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. 2001. V. 55. № 1–4. P. 139–158.

Carmichael Ian S.E. The redox states of basic and silicic magmas: A reflection of their source regions? // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 106. P. 129–141.

Dohmen R., Chakraborty S. Fe-Mg diffusion in olivine II: Point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine // Phys. Chem. Mineral. 2007. V. 34. № 6. P. 409–430.

Dyar M.D., McGuire A.V., Harrell M.D. Crystal chemistry of iron in two styles of metasomatism in the upper mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. № 6. P. 2579–2586.

Galimov E.M., Kaminsky F.V., Shilobreeva S.N. et al. Enigmatic diamonds from the Tolbachik volcano, Kamchatka // Amer. Mineral. 2020. V. 105. № 4. P. 498–509.

Harris C., Pronost J.J.M., Ashwal L.D., Cawthorn R.G. Oxygen and hydrogen isotope stratigraphy of the rustenburg layered suite, Bushveld Complex: Constraints on crustal contamination // J. Petrol. 2005. V. 46. № 3. P. 579–601.

Ishimaru S., Arai S., Ishida Y., Shirasaka M. et al. Melting and multi-stage metasomatism in the mantlewedge beneath a frontal arc inferred from highly depleted peridotite xenoliths from the Avacha volcano, Southern Kamchatka // J. Petrol. 2007. V. 48. № 2. P. 395–433.

Ishimaru S., Arai S., Shukuno H. Metal-saturated peridotite in the mantle wedge inferred from metal-bearing peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 284. № 3–4. P. 352–360.

Jaoul O., Michaut M., Gueguen Y., Ricoult D. Decorated dislocations in forsterite // Phys. Chem. Mineral. 1979. V. 5. P. 15–19.

Jolayemi O.O., Robb L., Lenhardt N., Hughes H.S.R. Different melt source regions for the volcanics of the Bushveld large igneous province: New observations from MELTS modeling of the Palaeoproterozoic Rooiberg Group (South Africa) // J. African Earth Sci. 2020. V. 172. 103999 (articulus est numerus).

Kanitpanyacharoen W., Boudreau A.E. Sulfide-associated mineral assemblages in the Bushveld Complex, South Africa: Platinum-group element enrichment by vapor refining by chloride-carbonate fluids // Mineralium Deposita. 2013. V. 48. P. 193–210.

Knafelc J., Filiberto J., Ferré E.C. et al. The effect of oxidation on the mineralogy and magnetic properties of olivine // Amer. Mineral. 2019. V. 104. № 5. P. 694–702.

Kohlstedt D.L., Vander Sande J.B. An electron microscopy study of naturally occurring oxidation produced precipitates in iron-bearing olivines // Contrib. Mineral. Petrol. 1975. V. 53. P. 13–24.

Konnikov E.G., Meurer W.P., Neruchev S.S. et al. Fluid regime of platinum group elements (PGE) and gold-bearing reef formation in the Dovyren mafic-ultramafic layered complex, eastern Siberia, Russia // Mineralium Deposita. 2000. V. 35. P. 526–532.

Maier W.D., Prevec S.A., Scoates J.S. et al. The Uitkomst intrusion and Nkomati Ni-Cu-Cr-PGE deposit, South Africa: Trace element geochemistry, Nd isotopes and high-precision geochronology // Mineralium Deposita. 2018. V. 53. № 1. P. 67–88.

Massalski T.B. (Ed.) Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, Ohio. 1990. P. 1752.

Miller M.S. Receiver function images of the Western US Lithosphere using transportable array data. 2009. Retrieved from
http://www.earthscope.org/es_doc/onsite/Su09_WUSRecFunc.pdf.

Nazimova Y.V., Zaytsev V.P., Petrov S.V. The Galmoenan massif, Kamchatka, Russia: Geology, PGE mineralization, applied mineralogy and beneficiation // Canad. Mineral. 2011. V. 49. P. 1433–1453.

Pan P., Wood S.A. Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions II. Results at ~200 to ~350 and saturated vapor pressure // Mineralium Deposita. 1994. V. 29. P. 373–390.

Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Harrichoury J.C. The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems // Earth Planet. Sci. Lett. 2008. V. 266. P. 345–362.

Putirka K.D. Igneous thermometers and barometers based on plagioclase + liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations // Amer. Mineral. 2005. V. 90. № 2–3. P. 336–346.

Sassani D.C., Shock E.L. Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. № 15. P. 2643–2671.

Schwarzenbach E.M., Gazel E., Caddick M.J. Hydrothermal processes in partially serpentinized peridotites from Costa Rica: Evidence from native copper and complex sulfide assemblages // Contrib. Mineral. Petrol. 2014. V. 168. 1079 (articulus est numerus).

Simakin A.G. Poroelastic response to rapid decarbonatisation as a mechanism of the diamonds formation in the mantle wedge of Kamchatka // Russian J. Earth Sci. 2019. V. 19. № 5. P. 1–13.

Simakin A.G., Salova T.P., Bondarenko G.V. Experimental study of magmatic melt oxidation by CO_2 // Petrology. 2012. V. 20. № 7. P. 593–606.

Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Isaenko S.I. Dry CO_2-CO fluid as an important potential deep Earth solvent // Geofluids. 2016. V. 16. P. 1043–1057.

Simakin A.G., Kislov E.V., Salova T.P. et al. Reduced CO_2 fluid as an agent of ore-forming processes: A case study of dolomite-replacement skarns at the Yoko-Dovyren massif // Petrology. 2019a. V. 27. № 1. P. 1–16.

Simakin A.G., Devyatova V.N., Salova T.P., Shaposhnikova O.Yu. Experimental study of amphibole crystallization from the highly magnesian melt of Shiveluch volcano, Kamchatka // Petrology. 2019b. V. 27. № 5. P. 442–459.

Simakin A., Salova T., Borisova A.Y. et al. Experimental study of Pt solubility in the CO-CO_2 fluid at low fO_2 and subsolidus conditions of the ultramafic-mafic intrusions // Minerals. 2021. V. 11. № 2. 225 (articulus est numerus). https://doi.org/10.3390/min11020225

Sluzhenikin S.F., Yudovskaya M.A., Barnes S.J. et al. Low-sulfide platinum group element ores of the Norilsk-Talnakh Camp // Econom. Geol. 2020. V. 115. № 6. P. 1267–1303.

Xiong F., Zoheir B., Robinson P.T. et al. Genesis of the Ray-Iz chromitite, Polar Urals: Inferences to mantle conditions and recycling processes // Lithos. 2020. V. 374–375. 105699 (articulus est numerus).

Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T. et al. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals // Gondwana Res. 2015. V. 27. P. 459–485.

Yudovskaya M., Kinnaird J., Naldrett A.J. et al. Trace-element study and age dating of zircon from chromitites of the Bushveld Complex (South Africa) // Mineral. Petrol. 2013. V. 107. № 6. P. 915–942.

Yudovskaya M.A., Naldrett A.J., Woolfe J.A.S. et al. Reverse compositional zoning in the Uitkomst chromitites as an indication of crystallization in a magmatic conduit // J. Petrol. 2016. V. 56. № 12. P. 2373–2394.

Wansbury N.T. Mineral chemistry of Merensky Reef chromitite layers in the Marikana district. University of the Witwatersrand, Faculty of Science, School of Geology. 2016. P. 354.

Experimental Study of Interaction of Carbonic Fluid with Minerals of Cumulus of Ultrabasic Intrusions at 950°C and 200 MPa

A. G. Simakin[1, 2], T. P. Salova[1], O. Yu. Shaposhnikova[1], S. I. Isaenko[3], and A. N. Nekrasov[1]

[1]*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka Moscow region, Russia*

[2]*Institute of the Earth Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

[3]*Institute of Geology, Komi Science Centre, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia*

At the stage of magmatic crystallization of basic-ultrabsic inrusions of subduction origin and in the alkaline-ultrabasic intrusions, oxygen fugacity is high. PGE in such intrusions are dispersed among cumulus minerals rather than concentrated in sulfides. It has been shown experimentally that the interaction of CO_2 with olivine, a typical cumulus mineral of the basic intrusions, under subsolidus conditions (P = 200 MPa, T = = 950°C) leads to oxidation of the faylitic minal and reducing of fluid. At a low silica activity in a fluid buffered by olivine – periclase reaction, the content of CO in CO_2 reaches a maximum value of 14 mol. %, which corresponds to fO_2 = QFM-2. With such a CO content, platinum from the capsule walls was dissolved in the fluid in the form of carbonyl and redeposited together with spinel in olivine cracks. It has been experimentally established that upon reaction with pyrrhotite under the same P-T conditions, the CO_2-H_2O fluid is reduced with a decrease in oxygen fugacity to a level close to the QFM buffer. Analysis of the composition of fluid captured in an albite glass trap by micro-Raman scattering showed the formation of saturated (C_2H_6 и CH_4) and unsaturated (with functional groups CH=CH и =CH_2) hydrocarbons, CO, H_2 and H_2S. The platinum of the capsule walls has buffered the sulfur fugacity at a low level of Pt-PtS buffer, resulting in low content of sulfur species in the fluid and dissolution of Pt in carbonyl form. Crystallization of the isoferroplatinum from such a fluid was observed experimentally. Preliminary data has been obtained indicating that the carbonic fluid containing CO is leaking Cr from the Cr-spinel, which increases the range of the Cr/(Al + Cr) ratio with constant Fe^{3+}/(Al + Cr) at the surface. All established experimental effects of fluid interaction with cumulus minerals of the basic-ultrabasic intrusions have been found in Nature. This supports the assumption about the important role of such interaction in the formation of PGE deposits of the low-sulfide type.

Keywords: ultrabasic-basic intrusions, PGE deposits, magmatic sulfide, olivine, spinel, fluid CO-CO_2

ПЕТРОЛОГИЯ, 2021, том 29, № 4, с. 429–448

УДК 552.323:550.4.08

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ПРИРОДНЫХ РАСПЛАВАХ РИОЛИТОВОГО СОСТАВА МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА[1]

© 2021 г. А. А. Котов[a, *, **], С. З. Смирнов[b], П. Ю. Плечов[c, e], Э. С. Персиков[f], Н. В. Черткова[f], И. А. Максимович[b, d], Н. С. Карманов[b], П. Г. Бухтияров[f]

[a]Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai, Japan

[b]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

[c]Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия

[d]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

[e]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

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

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

**e-mail: kotov.alexey.s1@dc.tohoku.ac.jp

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.
После доработки 18.01.2021 г.
Принята к публикации 29.03.2021 г.

Представлены результаты разработки методики определения содержания воды в сильно полимеризованных риолитовых и риодацитовых стеклах расплавных включений. Она предполагает одновременное определение содержания воды двумя методами: рентгеноспектрального микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, рамановская спектроскопия) для взаимной верификации одного метода другим. Калибровка метода КР-спектроскопии была проведена с использованием набора стандартов синтетических стекол гаплогранитного состава (SGS) с содержанием воды от 1.8 до 5.9 мас. %. Полученная калибровка была верифицирована путем анализа эталонных стекол на основе природного риолитового обсидиана (NRS) с содержанием воды от 4.7 до 9.9 мас. %. В качестве калибруемых параметров были выбраны два соотношения: 1) площадей линии колебаний в диапазоне 2900–3800 см$^{-1}$ к площади линий решеточных колебаний (Si–O и Al–O связей) в диапазоне 850–1200 см$^{-1}$ (A_w/A_s), 2) соотношение интенсивностей линии колебаний O–H связей в области 3550–3560 см$^{-1}$ и линии 480 см$^{-1}$ в области решеточных колебаний (I_{3550}/I_{480}). В результате получены калибровочные уравнения $C_{H_2O} = 0.8458\frac{A_w}{A_s}(\sigma) \pm 0.17$ мас. % и $C_{H_2O} = 11.494\frac{I_{3550}}{I_{480}}(\sigma) \pm$ ± 0.21 мас. %. Сопоставление концентрации воды в эталонных стеклах, определенной методом КР-спектроскопии с применением соотношений A_w/A_s и I_{3550}/I_{480} и измеренной методом рентгеноспектрального микроанализа, показало хорошую сходимость. Метод рентгеноспектрального микроанализа использовался для определения содержания воды в стеклах путем пересчета избыточного содержания кислорода. Методика применялась для определения содержания воды в стеклах непрогретых стекловатых расплавных включений в минералах из пемз дацитового и риолитового составов кальдерных извержений оз. Курильского (Камчатка), перешейка Ветрового и залива Львиная Пасть (о. Итуруп, Курильские острова) и вулканического центра Окатаина (Новая Зеландия). Использование различных отношений A_w/A_s и I_{3550}/I_{480} позволяет минимизировать влияние наложений линий минерала-хозяина на низкочастотную часть КР-спектров стекол расплавных включений. Установлено, что использование отношения I_{3550}/I_{480} для расплавных включений в пироксенах дает более надежные результаты, чем отношение A_w/A_s, в то время как для включений в кварце и плагиоклазе предпочтительнее использование A_w/A_s. Содержание воды во включениях риолитового расплава крупных кальдерных извержений варьировало от 0.5 до 7.9 мас. %. Описанная в работе методика может использоваться в рутинном режиме для надежного измерения содержания воды в стеклах расплавных включений, размером не менее 10 мкм, содержащих как минимум 0.5 мас. % H_2O.

