

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МОНТИЧЕЛЛИТ-СПУРРИТОВЫЕ СИМПЛЕКТИТЫ: СВИДЕТЕЛЬСТВА РЕГРЕССИВНОГО ЭТАПА РАЗВИТИЯ КОНТАКТОВОГО ОРЕОЛА КОЧУМДЕКСКОГО ТРАППА (КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ)

© 2021 г. А. С. Девятярова^{1, *}, Э. В. Сокол¹, С. Н. Кох¹, П. В. Хворов²¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия²Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс, 456317 Россия

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

Поступила в редакцию 16.12.2020 г.

После доработки 04.04.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

Охарактеризованы мервинит и продукты его ретроградного распада (монтichelлит и спуррит) из мраморов контактового ореола на р. Кочумдек. При снижении температуры до 820–880 °С (при $P_{\text{общ}} \approx 0.2$ кбар и $f_{\text{CO}_2} \gg f_{\text{H}_2\text{O}}$) мервинит псевдоморфно замещался монтichelлит-спурритовыми симплектитами. Рассчитан баланс реакции разложения мервинита. Большинство компонентов (Са, Mg, Mn, Fe и С) участвуют в ней как подвижные; инертным является Si, распределение которого в мраморах контролирует процесс замещения. Более поздний процесс ограниченного развития монтichelлит-куспидиновых симплектитов требовал привноса фтора, вероятным источником которого был остывающий трапп.

Ключевые слова: монтichelлит, мервинит, спуррит, куспидин, симплектиты, псевдоморфозы, контактовый метаморфизм, мраморы, Кочумдек

DOI: 10.31857/S0869605521030035

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие метаморфических пород и флюидов наиболее очевидно при анализе пород контактовых ореолов, где определенной изограде отвечает конкретная реакция дегидратации, декарбонатизации или, чаще, их комбинация (Ревердатто, 1970; Перцев, 1977; Reverdatto et al., 1979; Grapes, 2011). Обычно петрологи, опираясь на экспериментально изученные реакции последовательной потери флюидных компонентов различными протолитами, восстанавливают именно прогрессивные тренды метаморфизма. Ретроградные тренды пород контактовых ореолов, ксенолитов, пирогенных пород спуррит-мервинитового уровня метаморфизма сложнее и реже поддаются воссозданию. В значительной мере это обусловлено их уничтожением в процессах гидратации. Большинство индекс-минералов высокотемпературных ассоциаций: Са и Са–Mg силикаты, Са алюминаты и алюминато-сульфаты, обладая высокой гидратационной активностью, быстро преобразуются в гидросиликаты Са или Mg, цеолиты, скаполиты, водные сульфаты, а позднее, во вторичные карбонаты и проч. при взаимодействии с любыми флюидами, содержащими H₂O и CO₂ (Gross, 1970; Wallmach et al., 1995; Sokol et al., 2019a).

Источниками информации о режимах остывания пород контактовых ореолов и интрузивов, с которыми они генетически связаны, являются псевдоморфозы по высокотемпературным фазам. Среди них большое значение имеют симплектиты, представляющие собой микрозернистые сростания двух или более фаз ламеллярной или червеобразной морфологии, замещающих фазу-предшественник в ее границах (Азимов, 2006; Owens, Kremser, 2010; Obata, 2011; Gaidies et al., 2017). Движущей силой образования симплектитов является снижение давления и/или температуры, а также изменение состава флюида. При изменении любого из этих параметров исходная фаза становится метастабильной по сравнению со стабильной в новых условиях ассоциацией фаз, слагающих симплектиты. Процесс образования симплектитов может быть как изохимическим, так и неизохимическим и сопровождается привнесением вещества в объем замещаемого зерна (Азимов, 2006; Сибелев, 2010; Owens, Kremser, 2010; Obata, 2011; Gaidies et al., 2017; Remmert et al., 2018).

Симплектиты часто возникают на стадии охлаждения метаморфических пород при распаде высокотемпературных силикатов (Сибелев, 2010; Owens, Kremser, 2010; Obata, 2011). В метакarbonатных породах они встречаются реже и наиболее характерны для богатых Mg мраморов. В частности, описаны диоксид-монтichelлит-куспидиновые симплектиты (\pm гроссуляр, серпентин) по акерманиту в ксенолитах мраморов (T до 875 °C) из кровли базитового интрузива Киглапайт, Канада (Owens, Kremser, 2010) и Бушвельдского комплекса, ЮАР (Buick et al., 2000).

В данной работе охарактеризованы монтichelлит-спурритовые симплектиты по мервиниту из мраморов Кочумдекского контактового ореола ($T = 750\text{--}900$ °C). Цели статьи: (i) охарактеризовать распространенность, локализацию, фазовый и валовый химический состав продуктов ретроградного распада мервинита; (ii) охарактеризовать морфологию симплектитов; (iii) изучить составы слагающих симплектиты минералов и сопоставить их с составами первичных мервинита, спуррита и монтichelлита; (iv) рассчитать баланс вещества в реакциях образования симплектитов; (v) дать заключение о флюидном режиме на ранней стадии остывания мраморов контактового ореола.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЧУМДЕКСКОГО КОНТАКТОВОГО ОРЕОЛА

Кочумдекский ореол расположен на правом притоке р. Подкаменная Тунгуска ($62^{\circ}27'54.59''$ N, $91^{\circ}55'42.99''$ E). Он приурочен к верхнему контакту дифференцированного траппа (оливинового габбро-долерита) кузьмовского комплекса ($v\beta T_1 kz$) и мергелистых известняков нижнекочумдекской подсвиты ($S_1 k\check{c} + rs$). Суммарная мощность осадочной толщи ($S-T_1$), залегавшей над Кочумдекским траппом в момент его внедрения в раннем триасе, составляла около 700 м, что соответствует давлению около 200 бар. Температура магмы в момент внедрения составляла не менее 1200 °C. Высокотемпературные мраморы прослеживаются в виде узкой (до 4 м) полосы вдоль контакта. Непосредственно на контакте с sillом развита прерывистая зона скарирования (зона 1) мощностью до 3 см. Пиковые температуры достигались в зоне 2 – спуррит-геленит-мервинитовых мраморов (\pm ранкинит, бредигит, монтichelлит) ($T \geq 900$ °C, расстояние от контакта 0.3–0.5 м). В спуррит-монтichelлитовых мраморах зоны 3 сохранились только реликты и включения мервинита ($T \geq 750$ °C; расстояние от контакта 1.0–1.5 м). Зону 4 слагают волластонит-тиллеит-мелилитовые ($Gh_{<44}$) мраморы ($T \geq 700$ °C; расстояние от контакта 1.5–2.6 м) (Ревердатто, 1964; Перцев, 1977; Сокол и др., 2019; Sokol et al., 2021).