[1] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S086959032104004X для авторизованных пользователей.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, КР-спектроскопия, водосодержащие силикатные стекла, калибровка, риолитовый расплав, расплавные включения, кальдерные извержения

DOI: 10.31857/S086959032104004X

ВВЕДЕНИЕ

Магматические расплавы являются одной из важнейших сред, обеспечивающих эндогенную циркуляцию воды и других летучих компонентов в различных тектонических обстановках. Если в глубинных зонах Земли эту роль играют расплавы базитовых и андезитовых магм, то в верхних горизонтах земной коры особую важность приобретают магмы кислого состава. Они способны растворять большие количества воды, фтора и хлора. По этой причине именно с эволюцией кислых магм в большинстве случаев связано развитие очагов катастрофических извержений вулканов и образование месторождений полезных ископаемых. Летучие компоненты, среди которых главную роль играют вода, углекислота и соединения серы, транспортируемые кислыми магмами к поверхности Земли при извержениях вулканов, попадают в атмосферу и таким образом влияют на ее экологию и климат. Из этого следует, что прямое определение содержания воды в кислых расплавах имеет большое значение для правильного понимания процессов транспорта летучих компонентов в недрах планеты и моделирования влияния эндогенных флюидов на климат, состав атмосферы и условия обитания на ее поверхности.

Разработано множество методов определения содержания воды в природных и искусственных силикатных расплавах. Для исследования природных объектов, таких как вулканы или рудоносные интрузивы, обычно используют стекла основной массы породы или микровключений в минералах. Как правило, они обладают микроскопическими размерами и методы валового анализа для них не применимы. Чаще всего концентрации воды в микровключениях расплавов в минералах в настоящее время измеряются с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (Devine et al., 1995; Zajacz et al., 2005). Наиболее чувствительными методами являются титрование по методу Карла Фишера (КФТ) и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Behrens et al., 1996). При использовании метода КФТ исследуемое вещество полностью расходуется во время анализа. Высокоточные измерения с помощью Фурье-ИКС требуют очень тщательной и трудоемкой подготовки образцов.

Для непосредственного определения воды в природных стеклах и расплавных включениях все большую популярность приобретает метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия), впервые примененный для этого независимо друг от друга Р. Томасом (Thomas et al., 1999) и А. Шабиро (Chabiron, 1999) и впоследствии подробно описанный в (Thomas, 2000). За последующие годы он стал применяться и усовершенствоваться многими другими исследователями, например (Chabiron et al., 2004; Holtz et al., 2005; Zajacz et al., 2005; Behrens et al., 2006; Le Losq et al., 2012; Plechov et al., 2015). Этот метод активно используется для изучения геологических материалов и позволяет анализировать небольшие (до 2–3 мкм) расплавные включения (РВ) и фрагменты стекол основной массы.

В настоящей работе предлагается новая методика определения содержания воды в сильно полимеризованных силикатных стеклах с высоким содержанием SiO_2, предполагающая комбинирование метода КР-спектроскопии с рентгеноспектральным микроанализом.

Особенности спектра комбинационного рассеяния стекол с высоким содержанием SiO_2

Спектр водосодержащего силикатного стекла условно может быть представлен в виде двух независимых частей: низкочастотной (0–1300 см$^{-1}$) и высокочастотной (2900–4000 см$^{-1}$). Низкочастотная часть спектра, которую также называют решеточной, отвечает колебаниям Si–O–Si, Al–O–Si и Si–O в структуре алюмосиликатных стекол. Она отражает состав силикатного стекла и степень его полимеризации (Mysen et al., 1982; Neuville, Mysen, 1996; Matson et al., 1983; McMillan, 1984). Известно, что по мере увеличения содержания SiO_2 и других катионов, входящих в тетраэдры каркаса (Al, Ti, Fe^{3+}), увеличивается степень полимеризации, и, с точки зрения структуры, силикатный расплав становится похож на сильно полимеризованный расплав чистого кремнезема. В его КР-спектре наиболее интенсивной является широкая линия с максимумом между 400 и 500 см$^{-1}$, которая приписывается симметричным колебаниям Si–O–Si связей в кремнекислородном каркасе (Matson et al., 1983). В современной литературе эта линия интерпретируется по-разному (см. Schiavi et al., 2018 и ссылки в ней). Однако все авторы сходятся на том, что ее интенсивность и частота зависят от степени полимеризации и связаны с колебаниями структурных единиц Q^4 (цифра обозначает число мостиковых атомов кислорода, приходящихся на один кремнекислородный тетраэдр). Она доминирует в сильно полимеризованных стеклах и имеет более низкую интенсивность в

стеклах с меньшей степенью полимеризации (Zajacz et al., 2005; Le Losq et al., 2012; Schiavi et al., 2018). Некоторые авторы отмечают, что увеличение степени полимеризации приводит к увеличению ее волнового числа (Matson et al., 1983; Анфилогов, Быков, 1998; Rossano, Mysen, 2012). Геометрия пика 400–500 см$^{-1}$ может быть осложнена плечом за счет наложения линии в районе 570–580 см$^{-1}$. Ее связывают с деформационным или смешанным валентно-деформационным колебанием в структурных единицах Q^2 (Furukawa et al., 1981). Она, по-видимому, должна лучше проявляться по мере снижения степени полимеризации.

В спектре кварцевого стекла в области около 600–800 см$^{-1}$ выделяются малоинтенсивные линии, которые также фиксируются в спектрах высококремнистых стекол сложного состава. Линию в районе 800 см$^{-1}$ связывают с колебаниями сильно полимеризованного кремнекислородного каркаса. В работах (Mysen et al., 1980; Furukawa et al., 1981; McMillan, 1984; Rossano, Mysen, 2012; Matson et al., 1983; Le Losq et al., 2012) отмечается, что она характерна для стекол с наиболее высоким содержанием SiO_2 и ее интенсивность сильно увеличивается с увеличением степени полимеризации. В других исследованиях, однако, эту линию связывают с валентными колебаниями концевых атомов кислорода (McMillan et al., 1994; Neuville et al., 2006).

Линии в диапазоне 800–1200 см$^{-1}$ связывают с Si–O и Si–O–Si колебаниями в структурных единицах Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 (Mysen et al., 1980; Matson et al., 1983; McMillan, 1984; Wang et al., 1993; Zotov, Keppler, 1998; Mysen, 1997, 1999; Rossano, Mysen, 2012). В этом диапазоне в спектре кварцевого стекла выделяется две достаточно сильных линии 1060 и 1190 см$^{-1}$. Их относят к ассиметричным валентным колебаниям связей O–Si–O в полимеризованном каркасе (Matson et al., 1983; McMillan, 1984). По мнению (Анфилогов, Быков, 1998), наиболее интенсивная полоса с центром 1050–1100 отвечает валентным колебаниям концевых атомов кислорода в структурных единицах Q^3. Полосы с максимумом в областях 950–980 и 900 см$^{-1}$ связаны с колебаниями атомов кислорода в структурных единицах Q^2 и Q^1 соответственно (Анфилогов, Быков, 1998; McMillan, 1984).

Присутствие железа в стеклах способствует появлению еще одного пика с центром около 940–970 см$^{-1}$, который отвечает Fe–O–Si колебаниям в структурной единице Q^3 (Wang et al., 1993, 1995; Sharma et al., 1997). В работе (Behrens et al., 2006) отмечается также наличие линии 913 см$^{-1}$, которую они относят к колебаниям Si–OH.

Соотношение интенсивностей и волновых чисел разных линий в диапазоне решеточных колебаний напрямую зависит от безводного состава стекла. В частности, от соотношения Al/(Si + Al) (Neuville, Mysen, 1996), содержания щелочей (Matson et al., 1983) и железа (Wang et al., 1993, 1995). Хотя присутствие воды напрямую не сказывается на характере спектра стекол в диапазоне 200–1500 см$^{-1}$, содержание воды влияет на степень полимеризации расплава и, соответственно, на вариации соотношения интенсивностей линий, отвечающих колебаниям Q^1–Q^4.

В высокочастотной части спектра проявлены колебания связей O–H (3200–3700 см$^{-1}$) в молекулах воды и гидроксильных группах, входящих в состав силикатных стекол (Анфилогов, Быков, 1998). Также наличие молекулярной воды в составе силикатных стекол может проявляться в виде линии 1630 см$^{-1}$ (Thomas, 2000). Однако слабая интенсивность этой линии не позволяет ее использовать для получения надежных количественных измерений (Behrens et al., 2006).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Калибровочные стандарты

Исходя из анализа спектральных характеристик силикатных стекол, мы применили для калибровки два набора стандартов: синтетические стекла гаплогранитного состава (SGS) с содержанием воды от 1.8 до 5.9 мас. % H_2O и стекла на основе природного риолитового обсидиана (NRS) с содержанием воды от 4.7 до 9.9 мас. %. Составы эталонных стекол приведены в табл. 1. Набор SGS использовался для построения калибровочных кривых, а набор NRS – для их верификации.

Стекла SGS были синтезированы Б. Грохау в Германии (Институт минералогии, Университет Ганновера, Германия) в 1993 г. и предоставлены в распоряжение В.П. Чупина (Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск). Метод получения стекол не раскрывался. Содержание воды в нем было измерено методом КФТ и заверено методом рентгеноспектрального микроанализа, который будет описан ниже.

Для синтеза водосодержащего риолитового стекла набора NRS использовался однородный образец обсидиана (Артени, Армения), который изначально содержал около 0.47 мас. % H_2O (Степанов и др., 2016). Цилиндрические фрагменты обсидиана выдерживали в присутствии чистой воды в течение 48 ч при температуре выше температуры ликвидуса водосодержащего риолита (1000–1100°C) и различном давлении (от 4.2 до 10 кбар) в аппаратах высокого давления типа “газовая бомба” (IHPV) и “цилиндр–поршень” в Институте экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка. В ходе синтеза происходило полное плавление риолита и его насыщение водой. Содержание воды и однородность синтезированных стекол оценивались несколькими независимыми методами – КФТ,

Таблица 1. Составы эталонных стекол наборов SGS и NRS и результаты измерения калибруемых отношений методом КР-спектроскопии

Компоненты	GL-1	GL-2	GL-3	GL-4	GL-5	Che-n2	Che-n3	Che-n4	Che-n9
	Синтетические стекла гаплогранитного состава (SGS)					Природный обсидиан риолитового состава (NRS)			
n	22	14	15	15	14	6	4	3	4
SiO_2	75.08	72.86	74.94	71.49	71.17	72.92	73.88	74.57	72.31
TiO_2	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	0.08	0.08	0.09	0.14
Al_2O_3	13.19	13.17	13.29	12.76	12.57	12.47	12.55	12.66	12.30
FeO	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	0.10	0.17	0.48	0.05
MnO	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	0.06	0.06	0.05	0.05
MgO	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	0.06	0.06	0.07	0.06
CaO	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	0.49	0.52	0.50	0.47
Na_2O	4.75	4.63	4.79	4.43	4.36	2.63	3.13	3.17	2.54
K_2O	5.23	5.24	5.46	5.12	4.88	2.28	3.37	3.95	2.27
P_2O_5	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	0.01	0.02	0.01
SO_3	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	0.01	НПО	НПО	НПО
Cl^-	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	0.04	0.05	0.04	0.05
Сумма	98.25	95.90	98.49	93.80	92.97	91.14	93.87	95.60	90.23
H_2O КФТ	2.12	3.84	1.84	5.83	5.92	8.88	6.06	4.71	9.93
H_2O РСМА	2.65	4.28	2.07	5.93	6.70	НО	НО	НО	НО
100NBO/T[1]	16	29	14	45	46	62	42	33	70
A_w/A_s (1σ)	2.85 ± 0.16	4.70 ± 0.18	2.24 ± 0.19	6.68 ± 0.40	6.91 ± 0.32	9.35 ± 0.08	7.58 ± 0.31	4.54 ± 0.19	9.93 ± 0.19
I_{3550}/I_{480} (1σ)	0.183 ± 0.005	0.331 ± 0.020	0.151 ± 0.008	0.458 ± 0.030	0.558 ± 0.012	0.679 ± 0.015	0.53 ± 0.032	0.416 ± 0.033	0.707 ± 0.022

Примечание. Здесь и в табл. 2: *n* – количество измерений методом рамановской спектроскопии, НПО – ниже предела обнаружения, НО – не определялось.
[1]100NBO/T по (Персиков, 1984).