Мраморы свежие, грубополосчатые (1–3 см), размер зерен достигает 6–8 мм. Кальцитовые прослои (43–67% кальцита в валовом составе пород) содержат мелкие выделения мелилита и перовскита. Силикатные прослои состоят из спуррита (до 49%), мелилита геленит-акерманитового ряда (до 22%), мервинита (до 17%) и монтichelлита (до 10%) (табл. 1). Будучи продуктами метаморфизма одного протолита, мраморы

Таблица 1. Минеральные ассоциации высокотемпературных мраморов контактового ореола на р. Кочумдек, по данным количественного рентгенофазового анализа (мас. %) и сканирующей электронной микроскопии

Table 1. Mineral assemblages of high-temperature marbles in the Kochumdek contact marbles, according to qualitative XRD (wt %) and SEM data

Минерал	Cal	Spu	Mll	Mtc	Mw	Mag	Csp
Образец							
<i>Зона 3 – спуррит-монтичеллитовые мраморы</i>							
PT-91a	46	31	19	4	*	*	
PT-92	61	22	8	8	*	*	
PT-94	49	27	15	6	*	1	*
PT-97	60	21	14	5	*	*	
PT-105**	19	49	21	10		1	
<i>Зона 2 – спуррит-геленит-мервинитовые мраморы</i>							
PT-93**	32	39	22	4	3	*	*
PT-98	54	21	15	*	10	*	
PT-99	62	15	12	3	7	1	
PT-100	54	23	12	5	5	1	
PT-102**	23	46	18	8	5	*	*
PT-104	46	32	15	7	1	*	*
PT-106	54	7	14	8	17	*	
PT-107	65	17	8	3	7	*	
PT-109	58	21	11	3	5	2	
PT-116	67	15	12		6	*	*
PT-117	43	31	18		7	1	*
PT-122	56	23	17		4	1	*

Примечание. * Фазы обнаружены посредством сканирующей электронной микроскопии.

** Силикатные прослои в мраморах.

имеют однотипный химический состав, вариации которого определяет соотношение силикатных и карбонатных прослоев в мергелистых известняках (мас. %): CaO 50.72–53.67, SiO₂ 7.62–21.18, Al₂O₃ 2.45–5.79, Fe₂O₃общ 1.29–3.45, MgO 1.17–2.63, CO₂ 11.15–28.47. Прочие компоненты являются примесными (мас. %): K₂O до 0.50, MnO и Na₂O до 0.20. Содержание P₂O₅ в исходных известняках не превышает 0.20 мас. %; метаморфические породы также бедны фосфором (0.05–0.18 мас. % P₂O₅) и в большинстве своем содержат ≤0.03 мас. % F (Сокол и др., 2019б). Только в отдельных образцах мраморов концентрация F возрастает до 0.07–0.10 мас. %, не коррелируя при этом с количеством фосфора.

Остывание высокотемпературных мраморов Кочумдекского ореола сопровождалось разложением мервинита с образованием монтичеллит-спурритовых или (редко) монтичеллит-куспидиновых симплектитов (Перцев, 1977; Девятярова, 2018; Сокол и др., 2019б). При этом породы не испытали низкотемпературных ретроградных изменений, в них отсутствуют иные псевдоморфозы или секущие прожилки (за исключением спорадического развития расвумита, джерфишерита или гидросиликатов Ca по тончайшим трещинам) (Golovin et al., 2017; Сокол и др., 2019в; Sokol et al., 2021).

КАМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучено 17 образцов спурритовых мраморов из Кочумдекского контактового ореола (табл. 1). Основной объем работ выполнен в лабораториях ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

Изучение микроморфологии минералов и их химического состава проведено электронно-зондовым методом на сканирующем микроскопе MIRA3-LMU (TESCAN ORSAY Holding) с системой микроанализа AZtec Energy Xmax-50+. Параметры съемки: ускоряющее напряжение 10 кВ, ток пучка 2 нА, глубина вакуума в камере ~0.01 Па. Диаметр пучка при этих параметрах составлял 1–2 мкм. Время набора спектра обычно составляло ~20 с. Валовые составы симплектитов определялись на основании характеристических спектров рентгеновского излучения, полученных с площадей (от ~4000 до ~25000 мкм²) с равномерным распределением ламелей выдержанных размеров. В грубых симплектитовых агрегатах исходные пропорции между слагающими их фазами искажены, что препятствует получению корректных данных о их среднем составе.

Определение состава минералов было выполнено на микроанализаторах JXA-8100 и JXA-8230. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кэВ, ток поглощенных электронов 20 нА, время счета 10 с на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2 мкм при глубине вакуума в камере ≤0.001 Па. Эталоны: диопсид (Si, Ca, Mg), ортоклаз “O-359-1” (Al, K), гранат “O-145” (Fe), гранат “IGEM” (Mn), альбит (Na), фторапатит (P), флогопит (F). Пределы обнаружения (по критерию 3σ, мас. %): P₂O₅ 0.02; SiO₂, Al₂O₃, K₂O, CaO 0.03; MgO 0.04; FeO, MnO 0.06; Na₂O 0.07; F 0.32. Количественный рентгенофазовый анализ пород выполнен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс). Расчет количества кристаллических фаз проведен методом Ритвельда с помощью программы SIROQUANT V4. Детали методик изложены в ранее опубликованных работах (Sokol et al., 2019a; 2021).

В тексте использованы сокращения названий минералов по (Whitney, Evans, 2010): Cal – кальцит, Csp – куспидин, Gh – геленит, Mag – магнетит, Mll – мелилит, Mtc – монтичеллит, Mw – мервинит, Po – пирротин, Prv – перовскит, Rasv – расвумит, Spu – спуррит, Wug – вюрцит.

МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИМПЛЕКТИТОВ

Все первичные парагенезисы мраморов 2 и 3 приконтактных зон исходно содержали мервинит, обычно сосредоточенный в середине силикатных прослоев. В зоне 2 преобладают мраморы состава Mw–Spu–Gh–Mtc–Cal–Prv–Po–Mag. Большинство зерен мервинита сохраняется здесь неизменными, а его валовое содержание достигает 17%. Монтичеллит обнаружен как в составе Mtc–Spu симплектитов, так и в виде мелких включений в мелилите и мервините, его содержание варьирует от следовых до 8%.