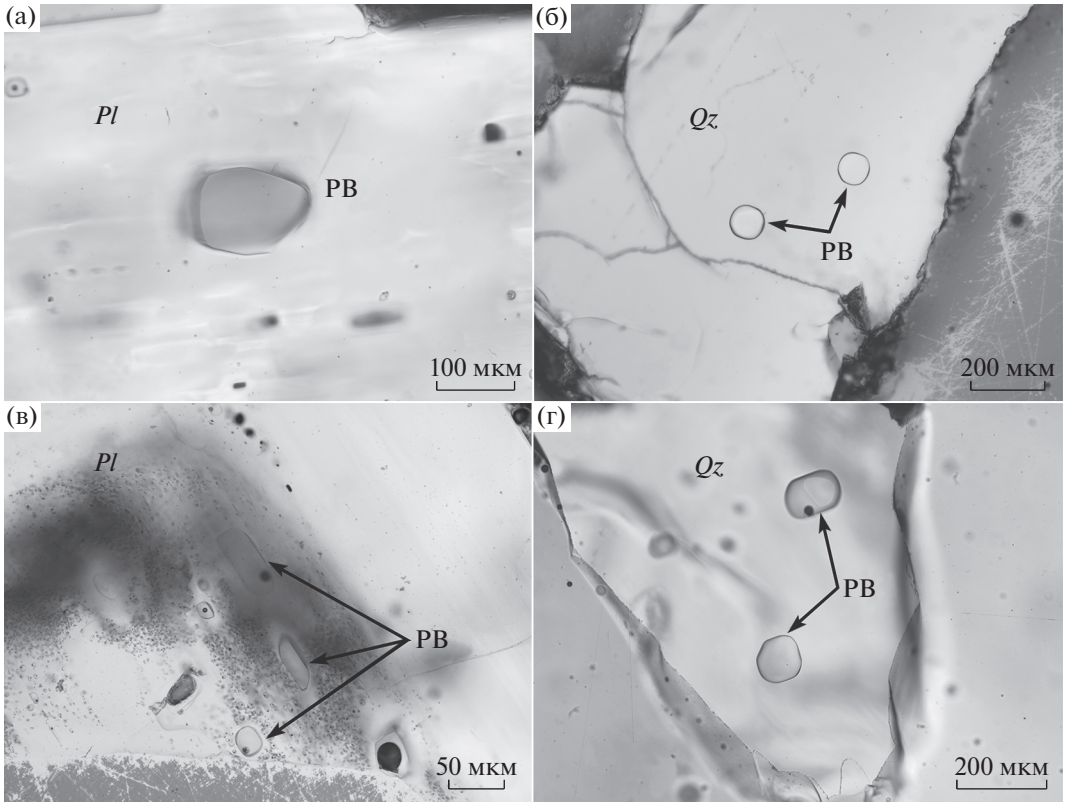

Рис. 1. Расплавные включения (РВ) в минералах пемз кальдерных извержений оз. Курильского, п-ов Камчатка (а), перешейка Ветровой, о. Итуруп (б), залива Львиная Пасть, о. Итуруп (в), вулканического центра Окатаина, Новая Зеландия (г).
Qz – кварц, *Pl* – плагиоклаз.

ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия (Степанов и др., 2016).

Расплавные включения

Для проверки применимости разработанного комплексного метода определения содержания воды были исследованы расплавные включения (РВ) во вкрапленниках пемз из пемзово-пирокластических толщ крупных кальдерообразующих извержений Курило-Камчатской островной дуги (оз. Курильское (7600 ^{14}C) (Южная Камчатка) (Ponomareva et al., 2004), перешейка Ветрового (ПВ) (20000 лет назад (метод термолюминесценции)) (Smirnov et al., 2019), залива Львиная Пасть (ЛП) (13000 ^{14}C (Дегтерев и др., 2015) (о. Итуруп, Курильские острова)) и Новозеландской островной дуги (вулканический центр Окатаина в зоне Таупо (ТП) (пемзы моложе 65 тыс. лет (Davidson, Kamenetsky, 2007))). Все вкрапленники в пемзах содержат большое количество природно-закаленных расплавных включений. В большинстве случаев они содержат прозрачное бесцветное стекло. Реже помимо стекла во включениях присутствует небольшой усадочный пузырек (рис. 1а–1г).

Зерна кварца, плагиоклаза и пироксенов из пемз перечисленных выше извержений монтировались в шашки из эпоксидной смолы. Перед измерением включения выводились на поверхность стачиванием на алмазных пастах таким образом, чтобы большая их часть оставалась в минерале-хозяине, а на поверхности обнажалась только небольшая площадка, которая необходима для последующего микрозондового анализа включения. Это позволяет уменьшить степень наложения линий минерала-хозяина при регистрации КР-спектров.

Метод съемки эталонов и расплавных включений при калибровке КР-спектрометра

При определении содержания воды в силикатных стеклах методом КР-спектроскопии существует два подхода к калибровке: калибровка с внешним и внутренним стандартом. Калибровка с внешним стандартом обычно подразумевает определение соотношений площади или интенсивности линии воды в исследуемом стекле с ее интенсивностью или площадью в спектрах стекол с известным содержанием воды (Behrens et al., 2006; Thomas et al., 2008).

Базовый принцип “внутренней” калибровки состоит в измерении отношений площадей или интенсивностей линий в высокочастотной (водной) и низкочастотной (решеточной) областях спектра. Эти отношения напрямую коррелируют с содержанием воды в изучаемом стекле. В аналитической химии под использованием “внутреннего” стандарта подразумевается нормирование измеряемых характеристик, в данном случае соотношения площадей линии воды и суммы площадей индивидуальных линий решеточных колебаний на содержание одного из компонентов стекла, которое было определено иным способом. Однако предлагаемые в работах (Chabiron et al., 2004, Zajacz et al., 2005; Le Losq et al., 2012) методики калибровки не предполагают соотнесения площадей отдельных пиков или их суммы в области решеточных колебаний с содержанием компонентов, участвующих в построении каркаса, а именно Si и Al. По сути, они предполагают использование внешнего стандарта с известным содержанием воды, но не для отдельной линии, а для соотношения площадей пиков или групп пиков.

В разное время исследователями предлагались различные отношения в качестве калибруемого параметра. Так, например, в (Behrens et al., 2006) использовано отношение площади линии воды к суммарной площади линий в области 20–1500 см$^{-1}$, в (Chabiron et al., 2004) использовано отношение площади линии воды к площади линии в области 490 см$^{-1}$, а (Zajacz et al., 2005; Plechov et al., 2015) предлагают использование отношение площади линии воды к суммарной площади линий в области 850–1300 см$^{-1}$.

В качестве калибруемого параметра в настоящей работе были выбраны две величины: 1) соотношение площади линии, отвечающей колебаниям связей O–H в диапазоне 2900–3800 см$^{-1}$ к сумме площадей линий решеточных колебаний в области 850–1200 см$^{-1}$ (A_w/A_s), подобно методике (Zajacz et al., 2005); 2) отношение интенсивности линии воды в диапазоне 3550–3560 см$^{-1}$ к интенсивности линии вблизи 480 см$^{-1}$ в низкочастотной области спектра (I_{3550}/I_{480}).

КР-спектр каждого стандартного стекла был снят несколько раз в различных точках. Измерения проводились с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 в Институте геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск. Позиционирование лазерного луча производилось с помощью встроенного поляризационного микроскопа Olympus BX-41. Для возбуждения использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм и выходной мощностью 75 мВт. Регистрация проводилась с помощью CCD детектора, охлаждаемого до –70°C элементом Пельтье. Анализ проводился в геометрии обратного рассеяния. Для сбора рассеянного света использовался объектив 100× с числовой апертурой 0.9. Спектры были получены в диапазонах 100–1300 и 2900–4000 см$^{-1}$. Калибровка спектрометра проводилась по линии кремния 520.7 см$^{-1}$. Спектральное разрешение дифракционной решетки составляло 1800 штр/мм.

Для проверки влияния величины конфокального отверстия на воспроизводимость результата были проведены измерения с различными размерами диафрагмы (50–300 мкм) при неизменности других параметров в течение одного цикла. Также для проверки воспроизводимости результата были проведены измерения одних и тех же эталонных стекол с различием во времени накопления сигнала и количестве циклов накопления. Время и количество циклов накопления в пределах спектрального окна варьировалось от 5 с × 5 циклов до 20 с × 20 циклов. Для проверки стабильности калибровки было сделано 10 серий измерений эталонных стекол с различным интервалом в течение одного года.

Особое внимание было уделено фокусировке лазера. Известно, что чем глубже расположен фокус лазера, тем сильнее рассеянное излучение поглощается стеклом. При этом степень поглощения для высоко- и низкочастотных частей спектра на разных глубинах значительно различается (Schiavi et al., 2018). При этом (Schiavi et al., 2018) показано, что наиболее подходящей глубиной фокусировки является та, на которой достигается максимальная интенсивность полосы, отвечающей колебаниям O–H, и минимальное отношение площади этой полосы к суммарной площади низкочастотной части спектра (A_w/A_s). Следуя этим выводам, при изучении стекол регистрация спектра проводилась при фокусировке лазера на глубине 5–7 мкм. В Supplementary, ESM_2.pdf[2] приведены результаты эксперимента для эталона GL-4, показывающие зависимость глубины фокусировки и величин A_w, A_s, I_{3550}, I_{480}, A_w/A_s, I_{3550}/I_{480}, а также $A_w/A_{s(\mathrm{total})}$, где $A_{s(\mathrm{total})}$ – суммарная площадь всех пиков в области 100–1200 см$^{-1}$ после вычитания базовой линии.

Измерения стандартных стекол показали, что такие параметры, как величина конфокального отверстия и различия во времени накопления сигнала, не оказывают существенного влияния на полученные результаты. Разброс значений для одной и той же точки измерения, обусловленный различными размерами конфокального отверстия и изменением времени накопления, не превышал ±0.15 мас. %. Проверки стабильности измерений

[2] Результаты исследований приведены в Supplementary materials к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах https://elibrary.ru/ и http://link.springer.com/ соответственно:
ESM_1. xlsx – Состав и содержание воды в РВ;
ESM_2. pdf – Изменение интенсивности и площади линий стекла от глубины фокусировки лазера.

для одного и того же стандарта в течение нескольких месяцев показали, что различия в оценках содержания воды варьируют в пределах ±0.18 мас. %.

КР-спектры стекол РВ снимались при тех же параметрах, что и эталонные стандарты. Исключение составляли только размер конфокальной диафрагмы и время накопления спектра, которые регулировались в зависимости от размера включения. Минимальный размер конфокального отверстия составил 30 мкм для включений 5–10 мкм, максимальный – 300 мкм для включений >100 мкм. Время накопления сигнала изменялось от 25 с/спектральное окно для крупных РВ до 400 с/спектральное окно для мелких РВ.

Определение содержания воды в силикатных стеклах методом КР-спектроскопии

Общепринятая процедура обработки КР-спектров проходит в три этапа: 1) введение частотно-температурной коррекции Лонга (Long, 1977), 2) вычитание базовой линии и 3) деконволюция и интегрирование интересующих частей спектра.

Частотно-температурная коррекция Лонга заключается в коррекции интенсивности необработанного спектра с учетом длины волны возбуждающего излучения и окружающей температуры. Эта поправка необходима для сравнения спектров, полученных с разными длинами волн или при разных температурах (Long, 1977; Neuville, Mysen, 1996). В настоящем исследовании все спектры снимались с одной длиной волны возбуждающего лазера и без значительных колебаний температуры в ходе анализа. Попытки использовать коррекцию Лонга для спектров эталонных стекол набора SGS продемонстрировали незначительное влияние ее применения на итоговые значения A_w/A_s или I_{3550}/I_{480}. Аналогичный результат был получен ранее (Zajacz et al., 2005; Mercier et al., 2009). Поэтому обработка полученных данных в нашем исследовании проводилась без введения коррекции Лонга.

Вычитание базовой линии для учета влияния фона проводилось отдельно для каждого из диапазонов. В настоящей работе использовалось вычитание ломанной линии, проведенной по минимумам спектров в точках: 100, 180 ± 5, 700 ± 10, 850 ± 5, 1200 см$^{-1}$ для области решеточных колебаний. В области колебаний связей O–H в качестве базовой была выбрана прямая линия, соединяющая точки с волновыми числами 2900 см$^{-1}$, 3800 см$^{-1}$ (рис. 2а, 2б). Аналогичный подход к вычитанию базовой линии использовался, например, в работе (Severs et al., 2007).

При изучении стекол РВ в различных минералах наиболее сложным остается третий этап. Он заключается в выборе того участка области спектра решеточных колебаний, который будет подвергаться деконволюции и интегрированию. Эта проблема не возникает при съемке стандартных стекол, но из-за малых размеров РВ на их КР-спектры в диапазоне 100–1200 см$^{-1}$ неизбежно накладываются интенсивные линии спектра минерала-хозяина (рис. 3а–3г).

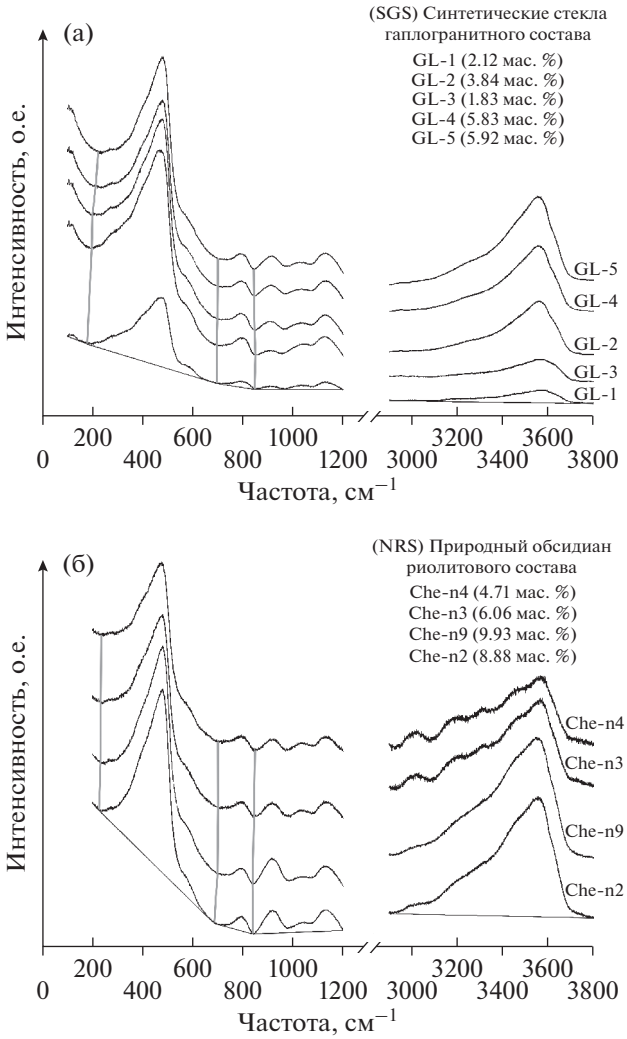

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния эталонных стекол SGS (а) и NRS (б).
Серые вертикальные линии проведены через промежуточные минимумы, используемые при построении базовой линии (пояснения см. текст).

В кварце и полевых шпатах главные линии расположены в диапазоне 400–520 см$^{-1}$ и близки к наиболее интенсивной линии спектра силикатного стекла с максимумом около 480 см$^{-1}$. Эти линии не мешают обработке спектров РВ в области 850–1200 см$^{-1}$, но могут накладываться на линию в области 480 см$^{-1}$ (Chabiron et al., 2004) (рис. 3а, 3б). Зачастую в сильно полимеризованных стеклах линия кварца или полевого шпата может не проявляться из-за высокой интенсивности линии

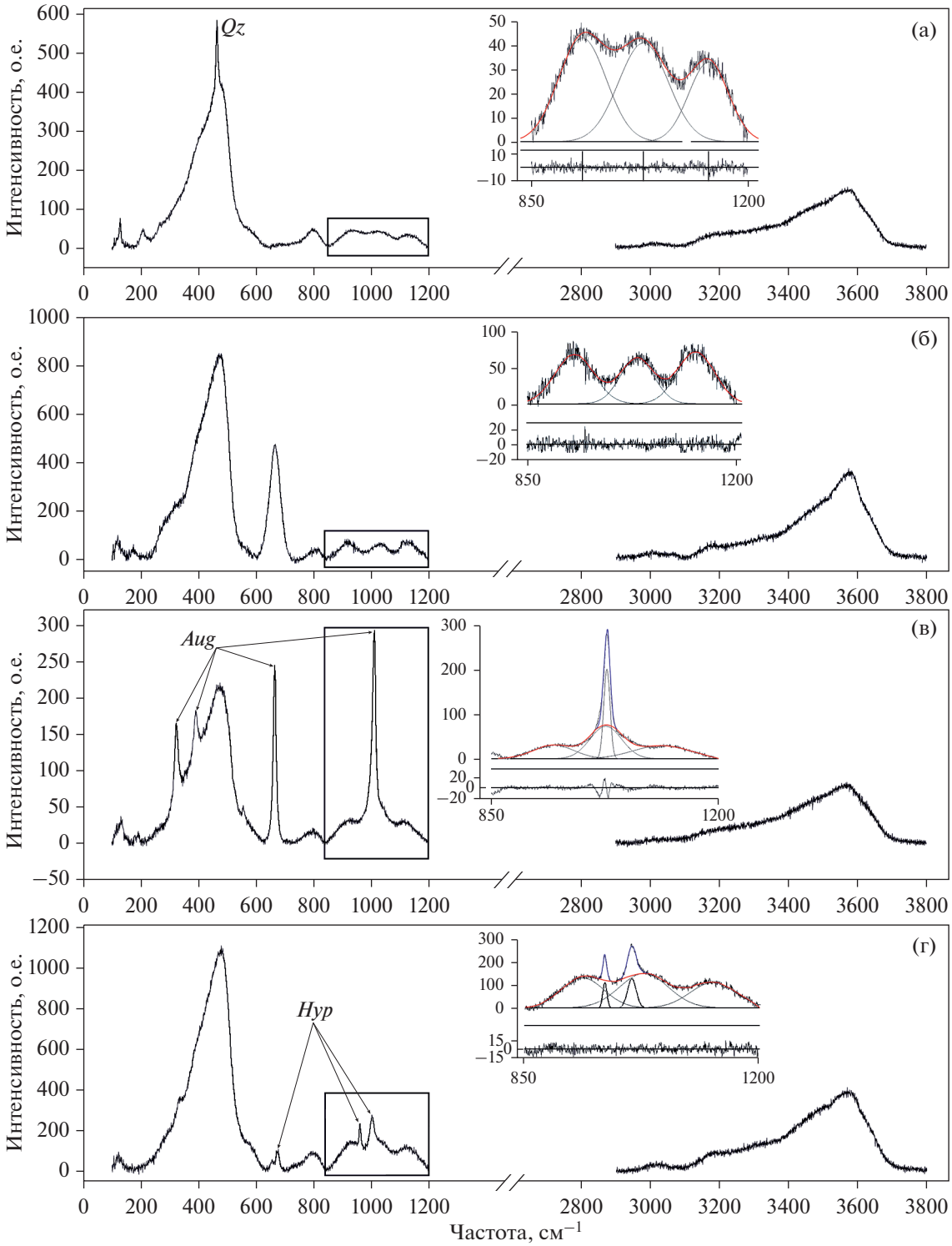

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния расплавных включений в кварце (а), плагиоклазе (б), авгите (в), гиперстене (г) из пемз перешейка Ветрового.
На врезках показаны примеры гауссовской деконволюции низкочастотной части КР-спектров включений при отсутствии (а, б) и наличии (в, г) наложения линий минерала-хозяина. Черными сплошными линиями показаны гауссовские компоненты, полученные при деконволюции. Красной линией показан результат суммирования пиков стекла. Синим цветом показана аппроксимированная линия минерала-хозяина. Под примерами деконволюции приведены остатки вычитания аппроксимированных пиков стекла из экспериментальных спектров включений. Стрелками указаны линии минерала-хозяина в исходных КР-спектрах стекол включений: *Qz* – кварц, *Aug* – авгит, *Hyp* – гиперстен.

стекла в области 480 см$^{-1}$. Особенно если анализируется крупное включение. Трудности могут возникать при работе с включениями небольшого размера, при анализе которых линии минерала-хозяина проявляются в низкочастотной части спектра. Высокая интенсивность линий кварца или полевого шпата зачастую делает невозможным корректную деконволюцию этой части спектра и ее дальнейшее использование.

КР-спектры темноцветных минералов (пироксены, амфиболы) содержат наиболее интенсивные линии в области 650–1030 (клино- и ортопироксены) и 670–1060 см$^{-1}$ (амфиболы) (рис. 3в, 3г). Кроме этого, достаточно интенсивные линии этих минералов присутствуют в диапазоне 200–400 см$^{-1}$. Таким образом, в темноцветных минералах все части спектров стекол РВ так или иначе могут быть осложнены линиями минерала-хозяина. Интенсивность линий стекла в диапазоне 850–1200 см$^{-1}$ не так значительна, как интенсивность пика в области 480 см$^{-1}$. По этой причине при регистрации спектра РВ в пироксенах почти неизбежно будут проявляться линии минерала-хозяина вне зависимости от размера включения.

Также частым акцессорным минералом в рассматриваемых породах является апатит. Так, например, во вкрапленниках пемз Курильского озера (п-ов Камчатка) и перешейка Ветрового (о. Итуруп, Курильские острова) зачастую встречаются комбинированные включения, содержащие стекло и апатит. В КР-спектре апатита наиболее интенсивная линия расположена около 980 см$^{-1}$ и может осложнять спектр стекла в этой области. С точки зрения осложнения спектра стекла апатит подобен пироксенам и делает затруднительным работу с частью спектра в диапазоне 850–1200 см$^{-1}$, однако не затрудняет работу с низкочастотной частью спектра в области основного силикатного пика 480 см$^{-1}$.

Для правильного определения суммарной площади и интенсивностей линий в области решеточных колебаний и вычитания линий минерала-хозяина процедура деконволюции проводилась с помощью программы Fityk 0.9.8 (Wojdyr, 2010).

На рис. 3а–3г представлены примеры деконволюции низкочастотной части спектра для стекол РВ из кварца, плагиоклаза и пироксенов перешейка Ветрового (о. Итуруп). Как видно, для включений в кварце и плагиоклазе не возникает сложностей при деконволюции спектра в диапазоне 800–1200 см$^{-1}$. Спектры РВ в пироксенах значительно осложнены линиями минерала-хозяина в этой области. В нашем случае для вычисления величины A_s в отношении A_w/A_s суммировались только компоненты, отвечающие линиям стекла, что в нашем представлении отвечает вычитанию линии минерала-хозяина из этой части спектра. Подобное вычитание приводит к увеличению общей погрешности. То же происходит, если на низкочастотную часть спектра стекла РВ в кварце накладывается интенсивный пик 465 см$^{-1}$. В связи с этим для получения хороших результатов в настоящей работе использовались единичные крупные включения. РВ в кварце выбирались так, чтобы в их спектрах на силикатный пик 480 см$^{-1}$ не накладывалась линия кварца.

Определение содержания воды методом рентгеноспектрального микроанализа

Для верификации данных, полученных методом КР-спектроскопии, мы воспользовались определением содержания воды в стеклах на основе прямого определения содержания кислорода методом рентгеноспектрального микроанализа. Точное определение содержания кислорода, как и других легких элементов (B, C, N, F), методом РСМА сопряжено с трудностями, обусловленными большими погрешностями поправок на матричные эффекты в длинноволновой области рентгеновского излучения, а также повышенными требованиями к качеству полировки поверхности образца и толщине токопроводящего покрытия. Важно также при анализе строго соблюдать геометрические условия: рабочее расстояние, угол отбора излучения, угол падения электронного пучка на образец. Указанные трудности в равной степени относятся как к волновым спектрометрам (ВДС), так и энергодисперсионным (ЭДС). Известно, что электронный пучок оказывает деструктивное воздействие на образцы с высокими содержаниями воды и/или щелочных элементов, выражающееся в изменении (дрейфе) регистрируемой интенсивности рентгеновского излучения во времени. Поэтому анализ РВ методом РСМА предпочтительно выполнять при низких токах электронного пучка с применением ЭДС, детектор которого обладает высокой чувствительностью регистрации излучения. В работе (Newbury, Ritchie, 2015) приводятся данные, в которых относительная погрешность определения кислорода методом РСМА с применением ЭДС в оксидах алюминия, кремния и железа не превышает 2%, при этом для обработки спектров используется некоммерческое программное обеспечение NIST DTSA-II EDS (Ritchie NWM, NIST DTSA-II software. www.cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/index.html) без указания используемых образцов сравнения.

В настоящей работе исследование состава РВ и сопутствующих минералов выполнялось на сканирующем электронном микроскопе MIRA-3 LMU (Tescan Orsay Holding) в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), оснащенном системой микроанализа INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Nanoanalysis), при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного пучка 1.5 нА с активным временем набора

спектров 60 с. В качестве образцов сравнения использовались чистые металлы (Ti, V, Cr, Mn, Fe), а также простые соединения Al_2O_3 (Al), SiO_2 (Si, O), NaCl (Cl) и минералы диопсид (Mg, Ca), альбит (Na) и ортоклаз (K). Учет матричных эффектов осуществлялся методом XPP из программного обеспечения системы микроанализа, при этом использовался режим расчета "все элементы определяемые – all elements analyzed". При данных условиях анализа нижняя граница определяемых содержаний для кислорода составляет 0.3 мас. %, а остальных компонентов – около 0.1 мас. %. Методика анализа и ее метрологические характеристики не отличаются от таковых, приведенных в работе (Лаврентьев и др., 2015).