Мервинит, образующий крупные изометричные и грубоаблитчатые пойкилитовые зерна (размером до 600 мкм) часто с полисинтетическими двойниками по {110} (угол пересечения 43°), не претерпевает распада. Его границы с зернами спуррита, кальцита или геленита обычно ровные, без признаков реакционных взаимодействий. Признаки коррозии также отсутствуют на: (i) границах двойников; (ii) контактах пойкилокристаллов мервинита с включениями спуррита и кальцита; (iii) границах включений мервинита и матрицы спуррита или кальцита. Мервинит и кальцит регулярно находятся в непосредственном контакте, реже их разделяют тонкие (5–15 мкм) спурритовые оторочки (более характерные для пород из зоны 3). В образцах, где мервинит окружают плотные спурритовые, магнетитовые или куспидиновые каймы обрастания, симплектиты отсутствуют (рис. 1, а–д).

В мраморах 2 зоны Мтс–Спу симплектиты обычно целиком замещают ксеноморфный мервинит, располагающийся между идиоморфными индивидами прочих минералов. Этот процесс наиболее характерен для самых высокотемпературных парагенезисов (с ранкинитом и бредигитом) из зоны непосредственного контакта с траппом. Содержание мервинита в них снижается до 1–5%, а монтичеллита достигает 7–8%. В этих же породах обнаружены редкие Мтс–Ссп симплектиты, частично замещающие мервинит (рис. 2, *a–e*).

В мраморах 3 зоны широко распространены полные псевдоморфозы Мтс–Спу симплектитов по мервиниту. При этом мервинит сохраняется в виде включений (размером до 300 мкм) в спуррите или, редко, в кальците, а также как реликтовый в составе неполных псевдоморфоз (рис. 1, *ж–и*; рис. 2, *ж*). Количество мервинита в этих породах падает до следовых (<0.5%), а монтичеллита составляет 4–10%.

Ориентировка индивидов монтичеллита и спуррита в симплектитах подчиняется правилу “нормальности”, что позволяет определить исходное положение фронта замещения (Obata, 2011). Индивиды ориентированы перпендикулярно к фазовой границе, на которой началась реакция (или вдоль направления фронта замещения). Во всех случаях разрастание Мтс–Спу симплектитов шло от контактов мервинита с кальцитом или спурритом. В зернах сложной конфигурации, целиком замещенных Мтс–Спу симплектитам, выделяются блоки с различной ориентировкой индивидов (рис. 2, *e*). В одних блоках индивиды ориентированы перпендикулярно к видимым контактам с кальцитом; в других плоскость шлифа сечет эти индивиды поперек, что указывает на расположение исходного фронта замещения выше или ниже наблюдаемого среза. Индивиды, слагающие Мтс–Спу симплектиты, неизменно “утыкаются” в кристаллы мелилита или субпараллельны их границам.

РАЗМЕР СИМПЛЕКТИТОВЫХ АГРЕГАТОВ

В большинстве Мтс–Спу и Мтс–Ссп симплектитов интервал λ , характеризующий пространственную периодичность чередования ламелей (Gaidies et al., 2017), непостоянен. Минимальные размеры индивидов (≈ 3 –5 мкм) зафиксированы на фронте замещения мервинита Мтс–Ссп симплектитам; в тылу фронта замещения величина λ достигает ≈ 10 –15 мкм (рис. 2, *a–e*). В неполных Мтс–Спу псевдоморфозах ламели минимальной толщины ($\lambda \approx 5$ –10 мкм) располагаются на границе замещения мервинита симплектитовым агрегатом (на закаленном фронте замещения). Максимальной толщины (≈ 20 мкм) они достигают на границе с кальцитом, от которой стартовал фронт замещения (рис. 3, *a–e*). В мраморах зоны 3 большинство симплектитов в результате собирательной перекристаллизации приобретают грубозернистую структуру. В наиболее грубых агрегатах исчезает закономерный рисунок расположения ламелей, нарушается и затем исчезает периодичность чередования ламелей и искажаются исходные пропорции между фазами. Сегрегации монтичеллита, размер которых достигает 100×40 мкм, тяготеют к центру псевдоморфоз или к контактам с мелилитом. Спуррит образует мономинеральные участки (размером до 100×30 мкм) на контакте симплектитов с кальцитом, где его индивиды достигают размера 40×15 мкм. Их расположение перестает быть упорядоченным, что наглядно выявляют направления полисинтетических двойников (рис. 3, *e–и*).

СОСТАВЫ МИНЕРАЛОВ И СИМПЛЕКТИТОВ

Составы породообразующих минералов из кочумдекских мраморов приведены в табл. 2–4. Состав спуррита близок к теоретическому $\text{Ca}_{4.9-5.0}\text{Na}_{0-0.1}[\text{Si}_{1.9-2.0}\text{P}_{0-0.1}\text{O}_8](\text{CO}_3)$, отличаясь от него лишь присутствием примесей Na_2O (до 0.50 мас. %) и P_2O_5 (до 0.95 мас. %).