Препаратами для исследования служили тонкие полированные пластинки породы, помещенные в эпоксидную смолу таким образом, что их поверхности были перпендикулярны оптической оси микроскопа. Препараты покрывались слоем углерода толщиной до 15 нм. Каждое включение анализировалось в двух точках при этом для снижения дрейфа интенсивности рентгеновского излучения под воздействием электронного пучка с высокой плотностью тока (диаметр 9 нм), приводящего к недоопределению концентраций Na и K (Morgan, London, 1996, 2005), и снижения влияния микрорельефа образца в исследуемой области анализ выполнялся в режиме малого растра с размером сканируемой области до 10 × 10 мкм^2 для РВ и до 20 × 20 мкм^2 для стандартных стекол. Кроме этого, при анализе РВ вблизи включения анализировался минерал-хозяин. Наш опыт свидетельствует, что сумма результатов анализа стехиометричных минералов (кварц, полевые шпаты, пироксены и т.д.) при соблюдении приведенных выше условий близка к 100%, а содержание определяемого кислорода совпадает с вычисленным по стехиометрии. Значимое (более 1 мас. %) отклонение суммы результатов анализа от 100% может быть обусловлено вариациями тока зонда, негоризонтальной поверхностью образца или отклонением реальной толщины углеродного покрытия от толщины, указанной для расчета поправок на матричные эффекты. Поэтому состав минерала-хозяина можно использовать как для оценки качества анализа включений, так и их корректировки. В частности, варьированием толщины напыления при расчете матричных поправок можно подобрать такую величину, при которой расчетное по стехиометрии и определяемое содержание кислорода совпадут. Если при этом сумма результатов анализа минерала-хозяина будет значимо отличаться от 100%, то результат анализа включения необходимо нормировать на эту сумму. При вычислении матричных поправок водосодержащих стекол присутствует систематическая погрешность, обусловленная неучетом влияния содержания водорода на величину матричных поправок, но эта погрешность вряд ли превышает 1% и ее влияние можно считать несущественным.

Избыточное содержание кислорода, связанного с водородом, определяется как разность между измеренным в ходе анализа и рассчитанным по стехиометрии оксидов. Таким образом, содержание воды во включении рассчитывается в соответствии со следующим выражением:

$$C_{H_2O} = 1.126\left(C_O - \sum C_i \frac{V_i A_O}{2A_i}\right),$$

где C_O, A_O – содержание и атомная масса кислорода, C_i, A_i, V_i – содержание, атомная масса и валентность i-го элемента, при этом содержание других неанализируемых элементов (B, C, N) считается несущественным. Так как содержание железа в эталонных стеклах и стеклах РВ в настоящей работе не превышало 1–2 мас. %, количеством окисного железа можно пренебречь, а при расчетах все железо можно считать закисным. В ходе анализа стекол РВ приемлемыми анализами считались те, у которых сумма оксидов, хлора и воды составляла 99.0–101.0 мас. %.

Для проверки правильности получаемых данных и воспроизводимости результатов методом РСМА были проанализированы эталонные стекла набора SGS, содержание воды в которых определено методами КФТ и КР-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры комбинационного рассеяния эталонных стекол

Спектры эталонных стекол из наборов SGS и NRS, приведенные на рис. 2а и 2б, имеют много общего как в области решеточных колебаний, так и в области колебаний связей O–H. В области решеточных колебаний доминирует линия с максимумом 470–480 см$^{-1}$, демонстрирующая, что стекла характеризуются сильной степенью полимеризации. Рассматриваемая линия на всех спектрах осложнена слабым плечом в области 570–580 см$^{-1}$. В области решеточных колебаний 600–1200 см$^{-1}$ в спектрах обоих наборов эталонных стекол присутствуют линии около 800, 920, 1030 и 1130–1135 см$^{-1}$.

Для характеристики химического состава и степени полимеризации расплава принято использовать отношение NBO/T, где NBO – количество немостиковых атомов кислорода в расплаве, а T – суммарное количество катионов, находящихся в тетраэдрической координации по кислороду. Для сильно полимеризованных кислых расплавов это отношение должно быть близко к нулю. В настоящей работе нами определялось отношение 100NBO/T, следуя работам (Персиков, 1984; Persikov et al., 1990). Предлагаемый параметр с большей чувствительностью отражает структурные особенности изучаемого расплава. 100NBO/T определяется из химического состава расплава, выраженного в мас. % оксидов, включая летучие компоненты, с использованием следующего уравнения: $\frac{100\mathrm{NBO}}{\mathrm{T}} =$

$= \frac{200(O - 2T)}{T}$, где O – суммарное количество грамм-ионов кислорода в расплаве, рассчитанное по формуле $\sum\left[\frac{nO(ox)}{M(ox)} \times C(ox)\right]$, где $nO(ox)$ – количество атомов кислорода в молекуле оксида, $M(ox)$ – молекулярный вес оксида, $C(ox)$ – концентрация оксида в мас. % при сумме анализа 100%. $T = Al^{3+} + Si^{4+} + Fe^{3+} + Ti^{4+} + P^{5+} + B^{3+}$ – суммарное количество грамм-ионов сеткообразователей, находящихся в тетраэдрической координации по отношению к кислороду и входящих в анионную часть структуры стекла (Персиков, 1984, Persikov et al., 1990). Таким образом, нами были получены значения 100NBO/T для всех стекол, задействованных в работе, с учетом концентрации воды, установленной электронно-микрозондовым анализом по избытку кислорода для расплавных включений и методом КФТ для эталонных стекол. Для стекол набора SGS значения 100NBO/T с учетом содержания воды, определенной методом КФТ, составляют 14–46, для стекол NRS – 33–70. Стекла изученных в настоящей работе расплавных включений имеют значения 100NBO/T в диапазоне 6–67, что близко к диапазону значений для эталонных стекол и свидетельствует о схожести их структур с точки зрения степени полимеризации.

На рис. 2 видно, что соотношение интенсивностей линий в диапазоне 800–1200 см$^{-1}$ приблизительно одинаково для всех эталонных стекол. Следовательно, соотношения структурных элементов Q^1–Q^3 в них не имеют больших различий. Наибольшей интенсивностью в этой части спектра обладает линия с волновым числом 1130–1135 см$^{-1}$, близкая к диапазону 1060–1190 см$^{-1}$ (Matson et al., 1983) в спектре кварцевого стекла. Их наличие можно связать с комплексным влиянием валентных колебаний в тетраэдрах Q^3, формирующих бесконечные слои, и в изолированных тетраэдрах с одним концевым кислородом, возникающих при добавлении щелочных металлов (Matson et al., 1983). Волновые числа этих линий в высококремнистых щелочных стеклах несколько выше тех, которые зафиксированы в ходе нашего исследования. В работе (Neuville, Mysen, 1996) показано, что добавление Al в количестве 0.2 Al/(Al + Si) приведет к смещению волнового числа в область более низких частот около 1140 см$^{-1}$, что и наблюдается в наших спектрах. Аналогично ведет себя и менее интенсивная линия, которая в спектре кварцевого стекла должна находиться в области 1060 см$^{-1}$. Повышение доли алюминия от 0 до 0.2 приведет к уменьшению волнового числа до ~1030 см$^{-1}$.

Линия в области 920 см$^{-1}$ присутствует во всех спектрах исследованных нами стекол и ее интенсивность сопоставима или выше интенсивности линии 1030 см$^{-1}$. Как уже отмечалось, на параметрах этой линии в области решеточных колебаний непосредственно может сказываться наличие растворенной в стекле воды (Behrens et al., 2006). Сопоставима с вышеупомянутыми и интенсивность линии около 800 см$^{-1}$, характерная для стекол и расплавов кремнезема с высокой степенью полимеризации.

В высокочастотной части спектров эталонных стекол присутствует широкая ассиметричная полоса с максимумом около 3550–3560 см$^{-1}$, приписываемая колебаниям O–H в молекулах воды и групп OH^- в силикатных стеклах.

Уравнение калибровки

По результатам измерений суммарных площадей “водной” части спектра в диапазоне 2900–3800 см$^{-1}$ и гауссовых компонент спектра стекла в диапазоне 850–1200 см$^{-1}$ после вычитания базовой линии в эталонных стеклах SGS получено уравнение калибровки:

$$C_{H_2O} = 0.8458\frac{A_w}{A_s}, \quad (1)$$

где C_{H_2O} – содержание воды в стекле, A_w – площадь линии колебаний связей O–H в диапазоне 2900–3800 см$^{-1}$, A_s – площадь группы трех линий, отвечающих колебаниям Q^2–Q^4 в диапазоне 850–1200 см$^{-1}$. Среднее стандартное отклонение калибровки (σ) ±0.21 мас. % (рис. 4а).

По результатам измерений интенсивностей линий в областях 3550 и 480 см$^{-1}$ после вычитания базовой линии в эталонных стеклах SGS получено уравнение калибровки:

$$C_{H_2O} = 11.494\frac{I_{3550}}{I_{480}}, \quad (2)$$

где C_{H_2O} – содержание воды в стекле, I_{3550}, I_{480} – интенсивности линии колебания связей O–H в диапазоне 2900–3800 см$^{-1}$ и линии около 480 см$^{-1}$ соответственно. Среднее стандартное отклонение (σ) ±0.17 мас. % (рис. 4б). При построении регрессии было принято, что обе калибровочные прямые проходят через начало координат.

Спектры эталонных стекол из набора NRS были сняты как образцы с неизвестным содержанием воды для проверки правильности калибровочных уравнений, полученных по набору стекол SGS. Сопоставление результатов приведено на рис. 4в, 4г.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ К СТЕКЛАМ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ИЗ ПЕМЗ КРУПНЫХ КАЛЬДЕРНЫХ ИЗВЕРЖЕНИЙ

Спектры стекол расплавных включений

РВ из всех четырех объектов, рассматриваемых в настоящей работе, близки по составу между собой и с эталонными стеклами (табл. 2). Стекла

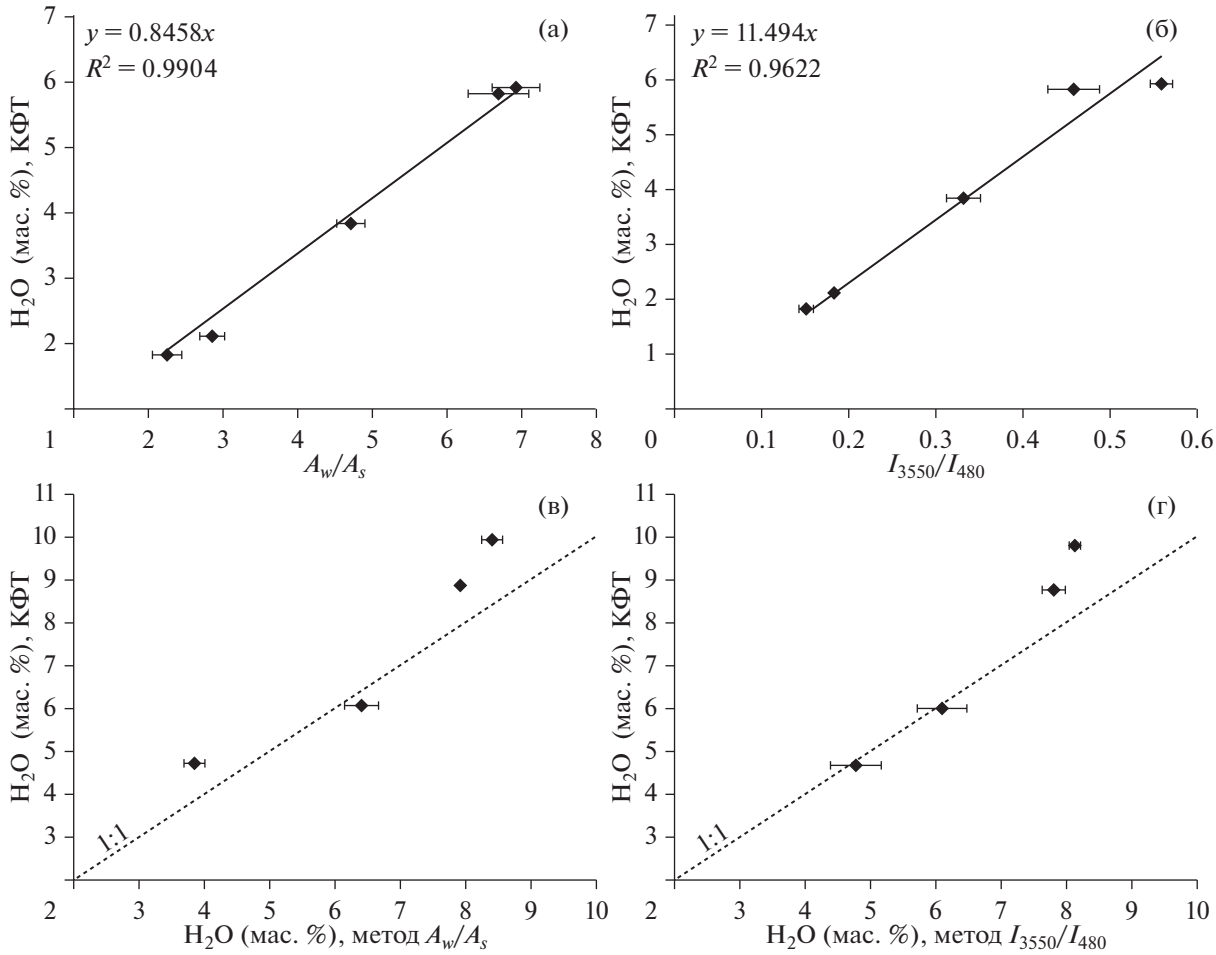

Рис. 4. Калибровочные линии по набору стекол SGS для A_w/A_s (а) и I_{3550}/I_{480} (б).
Сравнение результатов определения содержания воды в стеклах NRS, полученных методом КФТ с данными КР-спектроскопии по уравнениям eq. 1 (в) и eq. 2 (г).