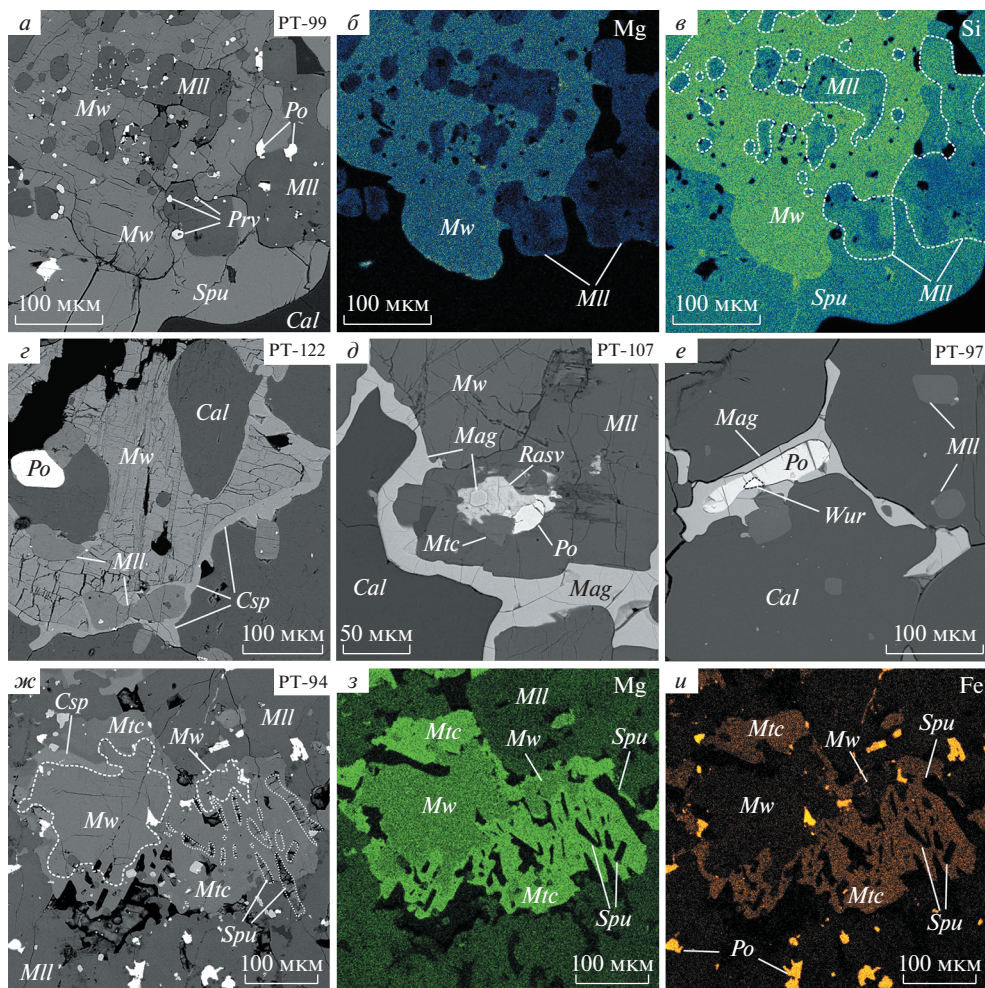


Рис. 1. Морфологические особенности мервинита из спурритовых мраморов Кочумдекского ореола. *a–в* – пойкилитовое зерно свежего мервинита, окруженное плотной спурритовой каймой обрастания; *г* – ксеноморфное зерно мервинита с полисинтетическими двойниками, окруженное тонкой куспидиной каймой обрастания; *д* – зерна неизмененного мервинита и мелилита, окруженные плотной магнетитовой каймой обрастания; *е* – магнетит, образующий кайму обрастания вокруг пирротина и заполняющий межзерновые промежутки; *ж–и* – реликты мервинита в крупозернистом Мтс–Спу симплектите с укрупнением индивидов спуррита и монтичеллита на периферии. Куспидин располагается на границе зерен мервинита и монтичеллита. *a, г, д, е, ж* – РЭМ-фото в отраженных электронах. *б, в, з, и* – РЭМ-фото в характеристическом излучении элементов.

Fig. 1. Grain morphology of merwinite from spurrite marbles, Kochumdek aureole. *a–в* – poikilite grain of fresh merwinite overgrown with a dense spurrite rim; *г* – xenomorphic merwinite grain with polysynthetic twins overgrown with a thin cuspidine rim; *д* – grains of fresh merwinite and melilite overgrown with a dense magnetite rim; *е* – magnetite growing over pyrrhotite and filling interstitial space; *ж–и* – relict merwinite in coarse Mtc–Spu symplectite with spurrite and monticellite coarsening toward grain periphery. Cuspidine occurs on the periphery of merwinite and monticellite. *a, г, д, е, ж* – BSE images; *б, в, з, и* – SEM images in characteristic radiation of elements.

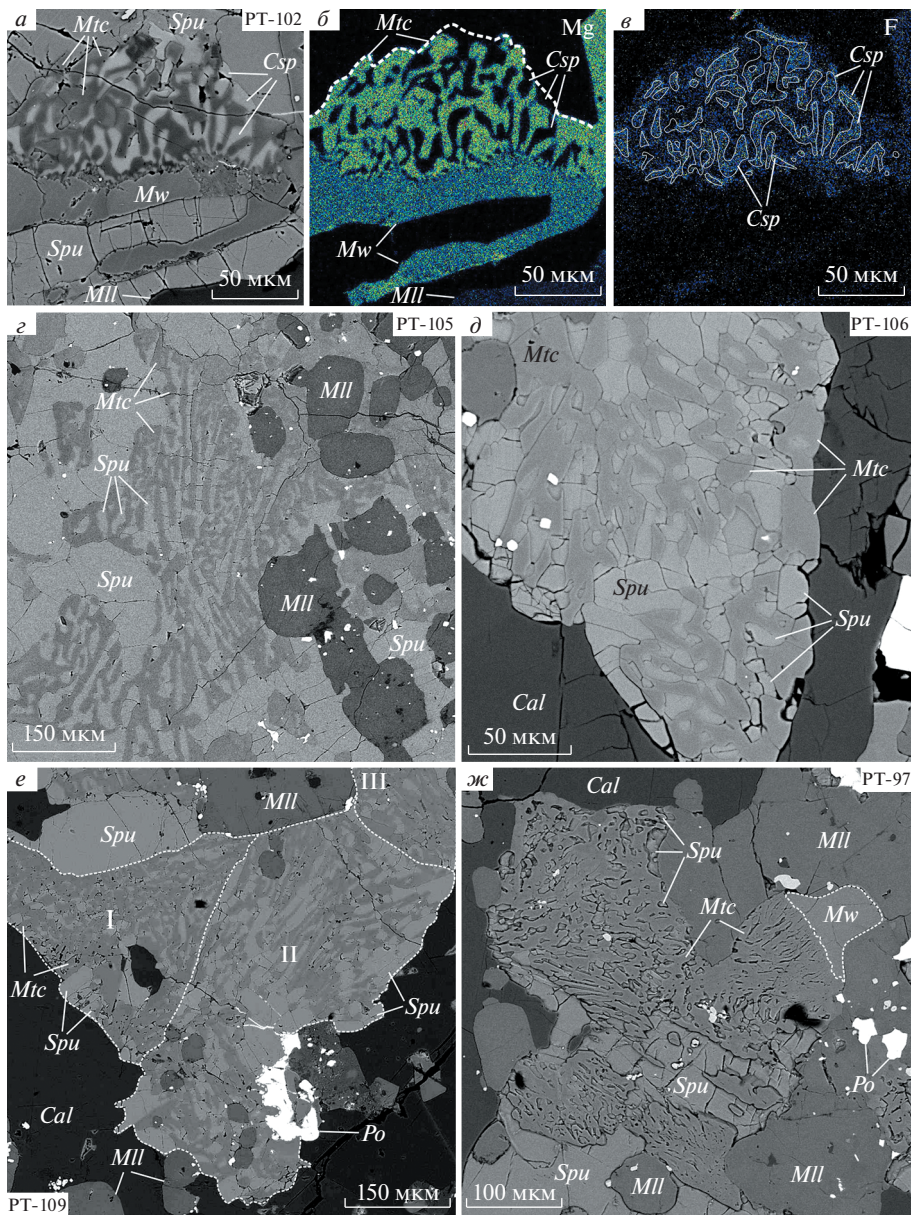


Таблица 2. Химический состав спуррита из мраморов контактового ореола на р. Кочумдек
Table 2. Mineral chemistry of spurrite from Kochumdek contact marbles

Элемент	Зона 3								Зона 2							
	Индивидуальные зерна				Mtc–Spu симплектиты				Индивидуальные зерна				Mtc–Spu симплектиты			
	среднее (<i>n</i> = 61)	<i>s</i>	min	max	среднее (<i>n</i> = 21)	<i>s</i>	min	max	среднее (<i>n</i> = 93)	<i>s</i>	min	max	среднее (<i>n</i> = 41)	<i>s</i>	min	max
Массовые %																
SiO ₂	26.87	0.24	26.21	27.29	27.02	0.15	26.72	27.28	26.89	0.26	26.24	27.35	26.99	0.30	26.21	27.34
CaO	62.88	0.26	62.25	63.41	62.99	0.37	62.19	63.71	62.91	0.28	62.25	63.50	62.88	0.32	62.17	63.60
Na ₂ O	0.29	0.09	0.19	0.50	0.16	0.04	0.14	0.19	0.27	0.07	0.13	0.40	0.24	0.06	0.18	0.39
P ₂ O ₅	0.42	0.20	0.03	0.94	0.36	0.12	0.23	0.53	0.43	0.20	0.05	0.95	0.40	0.29	0.05	0.92
Сумма	90.45				90.53				90.51				90.51			
Формульные коэффициенты, рассчитанные на 7 катионов																
Si	1.977				1.988				1.978				1.985			
Ca	4.956				4.966				4.957				4.956			
Na	0.041				0.023				0.039				0.034			
P	0.026				0.022				0.027				0.025			

Примечание. Статистические характеристики рассчитаны на основании данных рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. *s* – стандартное отклонение, *n* – число анализов, min – минимальное содержание, max – максимальное содержание. Содержание Al₂O₃ ниже предела обнаружения (<0.03 мас. %).

Рис. 2. Морфологическое и фазовое разнообразие симплектитовых структур из спурритовых мраморов Кочумдекского ореола. *a–в* – частичное замещение ксеноморфного зерна мервинита Mtc–Csp симплектитом. На фронте замещения размеры индивидов минимальны (3–5 мкм); на границе со спурритом – максимальны (10–15 мкм). Граница между мервинитом и продуктами его замещения является классической коррозионной, для нее характерен зазубренный край, “заливы” и разная глубина распространения внутрь замещаемой фазы. Коррозионное поражение на фазовой границе претерпевает только мервинит (замещаемая фаза); *г* – полное замещение ксеноморфного зерна мервинита равномернозернистым Mtc–Spu симплектитом; *д* – полное замещение мервинита грубозернистым Mtc–Spu симплектитом с крупными сегрегациями спуррита и монтichelлита; *е* – блочный Mtc–Spu симплектит: I – равномернозернистый, с единичными сегрегациями спуррита на контакте с кальцитом (поперечное сечение). II – грубозернистый, с крупными сегрегациями спуррита (продольное сечение); III – грубозернистый, с крупными сегрегациями монтichelлита (продольное сечение); *ж* – частичная псевдоморфоза Mtc–Spu симплектита по мервиниту. На фронте замещения размеры индивидов минимальны (3–5 мкм). Развитие симплектитов во всех случаях прекращается на границе Mtc–Spu или Mtc–Csp агрегатов со спурритом, кальцитом, мелилитом. *а, г–ж* – РЭМ-фото в отраженных электронах. *б–в* – РЭМ-фото в характеристическом излучении элементов.

Fig. 2. Morphological and phase diversity of symplectite structures from the Kochumdek aureole. *a–в* – xenomorphic merwinite grain partially replaced by Mtc–Csp symplectite; grain sizes are the smallest (3–5 μm) at the replacement front and the largest (10–15 μm) at the boundary with spurrite. Merwinite and its decomposition products are separated by corrosion boundary. Intergranular corrosion boundary is characterised by a jagged edge, “gulfs” and different depths of propagation into the replaced phase. Merwinite was undergone to corrosion damage at the phase boundary, whereas reactants remained unaltered; *г* – xenomorphic merwinite grain fully replaced by equigranular Mtc–Csp symplectite; *д* – xenomorphic merwinite grain fully replaced by coarse Mtc–Csp symplectite with coarse spurrite and monticellite; *е* – blocky Mtc–Spu symplectite: I – equigranular, with few spurrite inclusions at the boundary with calcite (transversal section); II – coarse, with large spurrite inclusions (longitudinal section); III – coarse, with large monticellite inclusions (longitudinal section); *ж* – partial Mtc–Csp symplectite pseudomorph after merwinite. Grain sizes are the smallest (3–5 μm) at the replacement front. *а, г–ж* – BSE images; *б–в* – SEM images in characteristic radiation of elements.