расплавных включений перешейка Ветрового (ПВ), залива Львиная Пасть (ЛП) (о. Итуруп, Курильские о-ва) и оз. Курильского (ОК) (Камчатка) отличаются по содержанию K_2O (1.6–2.1 мас. %) от эталонов (4.9–5.5 мас. % K_2O) и расплавных включений в кварце пемз вулканического центра Окатаина в зоне Таупо (Новая Зеландия) (ТП) (4.0–5.2 мас. % K_2O) (см. Supplementary, ESM_1.xlsx). Примеры спектров комбинационного рассеяния РВ всех четырех объектов приведены на рис. 5. В низкочастотной части спектров РВ доминирует линия 480 см$^{-1}$, осложненная плечом 570–580 см$^{-1}$. Спектры изученных РВ имеют характерный пик в области 795–800 см$^{-1}$. В диапазоне 850–1200 см$^{-1}$ интенсивности линий около 940 и 1140 см$^{-1}$ могут вести себя по-разному. Как правило, после процедуры вычитания базовой линии интенсивность полосы 940 см$^{-1}$ выше или равна интенсивности полосы 1140 см$^{-1}$. Однако в спектрах РВ из зоны Таупо и в эталонных стеклах SGS наблюдается небольшое преобладание линии 1140 см$^{-1}$ (рис. 5), что может быть следствием повышенного содержания в них K_2O (Matson et al., 1983).

Критерии отбраковки некачественных анализов стекол расплавных включений

Описанное исследование фактически представляет собой определение содержания воды методом РСМА и двумя разными способами с применением КР-спектроскопии.

Для оценки правильности данных, полученных при определении содержания воды, суммировались ее содержания, полученные методом КР-спектроскопии с содержаниями других оксидов и элементов, определенных методом рентгеноспектрального анализа. Если сумма попадала в диапазон 99–101%, содержание воды, получен-

ное методом КР-спектроскопии, сравнивалось с концентрацией, определенной методом рентгеноспектрального анализа. Различия между этими содержаниями в указанном диапазоне сумм могли достигать 1 мас. %. Однако, если сузить интервал допустимых значений до 99.5–100.5%, различия между содержаниями воды, определенными разными методами, оказывались менее 1 мас. %, что хорошо согласуется с определенными ранее погрешностями измерения. По этой причине в настоящей работе анализами удовлетворительного качества считались те, сумма которых попадала в этот диапазон. Важно отметить, что по избранному критерию было отбраковано около 35% результатов.

Содержание воды в расплавах крупных кальдерных извержений

Кварц из пемз оз. Курильского содержит стекловатые природно-закаленные РВ (рис. 1а). Результаты детальных исследований отложений этого извержения и РВ приведены в (Ponomareva et al., 2004; Плечов и др., 2010). Пемзы этого извержения по составу варьируют от дацитов до риолитов, а среди игнимбритов встречаются андезитовые и андезибазальтовые составы (Ponomareva et al., 2004). Исследованные РВ в плагиоклазе имеют риолитовый состав (табл. 2). По данным (Плечов и др., 2010), содержание воды, определенное методом вторично-ионной масс-спектрометрии в этих РВ, составляет 5.96–7.44 мас. %. Согласно нашим исследованиям, в РВ из вкрапленников плагиоклаза установлено содержание воды от 2.5 до 7.9 мас. %. При этом большая часть ее установленных концентраций находится в диапазоне 5.3–6.6 мас. %.

В пемзах перешейка Ветрового на о-ве Итуруп стекловатые природно-закаленные РВ присутствуют в плагиоклазе, кварце (рис. 1б), гиперстене, клинопироксене, апатите, ильмените и магнетите. Спектры включений в плагиоклазе, кварце и пироксенах приведены на рис. 3 и 5. Детальное описание составов РВ и условий их захвата, в ходе которых отмечались значительные вариации содержания воды от 2.3 до 7.2 мас. %, приведено в (Kotov et al., 2017, Smirnov et al., 2019). Содержание воды, измеренное для РВ во вкрапленниках пемз перешейка Ветрового в ходе данного исследования, варьирует в диапазоне 2.4–7.4 мас. %. При этом большая часть полученных значений находится в диапазоне 3.5–5.5 мас. %.

Пемзы из отложений кальдерного извержения залива Львиная Пасть по химическому составу аналогичны пемзам перешейка Ветрового. Однако в отличие от них содержат в ассоциации минералов-вкрапленников амфибол, что указывает на

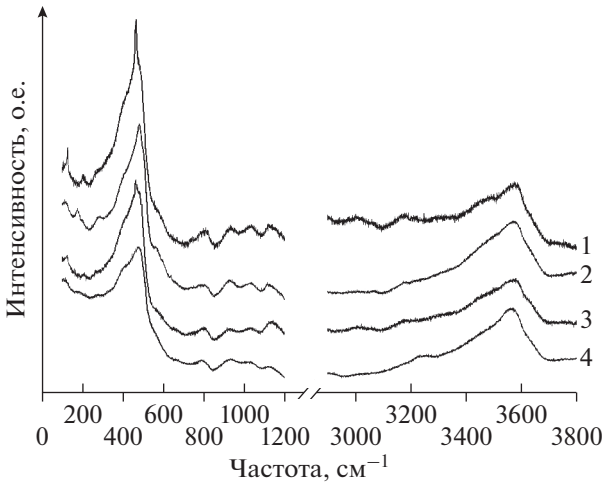

Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния стекол расплавных включений во вкрапленниках отложений кальдерообразующих извержений: 1 – залива Львиная Пасть, о. Итуруп, 2 – оз. Курильского, п-ов Камчатка, 3 – вулканического центра Окатаина, Новая Зеландия, 4 – перешейка Ветровой, о. Итуруп.
РВ (1, 3) находятся в кварце, РВ (2, 4) находятся в плагиоклазе.

иной флюидный режим и параметры становления магматического очага (Смирнов и др., 2017; Smirnov et al., 2019). Вкрапленники пемз залива Львиная Пасть также содержат однофазовые стекловатые включения, однако, в отличие от пемз перешейка Ветрового, они встречаются реже (рис. 1в). Зачастую РВ девитрифицированы. Среди дочерних фаз в подобных включениях встречается магнетит, а в КР-спектрах появляется линия этого минерала – 670 см$^{-1}$. По составу стекла таких включений практически не отличаются от стекол РВ пемз перешейка Ветрового (табл. 2). Ранее по недостатку суммы рентгеноспектрального анализа было сделано предположение, что содержание воды в стеклах РВ составляет 3.8–6.3 мас. % (Смирнов и др., 2017). Определенные в настоящей работе концентрации воды в стекловатых РВ в плагиоклазе пемз залива Львиная Пасть находятся в диапазоне 2.2–5.3 мас. %.

Вулканический центр Окатаина в зоне Таупо представляет собой крупный кальдерный комплекс диаметром 20 × 13 км. Образование кальдер связывают с 2–4 эпизодами, произошедшими между 557 и 33 тыс. лет назад (Cole et al., 2014). Пемзы кальдерных извержений имеют риолитовый состав. Кварц содержит стекловатые природно-закаленные РВ (рис. 1г). В большинстве из них присутствуют небольшие флюидные обособления, содержащие водный раствор, дочерние солевые фазы и газовый пузырек. Подобные РВ

Таблица 2. Представительные анализы стекол расплавных включений в минералах дацитовых и риолитовых пемз крупных кальдерных извержений Камчатки, Курильских островов и Новой Зеландии

Компоненты	It-15-52-35	It-15-57-9-1 3	54-tc-23 MI 2	15-60-22-1	It-15-11-35a-1	It-15-11-5b	It-15-16-4c	Ok-1 18-5	Ok-1 19-1	Ok-1 54-1	Tau-31-1	Tau-18	Tau-6 1	Tau-1
	перешеек Ветровой				залив Львиная Пасть			оз. Курильское			Окатаина, Таупо			
Минерал-хозяин	*Pl*	*Cpx*	*Opx*	*Qz*	*Pl*	*Pl*	*Pl*	*Pl*	*Pl*	*Pl*	*Qz*	*Qz*	*Qz*	*Qz*
SiO_2	74.78	70.81	73.78	75.60	73.73	73.80	76.82	73.57	69.75	70.06	73.61	75.13	74.54	73.13
TiO_2	0.32	0.35	0.40	0.26	0.29	0.30	0.23	0.41	0.35	0.50	0.12	0.00	0.13	0.13
Al_2O_3	11.11	13.11	11.37	10.91	11.52	11.32	11.32	12.46	11.85	12.31	11.85	11.98	11.54	12.29
FeO	1.59	1.89	2.66	1.56	1.49	1.39	1.51	2.11	1.76	2.17	1.05	1.02	1.12	0.98
MnO	0.05	НО	0.08	0.05	0.07	0.04	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО	НПО
MgO	0.27	0.35	0.28	0.28	0.32	0.27	0.27	0.44	0.35	0.45	0.02	НПО	0.08	0.00
CaO	1.55	2.11	1.49	1.44	1.74	1.72	1.57	1.64	1.55	1.76	0.58	0.54	0.61	0.61
Na_2O	3.88	4.32	4.24	4.19	4.18	3.82	3.90	4.39	4.16	4.05	3.49	4.14	3.80	4.04
K_2O	1.62	1.42	1.62	1.64	1.70	1.76	1.73	2.14	1.96	2.00	5.21	4.30	4.18	4.40
Cl^-	0.26	0.27	0.25	0.24	0.25	0.23	0.20	0.17	0.17	0.18	0.23	0.25	0.24	0.27
Сумма РСМА	95.42	94.70	96.15	96.16	95.30	94.66	97.56	97.33	91.91	93.48	96.15	97.35	96.24	95.84
H_2O РСМА	4.83	5.10	3.65	3.74	4.82	5.22	2.22	2.50	7.90	6.24	3.91	2.32	3.69	3.93
Сумма РСМА + H_2O	100.25	99.79	99.80	99.91	100.11	99.88	99.78	99.83	99.81	99.72	100.06	99.68	99.93	99.77
КР H_2O (A_w/A_s метод)	4.04	2.67	2.71	3.37	4.76	5.16	2.66	2.97	5.73	5.91	3.77	2.75	3.91	4.05
КР H_2O + РСМА (A_w/A_s метод)	99.46	97.37	98.86	99.53	100.06	99.82	100.22	100.29	97.65	99.39	99.92	100.10	100.16	99.89
КР H_2O (I_{3550}/I_{480} метод)	4.49	5.36	3.80	4.61	5.02	5.24	2.73	3.13	7.72	4.51	НО	4.03	5.38	3.64
КР H_2O + РСМА (I_{3550}/I_{480} метод)	99.91	100.06	99.95	100.77	100.32	99.90	100.29	100.46	99.64	97.99	–	101.38	101.62	99.48
100NBO/T	40	43	34	33	41	44	20	24	67	54	33	20	31	32

Примечание. Содержание главных элементов определялось методом ЭДС РСМА.