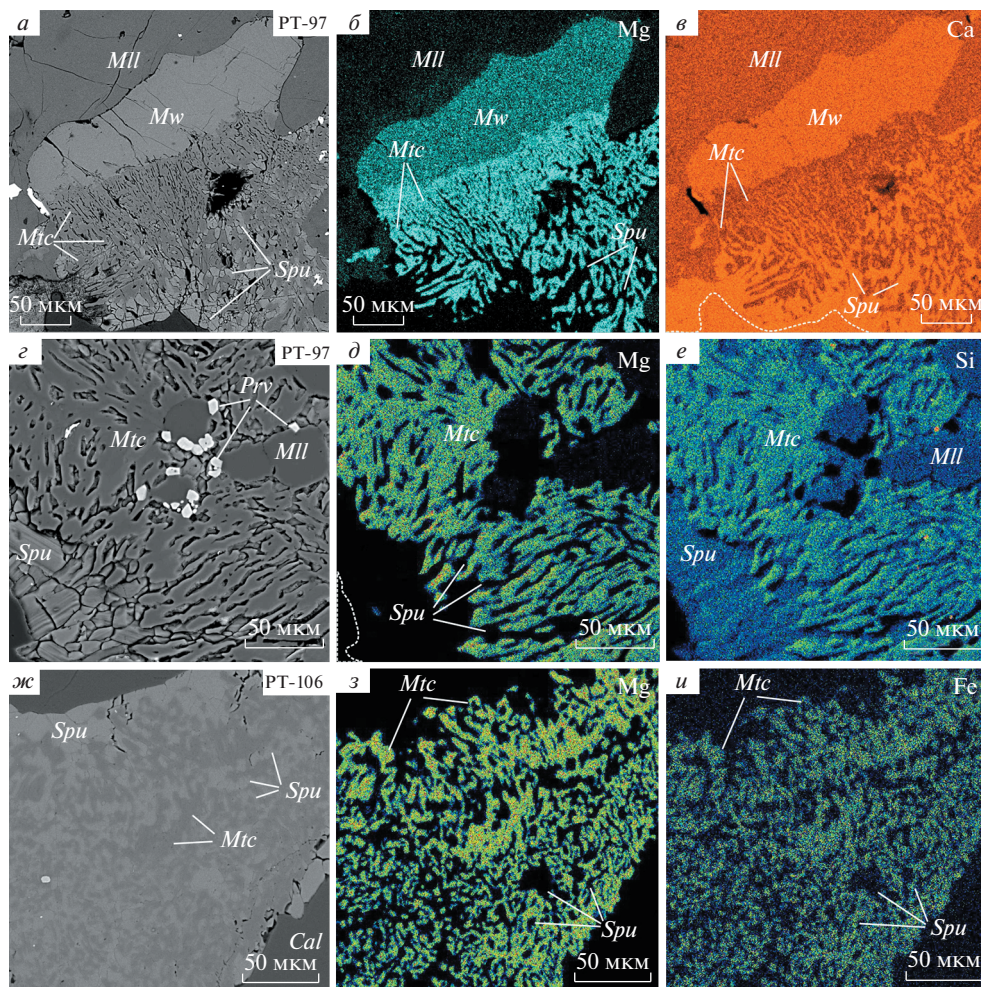


Рис. 3. Различные стадии развития Mtc–Spu симплектитов в спурритовых мраморах Кочумдекского ореола. *a–в* – частичное замещение крупного ксеноморфного зерна мервинита Mtc–Spu симплектитом. На фронте замещения размеры индивидов минимальны (~5–7 мкм); на границе с кальцитом образуются сегрегации спуррита; *г–е* – полная грубозернистая псевдоморфоза Mtc–Spu симплектитов по мервиниту. На контакте с кальцитом спуррит образует индивиды с полисинтетическими двойниками; *ж–и* – полное замещение ксеноморфного зерна мервинита Mtc–Spu симплектитом. На контакте с кальцитом формируются спурритовые оторочки, в центральной части симплектита – монтичеллитовые сегрегации. *a, г, ж* – РЭМ-фото в отраженных электронах. *б, в, д, е, з, и* – РЭМ-фото в характеристическом излучении элементов.

Fig. 3. Evolution stages of Mtc–Spu symplectites in spurrite marbles of the Kochumdek aureole. *a–в* – partial replacement of a coarse xenomorphic merwinite grain by Mtc–Csp symplectite; grain sizes are the smallest (5–7 μm) at the replacement front; spurrite inclusions form at the boundary with calcite; *г–е* – full replacement of a merwinite grain by coarse Mtc–Csp symplectite; spurrite grains with polysynthetic twins at the boundary with calcite; *ж–и* – full replacement of a xenomorphic merwinite grain by Mtc–Csp symplectite; spurrite selvages at the boundary with calcite and monticellite inclusions in the core of symplectite. *a, г, ж* – BSE images; *б, в, д, е, з, и* – SEM images in characteristic radiation of elements.

Таблица 3. Химический состав мервинита из мраморов контактового ореола на р. Кочумдек (представительные анализы и средние составы)**Table 3.** Mineral chemistry of merwinite from Kochumdek contact marbles (representative analyses and average compositions).

Образец	Зона 3						Зона 2					
	РТ-97	РТ-97	среднее (<i>n</i> = 29)	<i>s</i>	min	max	РТ-109	РТ-122	среднее (<i>n</i> = 122)	<i>s</i>	min	max
Массовые %												
SiO ₂	36.14	35.94	36.26	0.36	35.71	36.90	36.19	36.01	36.25	0.33	35.14	37.22
CaO	50.27	50.18	50.39	0.63	49.21	51.25	49.52	49.59	50.30	0.50	48.96	51.24
MgO	10.33	10.27	10.53	0.34	9.87	11.19	9.94	10.54	10.27	0.34	9.68	11.14
FeO	2.38	2.61	2.30	0.50	1.44	3.72	2.85	2.44	2.71	0.48	1.42	3.65
MnO	0.58	0.58	0.45	0.12	0.21	0.62	0.51	0.46	0.43	0.08	0.21	0.58
Na ₂ O	0.16	0.27	0.22	0.05	0.16	0.37	0.21	0.46	0.22	0.10	0.10	0.66
P ₂ O ₅	0.14	<0.02	0.06	0.09	<0.02	0.26	0.18	0.12	0.15	0.09	<0.02	0.39
Сумма	100.00	99.85	100.20				99.39	99.62	100.33			
Формульные коэффициенты (O = 8)												
Si	2.001	1.999	2.003				2.016	2.001	2.002			
Ca	2.983	2.990	2.982				2.955	2.952	2.977			
Mg	0.852	0.850	0.866				0.825	0.872	0.844			
Fe	0.110	0.121	0.106				0.133	0.113	0.125			
Mn	0.027	0.027	0.021				0.024	0.022	0.020			
Na	0.017	0.029	0.023				0.022	0.050	0.024			
P	0.007	0.000	0.003				0.008	0.006	0.007			
#Mg	0.86	0.85	0.87	0.02	0.82	0.91	0.84	0.87	0.85	0.02	0.81	0.92

Примечание. Индивидуальные анализы по данным рентгеноспектрального микроанализа, статистические характеристики рассчитаны на основании данных рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. *s* – стандартное отклонение, *n* – число анализов, min – минимальное содержание, max – максимальное содержание. #Mg = Mg/(Mg + Fe + Mn).

Статистически значимых отличий между составами крупнозернистого спуррита и его индивидами из симплектитов не обнаружено.

Состав мервинита варьирует в узких пределах (мас. %): SiO₂ 35.14–37.22, CaO 48.96–51.25, MgO 9.68–11.19, FeO 1.42–3.72, MnO 0.21–0.62, Na₂O до 0.66, P₂O₅ до 0.39. Общий диапазон магнезиальности мервинита #Mg = Mg/(Mg + Fe + Mn) в зоне 3 составляет 0.82–0.91 (#Mg_{ср} 0.87, *n* = 29), в зоне 2 – 0.81–0.92 (#Mg_{ср} 0.85, *n* = 122). В мраморе

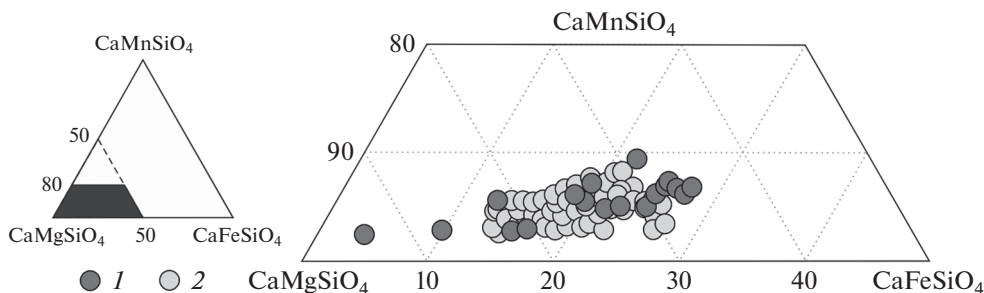


Рис. 4. Составы монтичеллита из мраморов контактового ореола р. Кочумдек в координатах CaMgSiO₄–CaMnSiO₄–CaFeSiO₄ (мол. %). Данные рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. 1 – самостоятельные зерна; 2 – индивиды из Mtc–Spu и Mtc–Csp симплектитов.

Fig. 4. Monticellite (mol. %) from the Kochumdek aureole marbles in the CaMgSiO₄–CaMnSiO₄–CaFeSiO₄ diagram. XRD and SEM data. 1 – separate grains, 2 – grains from Mtc–Spu and Mtc–Csp symplectites.

Таблица 4. Химический состав монтichelлита из мраморов контактового ореола на р. Кочумдек
Table 4. Mineral chemistry of monticellite from Kochumdek contact marbles.

Элемент	Зона 3								Зона 2							
	индивидуальные зерна				Mtc–Spru симплектиты				индивидуальные зерна				Mtc–Spru симплектиты			
	среднее (<i>n</i> = 10)	<i>s</i>	min	max	среднее (<i>n</i> = 36)	<i>s</i>	min	max	среднее (<i>n</i> = 7)	<i>s</i>	min	max	среднее (<i>n</i> = 60)	<i>s</i>	min	max
Массовые %																
SiO ₂	36.24	0.47	35.80	37.36	36.60	0.36	35.94	37.16	37.01	0.49	36.48	37.87	36.80	0.39	35.81	37.72
CaO	34.19	0.28	33.84	34.70	34.50	0.38	33.85	35.35	34.62	0.53	33.81	35.29	34.41	0.29	33.11	34.94
MgO	16.69	1.37	15.19	19.75	18.04	1.21	16.26	19.91	19.38	2.35	16.35	23.27	18.50	0.90	16.49	20.63
FeO	9.79	1.77	5.54	11.49	8.31	1.67	5.63	11.49	6.72	2.73	1.69	9.40	8.13	1.04	5.78	10.45
MnO	2.63	0.36	2.05	3.14	2.30	0.61	1.29	3.44	2.03	1.03	1.10	3.98	1.92	0.46	1.11	3.19
Сумма	99.55				99.74				99.77				99.76			
Формульные коэффициенты (O = 4)																
Si	1.001				1.002				1.006				1.006			
Ca	1.010				1.010				1.006				1.006			
Mg	0.702				0.743				0.783				0.752			
Fe	0.225				0.190				0.152				0.185			
Mn	0.061				0.053				0.047				0.044			
CaMgSiO ₄	71.00	4.82	65.41	81.53	75.35	4.45	68.79	82.37	79.74	8.45	68.47	93.67	76.59	3.03	70.22	83.30
CaFeSiO ₄	22.80	4.44	12.82	27.74	19.25	4.05	13.07	27.21	15.51	6.46	3.81	22.07	18.88	2.57	13.25	24.97
CaMnSiO ₄	6.21	0.92	4.85	7.45	5.40	1.45	3.08	8.23	4.75	2.48	2.51	9.46	4.52	1.11	2.56	7.61
#Mg	0.71	0.05	0.65	0.82	0.75	0.04	0.69	0.82	0.78	0.08	0.68	0.94	0.77	0.03	0.70	0.83

Примечание. Статистические характеристики рассчитаны на основании данных рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. *s* – стандартное отклонение, *n* – число анализов, min – минимальное содержание, max – максимальное содержание. Mg = Mg/(Mg + Fe + Mn).

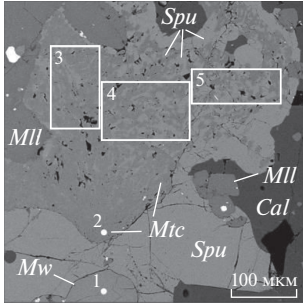
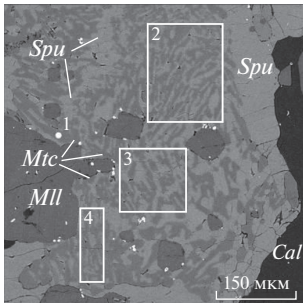
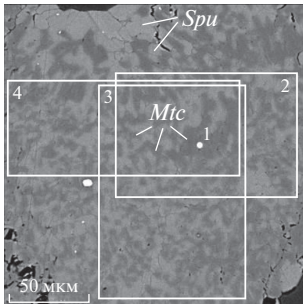
раж 3-й зоны 62% составов мервинита укладывается в диапазон #Mg 0.85–0.88; во 2-й зоне 64% составов попадает в диапазон #Mg 0.83–0.87. Зональность выражена слабо, в сравнении с каймами, ядра богаче FeO + MnO на 0.5–1.8 мас. %. Преобладают зерна с прогрессивным типом зональности (≈80%).

Среди Ca–Mg силикатов монтichelлит обладает наиболее вариативным составом (рис. 4). Его редкие самостоятельные зерна и включения однородны, содержат (мас. %): MgO 15.19–23.27, FeO 1.69–11.49, MnO 1.10–3.98. В мраморах 3 зоны такой монтichelлит характеризуется магниальностью #Mg 0.65–0.82 (#Mg_{ср.} 0.71, *n* = 10); индивиды из симплектитов в среднем беднее Fe и Mn (#Mg 0.69–0.82, #Mg_{ср.} 0.75, *n* = 36). Во второй зоне магниальность одинакова для зерен монтichelлита и симплектитов (#Mg_{ср.} 0.77), при этом диапазон вариаций #Mg индивидуальных зерен шире (0.68–0.94, *n* = 7 и #Mg 0.70–0.83, *n* = 60 соответственно).