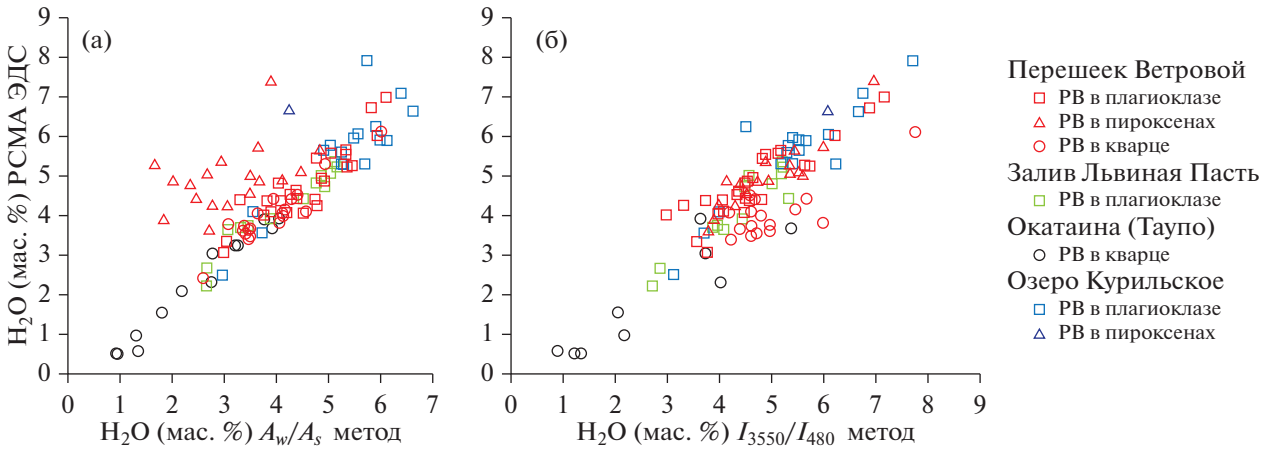

Рис. 6. Сравнение результатов определения содержания воды методом рентгеноспектрального анализа по избытку кислорода и методом рамановской спектроскопии по уравнению калибровки A_w/A_s (а) и уравнению калибровки I_{3550}/I_{480} (б).

описаны в работах (Davidson, Kamenetsky, 2007; Johnson et al., 2013; Смирнов и др., 2011). Примеры составов включений, изученных в настоящей работе, приведены в табл. 2. Все стекла имеют риолитовый состав с высоким содержанием K_2O. Наши измерения показали, что они обладают самой низкой концентрацией воды, полученной в ходе данного исследования (от 0.5 до 3.9 мас. %). Измерения методом КР-спектроскопии хорошо согласуются с измерениями методом рентгеноспектрального микроанализа. Однако полученный нами диапазон концентрации оказался ниже приведенного в работах (Johnson et al., 2013; Смирнов и др., 2011) 4–6 мас. %, измеренного методами ВИМС и Фурье-ИКС. Возможно, это связано с постзахватным выделением в изученных включениях высокоплотной водно-солевой флюидной фазы, о которой говорилось выше.

Результаты сравнения концентрации воды, измеренной методами рентгеноспектрального анализа и КР-спектроскопии с использованием разных уравнений калибровки, представлены на рис. 6а, 6б.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение воды в стеклах с помощью КР-спектроскопии имеет явное преимущество перед другими методами, благодаря своей недеструктивности, простоте подготовки препаратов и хорошей локальности. При изучении РВ в минералах и стекол в пепловых частицах эти преимущества делают его наиболее экспрессным из существующих методов, позволяющих в течение одного дня получить десятки определений. Вероятно, при современных темпах развития аналитического оборудования КР-спектрометры скоро станут распространенным рутинным методом в минералогических и петрологических исследованиях. Возможность количественного определения летучих компонентов в невскрытых включениях с локальностью около 1 мкм однозначно позволит перейти на новую ступень в изучении флюидного режима магматических систем.

Недостатком метода является высокий предел обнаружения, который связан со сложностью выделения колебаний O–H при низких концентрациях воды. Этот предел оценивается в 0.3 мас. % H_2O (Thomas et al., 2008; Le Losq et al., 2012; Plechov et al., 2015), но может быть понижен до 0.1 мас. % за счет увеличения времени накопления сигнала (Schiavi et al., 2018). В настоящей работе изучались синтетические стекла и включения кислых расплавов, содержание воды в которых существенно выше предела обнаружения. Часть стекол РВ могут существенно или полностью обезвоживаться в результате постзахватных процессов во включении (Плечов, 2014 и ссылки в ней), однако в таких случаях обычно не стоит задача точного определения остаточного содержания воды. Вероятно, в нашей работе к таким объектам могут относиться некоторые включения в кварце из вулканической зоны Таупо (Новая Зеландия), содержащие минимальное количество воды (около 0.5 мас. %) (см. Supplementary, ESM_1.xlsx). Выбранный нами критерий отбраковки результатов РСМА и КР-спектроскопии по попаданию в диапазон суммы 99.5–100.5 мас. % допускает разницу в содержании воды не более ±0.5 мас. %, что

и определяет высокий уровень пределов обнаружения.

Определение низкого содержания воды (<0.5 мас. %) в высококремнистых РВ возможно, но требует тщательного индивидуального подхода, что увеличивает временные затраты предлагаемой методики и уменьшает ее преимущества по сравнению с другими методами анализа. КР-спектроскопия позволяет оперативно выделить включения с предельно низким содержанием воды, а их анализ в случае необходимости может быть проведен другими, более прецизионными методами. Однако вышесказанное не отрицает необходимости дальнейших исследований с целью усовершенствования метода для определения предельно низкой концентрации воды и повышения точности. На данный момент, предлагаемая методика может использоваться в рутинном режиме с допустимыми погрешностями для измерения содержания воды более 0.5 мас. % в кислых стеклах РВ.

Размер РВ, используемых для получения достоверных результатов, ограничен следующими факторами: 1) соотношение количества вещества включения и минерала-хозяина, попадающих в область возбуждения; 2) возможность фокусировки лазера на оптимальной глубине 5–7 мкм (см. раздел “Метод съемки эталонов и расплавных включений при калибровке КР-спектрометра”); 3) ограничения по размерам РВ при анализе методом РСМА, чтобы избежать захвата вещества минерала-хозяина.

При попадании вещества минерала-хозяина в область возбуждения происходит наложение линий минерала на спектр заключенного во включении вещества. В нашем случае линии минералов могут осложнять разные диапазоны низкочастотной части спектра стекла и затруднять их обработку, увеличивая погрешности. Влияние этого фактора можно значительно минимизировать подбором оптимальных параметров съемки (размера конфокальной диафрагмы, время накопления сигнала, глубины фокусировки). При этом предлагаемая возможность выбирать одно из двух калибруемых соотношений позволяет и вовсе избежать необходимость работы с осложненным спектром стекла. Необходимость фокусировки лазера на глубине 5–7 мкм остается значительным ограничивающим фактором, который приводит к дополнительным ошибкам при работе с включениями маленького размера. Третий фактор остается наиболее важным. Особенности распространения электронов в объеме возбуждаемого вещества и необходимость анализа в режиме сканирования площадки накладывает существенные ограничения на размер включения. Вероятность захвата вещества минерала-хозяина при анализе включений маленького размера лишает нас возможности верифицировать оценки H_2O, полученные методом КР-спектроскопии. В ходе исследования было установлено, что для получения достоверных результатов необходимо, чтобы анализируемое включение было не менее 10×10×10 мкм. Таким образом, в настоящей работе любое РВ, которое было использовано для анализа РСМА, автоматически имеет достаточный размер, чтобы учесть второй лимитирующий фактор – необходимость фокусировки на оптимальной глубине.

Предлагаемая возможность использования одного из двух калибруемых значений (A_w/A_s или I_{3550}/I_{480}) позволяет решить проблему определения содержания воды в небольших включениях из разных магматических минералов. Как уже отмечалось выше, спектр кварца и плагиоклаза осложняется в диапазоне 100–600 см$^{-1}$. Это позволяет успешно использовать калибровку по отношению A_w/A_s, так как на параметр A_s эти линии не оказывают влияния. У темноцветных минералов и апатита, напротив, наиболее сильные линии осложняют диапазон 600–1200 см$^{-1}$, что делает предпочтительным выбор калибровки по отношению I_{3550}/I_{480}.

Для изученной выборки включений в кварце, плагиоклазе и пироксене из пемз кальдерных извержений была оценена сходимость полученных результатов с оценками воды по содержанию кислорода, определенного методом РСМА (см. Supplementary, ESM_1.xlsx). Для включений в пироксене лучшая сходимость наблюдается при использовании отношения интенсивностей I_{3550}/I_{480}, для включений в кварце – при использовании соотношения площадей A_w/A_s, для плагиоклаза удачные результаты могут быть получены с применением обоих отношений.

Результаты проверки калибровки на наборе стекол NRS показывают, что при содержании воды более 8.0 мас. % наблюдается существенное отклонение от линейной регрессии для набора NRS, что, возможно, связано с различиями в составе обсидиановых эталонных стекол (NRS) и синтетических эталонных стекол (SGS) или нелинейностью калибровочной зависимости в этом диапазоне содержаний. Это показывает, что приведенная в настоящей работе калибровка может надежно применяться для измерения содержания воды в диапазоне 0.5–8.0 мас. % в синтетических и природных стеклах риолитового состава.

Кальдерообразующие извержения являются идеальным объектом для применения описанной методики, так как в большинстве случаев пред-

шествующие процессы и развитие этих явлений связаны с очагами кислой магмы с большим содержанием воды (Wallace, Gerlach, 1994; Chesner, Luhr, 2010; Smith et al., 2010; Miyagi et al., 2017; Forni et al., 2018). Спектры стекол РВ из продуктов всех четырех рассматриваемых извержений весьма похожи (рис. 5) и соответствуют спектрам стекол, использованных для калибровки. Это позволило нам использовать одни и те же калибровочные уравнения и процедуры обработки спектров. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования других объектов и показывают, что в расплавах очагов кальдерных извержений максимальное содержание воды может достигать 5–8 мас. %, что соответствует пределам насыщения для глубин 3–9 км, которые типичны для кальдерных очагов. В то же время проведенное исследование показывает, что содержание воды в расплавах варьирует в широких пределах, опускаясь до 0.5 мас. %. Причинами таких вариаций могут быть процессы дегазации в малоглубинных очагах или изменение содержания воды в расплавах включений после их захвата минералом-хозяином. Установление точных причин в каждом конкретном случае требует дополнительных тщательных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена методика, которая подразумевает одновременное определение содержания воды в силикатных стеклах риолитового состава двумя методами: рентгеноспектрального анализа и КР-спектроскопии. По своей сути этот подход предполагает проверку достоверности результатов одного метода другим.

Калибровка была проведена с использованием двух наборов стандартов, имеющих состав близкий к гранитам и риолитам. Для соотношений A_w/A_s и I_{3550}/I_{480} получены калибровочные уравнения (1) $C_{H_2O} = 0.8458\frac{A_w}{A_s}$ (±0.21 мас. %) и (2) $C_{H_2O} = 11.494\frac{I_{3550}}{I_{480}}$ (±0.17 мас. %) соответственно. Сопоставление результатов определения содержания воды в эталонных стеклах методами КР-спектроскопии, с применением соотношений A_w/A_s и I_{3550}/I_{480}, и рентгеноспектрального анализа показали хорошую сходимость. Было показано, что некачественными следует считать анализы, сумма оксидов, хлора и воды для которых выходит за пределы 99.5–100.5 мас. %.

Методика была применена для определения воды в стеклах непрогретых РВ в минералах из пемз дацитового и риолитового составов кальдерных извержений оз. Курильского (Камчатка), перешейка Ветрового и залива Львиная Пасть (о. Итуруп, Курильские острова) и вулканического центра Окатаина (Новая Зеландия). Содержание воды во включениях риолитового расплава крупных кальдерных извержений варьирует от 0.5 до 7.9 мас. %. Наши исследования показали, что калибровка по I_{3550}/I_{480} дает более точные результаты для РВ в пироксенах, в то время как отношение A_w/A_s удобнее использовать для включений в кварце и плагиоклазе. Плагиоклаз оказался наиболее благоприятным минералом-хозяином для применения предлагаемой методики. Предлагаемый подход с комбинированным использованием РСМА и КР-спектроскопии является надежным способом изучения водосодержащих РВ кислого состава во вкрапленниках вулканитов. Введение жесткого критерия отбраковки результатов компенсируется возможностью делать большое количество анализов включений за короткий срок. Однако, как было отмечено, чем ниже диапазон концентрации воды в РВ, тем более жесткими должны быть критерии, что в свою очередь ставит под вопрос использование данного подхода для массового определения воды во включениях с низким ее (<0.5 мас. %) содержанием. Вероятно, решением данного вопроса является либо разработка более сложных подходов к измерениям таких включений предложенным методом, либо использование традиционных высокопрецизионных методов (ВИМС, ИК-спектроскопия).

Благодарности. Авторы благодарны М.В. Хлестову и В.А. Даниловской за помощь в проведении анализов методом рентгеноспектрального анализа. Авторы приносят благодарность проф. Университета Тасмании (Австралия) В.С. Каменецкому за предоставленные образцы кварца из пемз вулканического центра Окатаина (Новая Зеландия). Авторы признательны Т.А. Шишкиной (ГЕОХИ РАН, Москва) и В.О. Япаскурту (МГУ, Москва) за замечания и конструктивные предложения, позволившие доработать и улучшить текст статьи и представление результатов.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН и работ по грантам РФФИ (№№ 18-05-00819, 19-05-00101а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анфилогов В.Н., Быков В.Н. Силикатные расплавы, термодинамика, физические свойства. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 1998. 160 с.

Дегтерев А.В., Рыбин А.В., Арсланов Х.А. и др. Катастрофические эксплозивные извержения Львиной Пасти (о. Итуруп): стратиграфия и геохронология // Всероссийская научная конференция с международным участием "Геодинамические процессы и природные катастрофы. Опыт Нефтегорска". Сб. материалов в 2-х томах под ред. Б.В. Левина, О.Н. Лихачевой. Владивосток: Дальнаука, 2015. С. 210–213.

Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 8. С. 1473–1482.

Персиков Э. С. Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984. 160 с.

Плечов П.Ю. Методы изучения флюидных и расплавных включений. М.: Изд-во КДУ, 2014. 268 с.

Плечов П.Ю., Балашова А.Л., Дирксен О.В. Дегазация магмы кальдерообразующего извержения Курильского озера 7600 лет назад и ее влияние на климат // Докл. АН СССР. 2010. Т. 433. № 3. С. 1–4.

Смирнов С.З., Томас В.Г., Соколова Е.Н., Куприянов И.Н. Экспериментальное исследование герметичности включений водосодержащих силикатных расплавов при внешнем давлении D_2O при 650°С и 3 кбар // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 5. С. 690–703.

Смирнов С.З., Рыбин А.В., Соколова Е.Н. и др. Кислые магмы кальдерных извержений о. Итуруп: первые результаты исследования расплавных включений во вкрапленниках пемз кальдеры Львиная Пасть и перешейка Ветровой // Тихоокеанская геология. 2017. Т. 36. № 1. С. 50–68.

Степанов О.В., Черткова Н.В., Плечов П.Ю. и др. Аналитические методы определения высоких концентраций воды в обсидиановых стеклах // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ, 2016. С. 50–51.

Behrens H., Romano C., Nowak M. et al. Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system $MAlSi_2O_8$ (M = Li, Na, K): In interlaboratory study // Chem. Geol. 1996. V. 128. P. 41–63.

Behrens H., Roux J., Neuville D.R., Siemann M. Quantification if dissolved H_2O in silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy // Chem. Geol. 2006. V. 229. P. 96–112.

Chabiron A., Peiffert C., Pironon J., Cuney M. Determination of water content in melt inclusions by Raman spectroscopy // ECROFI XV Abstracts. Terra Nostra. 1999. V. 99. № 6. P. 68–69.

Chabiron A., Pironon J., Massare D. Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 146. P. 485–492.

Chesner C., Luhr J. A melt inclusion study of the Toba Tuffs, Sumatra, Indonesia // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2010. V. 197. P. 259–278.

Cole J.W., Deering C.D., Burt R.M. et al. Okataina Volcanic Centre, Taupo Volcanic Zone, New Zealand: A review of volcanism and synchronous pluton development in an active, dominantly silicic caldera system // Earth-Sci. Rev. 2014. V. 128. P. 1–17.

Davidson P., Kamenetsky V.S. Primary aqueous fluids in rhyolitic magmas: Melt inclusion evidence for pre- and post-trapping exsolution // Chem. Geol. 2007. V. 237. P. 372–383.

Devine J., Gardner J., Brack H. et al. Comparison of microanalytical methods for estimating H_2O contents of silicic volcanic glasses // Amer. Mineral. 1995. V. 80. P. 319–328.

Forni F., Degruyter W., Bachman O. et al. Long-term magmatic evolution reveals the beginning of a new caldera cycle at Campi Flegrei // Sci. Adv. 2018. V. 4. № 11. https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9401

Furukawa T., Fox K.E., White W.B. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3226–3237.

Johnson E., Kamenetsky V., McPhie J. The behavior of metals (Pb, Zn, As, Mo, Cu) during crystallization and degassing of rhyolites from the Okataina Volcanic center, Taupo Volcanic Zone, New Zealand // J. Petrol. 2013. V. 54. № 8. P. 1641–1659.

Holtz F., Sato H., Lewis J. et al. Experimental petrology of the 1991–1995 Unzen dacite, Japan. Part I: Phase relations, phase compositions and pre-eruptive conditions // J. Petrol. 2005. V. 46. № 2. P. 319–337.

Kotov A.A., Smirnov S., Maksimovich I. et al. Water in melt inclusions from phenocrysts of dacite pumice of the Vetrovoy Isthmus (Iturup Island, Southern Kuriles) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Sci. 2017. V. 110. https://scholarcommons.usf.edu/geo_facpub/2162

Le Losq C., Neuville D.R., Moretti R., Roux J. Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry: Implications for the study of explosive volcanism // Amer. Mineral. 2012. V. 97. № 5–6. P. 779–790.

Long D.A. Raman Spectroscopy. N.Y.: MacGraw-Hill, 1977. 276 p.

Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A. The structure of high-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 58. P. 323–352.

Mercier M., Di Muro A., Giordano D. et al. Influence of glass polymerization and oxidation on microRaman water analysis in alumino-silicate glasses // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 197–217.

McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts – applications and limitations of Raman spectroscopy // Amer. Mineral. 1984. V. 69. P. 622–644.

McMillan P., Poe B., Gillet Ph., Reynard B. A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 3653–3664.

Miyagi I., Kita N., Morishita Y. The geochemical and petrological characteristics of prenatal caldera volcano: A case of the newly formed small dacitic caldera, Hijiori, Northeast

Japan // Contrib. Mineral. Petrol. 2017. V. 172. № 79. https://doi.org/10.1007/s00410-017-1391-8

Morgan G.B., London D. Optimizing of electron microprobe analysis of hydrous alkali glasses // Amer. Mineral. 1996. V. 81. P. 1176–1185.

Morgan G.B., London D. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses // Amer. Mineral. 2005. V. 90. P. 1131–1138.

Mysen B.O. Aluminosilicate melts: Structure, composition and temperature // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 127. № 1–2. P. 104–118.

Mysen B.O. Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 1. P. 95–112.

Mysen B.O., Virgo D., Harrison W.J., Scarfe C.M. Solubility mechanisms of H_2O in silicate melts at high pressures and temperatures: A Raman spectroscopic study // Amer. Mineral. 1980. V. 65. P. 900–914.

Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A. The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma // Rev. Geophys. Space Phys. 1982. V. 20. P. 353–383.

Neuville D.R., Mysen B.O. Role of aluminum in the silicate network: *In situ*, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO_2–$NaAlO_2$ // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 1727–1737.

Neuville D.R., Cormier L., Massiot D. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by 27Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy // Chem. Geol. 2006. V. 229. P. 173–185.

Newbury D.E., Ritchie N.W.M. Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive *X*-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS) // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 493–518.

Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Polskoy S.F. The effect of volatiles on the properties of magmatic melts // Eur. J. Mineral. 1990. V. 2. P. 621–642.

Plechov P.Yu., Blundy J., Nekrylov N. et al. Petrology and volatile content of magmas erupted from Tolbachik Volcano, Kamchatka, 2012–13 // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2015. V. 307. P. 182–199.

Ponomareva V.V., Kyle P.R., Melekestsev I.V. et al. The 7600 (^{14}C) year BP Kurile Lake caldera-forming eruption, Kamchatka, Russia: Stratigraphy and field relationships // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2004. V. 136. P. 199–222.

Rossano S., Mysen B. Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems // Eds. J. Dubessy, M.C. Caumon, F. Rull. Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage, EMU Notes in Mineralogy, Europ. Mineral. Union, London. 2012. V. 12. P. 319–364.

Schiavi F., Bolfan-Casanova N., Withers A. et al. Water quantification in silicate glasses by Raman spectroscopy: Correcting for the effect of confocality, density and ferric iron // Chem. Geol. 2018. V. 483. P. 312–331.

Severs M.J., Azbej T., Thomas J.B. et al. Experimental determination of H_2O loss from melt inclusions during laboratory heating: Evidence from Raman spectroscopy // Chem. Geol. 2007. V. 237. P. 358–371.

Sharma S.K., Cooney T.F., Wang Z.F., VanderLaan S. Raman band assignments of silicate and germanate glasses using high-pressure and high-temperature spectral data // J. Raman Spectrosc. 1997. V. 28. № 9. P. 697–709.

Smirnov S.Z., Rybin A.V., Kruk N.N. et al. Parental melts and magma storage of a Large-volume dacite eruption at Vetrovoy Isthmus (Iturup Island, Southern Kuril Islands); Insight into the genesis of subduction-zone dacites // J. Petrol. 2019. V. 60. № 7. P. 1349–1370.

Smith V., Shane P., Nairn I. Insights into silicic melt generation using plagioclase, quartz and melt inclusions from the caldera-forming Rotoiti eruption, Taupo volcanic zone, New Zealand // Contrib. Mineral. Petrol. 2010. V. 160. P. 951–971.

Thomas R. Determination of water concentrations of granite melt inclusion by confocal laser Raman microprobe spectroscopy // Amer. Mineral. 2000. V. 85. P. 868–872.

Thomas R., Webster J.D., Heinrich W. Melt inclusions in pegmatite quartz: Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids? // ECROFI XV Abstracts. Terra Nostra. 1999. V. 99. № 6. P. 305–307.

Thomas S.M., Thomas R., Davidson P. et al. Application of Raman spectroscopy to quantify trace water concentrations in glasses and garnets // Amer. Mineral. 2008. V. 93. P. 1550–1557.

Wallace P.J., Gerlach T.M. Magmatic vapor source for sulfur dioxide released during volcanic eruptions: Evidence from Mount Pinatubo // Science. 1994. V. 265. P. 497–499.

Wang Z.F., Cooney T.F., Sharma S.K. High-temperature structural investigation of Na_2O–$0.5Fe_2O_3$–$3SiO_2$ and Na_2O–Fe_2O_3–SiO_2 melts and glasses // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. V. 115. № 1. P. 112–122.

Wang Z.F., Cooney T.F., Sharma S.K. In situ structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 8. P. 1571–1577.

Wojdyr M. Fityk: A general-purpose peak fitiing program // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126–1128.

Zajacz Z., Halter W., Malfait W.J. et al. A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy // Contrib. Mineral. Petrol. 2005. V. 150. P. 631–642.

Zotov N., Keppler H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // Amer. Mineral. 1998. V. 83. P. 823–834.

Method for Determination of Water Content in Natural Rhyolite Melts by Raman Spectroscopy and Electron Microprobe Analysis

A. A. Kotov[1], S. Z. Smirnov[2], P. Yu. Plechov[3, 5], E. S. Persikov[6], N. V. Chertkova[6], I. A. Maksimovich[2, 4], N. S. Karmanov[2], and P. G. Buhtiyarov[6]

[1]*Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai, Japan*
[2]*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*
[3]*Fersman Mineralogical Museum Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[4]*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*
[5]*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[6]*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

The article presents the development of a method for determining the water content in highly polymerized rhyolite and rhyodacite glasses of melt inclusions. The method involves the simultaneous determination of water content by two methods: Electron Probe *X*-ray Microanalyzer and Raman spectroscopy for mutual verification of the results. Raman was calibrated using set of etalon synthetic glasses of haplogranite composition (SGS) with a water content of 1.8 to 5.9 wt %. The resulting calibrating was verified on set of reference natural rhyolite obsidian (NRS) with a water content of 4.7 to 9.9 wt. %. Two ratios were chosen as the calibrated parameters: 1) the area of the water and hydroxyl bands in the range of 2900–3800 cm^{-1} to the area of the silicate band vibration (Si–O and Al–O) in the range of 850–1200 cm^{-1} (A_w/A_s), 2) the ratio of the intensities of the water band line in the 3550–3560 cm^{-1} region and the 480 cm^{-1} line in the silicate vibration region (I_{3550}/I_{480}). As a result, the calibration equations $C_{H_2O} = 0.8458\frac{A_w}{A_s}(\sigma) \pm 0.17$ wt % and $C_{H_2O} = 11.494\frac{I_{3550}}{I_{480}}(\sigma) \pm 0.21$ wt. %. Comparison of water concentrations in standard glasses, determined by Raman spectroscopy using the ratios A_w/A_s and I_{3550}/I_{480} and measured by *X*-ray microanalysis, showed good convergence. The electron probe *X*-ray microanalysis was used to determine the water content in glasses by recalculating the excess oxygen content. We tested the method using unheated glassy melt inclusions in minerals from dacitic and rhyolitic pumice from caldera eruption deposits of Okataina volcanic center (New Zealand), Kuril Lake (Kamchatka Peninsula), Vetrovoy Isthmus and Lion's Past' Bay (Iturup, Kuril Islands). The ability to use different ratios A_w/A_s or I_{3550}/I_{480} minimizes the effect of overlapping host mineral lines on the low-frequency part of the spectrum of melt inclusions. We found that using the I_{3550}/I_{480} ratio for melt inclusions in pyroxenes gives more reliable results than the A_w/A_s ratio. At the same time, A_w/A_s is preferable for inclusions in quartz and plagioclase. The water content in the studied inclusions varies from 0.5 to 7.9 wt. %. The proposed method can be used routinely for reliable measurement of the water content in glasses of melt inclusions with a size of at least 10 μm and a water content of at least 0.5 wt. %.

Keywords: Raman spectroscopy, water content, hydrous glasses, calibration, rhyolite melt, melt inclusions, caldera eruptions