Валовые содержания Fe и Mn в проанализированных симплектитовых агрегатах превышают их концентрации в исходном мервините, тогда как концентрация Mg ниже, чем в протофазе (табл. 5). В анализах регулярных Mtc–Spru агрегатов дефицит суммы, обусловленный наличием (CO₃)-групп в спуррите, составил ≈5.4 мас. % (среднее по 13 определениям). С учетом плотностей спуррита (3.03 г/см³) и монтichelлита состава Ca(Mg_{0.8}Fe_{0.2})[SiO₄] (3.26 г/см³), объемные отношения Spru:Mtc в агрегате составляют 1.03 : 1.0.

Таблица 5. Химический состав мервинита, валовые составы монтицеллит-спурритовых симплектитов и индивидов монтицеллита из них (мраморы контактового ореола на р. Кочумдек) (по данным сканирующей электронной микроскопии)

Table 5. Mineral chemistry of merwinite and bulk chemistry of monticellite-spurrite symplectites and monticellite crystals from Kochumdek aureole marbles (SEM data)

РЭМ-фото в отраженных электронах	Химический состав (мас. %)						
	Образец РТ-97 (зона 3)						
	Фаза	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Сумма
	Mw (1)	35.92	50.71	10.07	2.68	0.61	99.99
	Mtc (2)	36.75	35.04	19.01	7.10	2.05	99.95
	Sym (3)	33.66	48.06	9.09	2.65	0.97	94.43
	Sym (4)	33.80	48.61	9.52	3.18	1.05	96.16
	Sym (5) Sym среднее	33.71 33.72	48.33 48.33	8.92 9.18	3.83 3.22	1.07 1.03	95.86 95.48
	Образец РТ-104 (зона 2)						
	Фаза	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Сумма
	Mw*	36.43	49.32	10.30	2.79	0.40	99.24
	Mtc (1)	37.27	34.81	19.09	7.04	1.79	100.00
	Sym (2)	33.11	47.18	9.18	3.76	0.79	94.02
	Sym (3)	32.86	47.41	9.35	3.43	0.68	93.73
	Sym (4) Sym среднее	32.78 32.92	46.46 47.02	8.95 9.16	4.44 3.88	1.20 0.89	93.83 93.86
	Образец РТ-106 (зона 2)						
	Фаза	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Сумма
	Mw*	35.49	50.08	10.30	3.00	0.48	99.35
	Mtc (1)	37.39	34.71	20.45	6.33	1.11	99.99
	Sym (2)	33.91	48.23	10.43	3.27	0.56	96.40
	Sym (3)	33.24	48.25	10.15	3.07	0.56	95.27
	Sym (4) Sym среднее	34.15 33.77	47.91 48.13	9.88 10.15	3.32 3.22	0.66 0.59	95.92 95.86

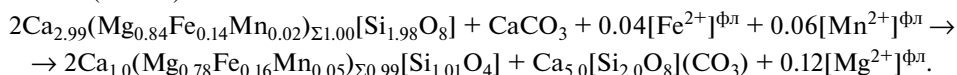
Примечание. * Представительные анализы мервинита из соответствующих образцов. Сум – монтицеллит-спурритовый симплектит.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

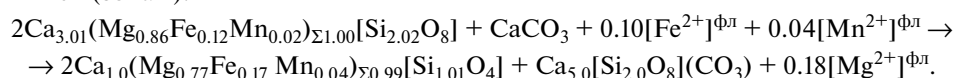
Реакции образования симплектитов. Симплектиты в метаморфических породах возникают в результате твердофазных превращений минералов сложного состава в ответ на снижение давления и/или температуры. Это особый тип реакций псевдоморфного замещения, который реализуется в твердой среде при крайне затрудненном или подавленном растворении первичных фаз и ограниченном массопереносе, масштаб которого сопоставим с размерами индивидов, слагающих симплектиты. Необходимым условием формирования таких псевдоморфоз является малая подвижность одного из компонентов, входящего в исходные и новообразованные фазы (Азимов, 2006; Сибелев, 2010; Obata, 2011).

Формирование симплектитов может быть изохимическим процессом (например, альбит-диопсидовые симплектиты по омфациту), однако в общем случае оно сопряжено с перераспределением компонентов. Простейшая схема реакции: $A + \alpha \rightarrow B + \beta$, где A и B – минералы, а α и β – подвижные компоненты, возникающие или расходуемые на фронте реакции. Доминирование диффузионного массопереноса по границам минеральных индивидов над объемной диффузией обеспечивает формирование псевдоморфоз по зернам только одной протофазы при сохранении неизменными всех прочих минералов высокотемпературного парагенезиса. Компоненты α и β (и их количества) можно определить, составив масс баланс, учитывающий реальные составы сосуществующих минералов (Сибелев, 2010; Owens, Kremser, 2010; Obata, 2011). Для кочумдекских мраморов баланс реакции ретроградного разложения мервинита выглядит следующим образом.

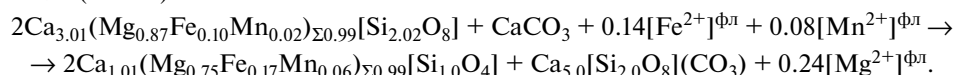
РТ-106 (зона 2):



РТ-104 (зона 2):



РТ-97 (зона 3):



Большинство компонентов (Ca, Mg, Mn, Fe и C) участвуют в этой реакции как подвижные; инертным является Si. В кочумдекских мраморах мервинит и монтichelлит обладают максимальным и практически равным средним содержанием SiO_2 (мас. %): Mw 36.3, Mtc (зерна) 36.6, Mtc (симплектиты) 36.7. Прочие минералы беднее SiO_2 (мас. %): Sru \approx 27.5; Gh \approx 26–30. Поэтому именно распределение SiO_2 в мраморах контролирует процесс замещения и определяет его локальность. Без дополнительного привноса SiO_2 развитие ретроградного замещения в объеме всей породы было бы невозможно, что и наблюдается в действительности. Во всех образцах симплектиты (равно как и грубозернистые агрегаты их перекристаллизации) ограничены пределами зерен исходного мервинита, образуя по нему полные или частичные псевдоморфозы. За исключением симплектитов, кочумдекские мраморы отличаются исключительно высокой степенью сохранности минералов, возникших на пике метаморфизма (Перцев, 1977; Сокол и др., 20196; Sokol et al., 2021).

Монтichelлит (и, как следствие, симплектиты в целом) обогащены Fe и Mn и обеднены Mg относительно протофазы (табл. 5). При этом только 20% свежих зерен мервинита окружены регрессивными каймами ($\#Mg_{\text{ядро}} > \#Mg_{\text{кайма}}$), тогда как 80% зерен закалены с сохранением прогрессивного типа зональности ($\#Mg_{\text{ядро}} < \#Mg_{\text{кайма}}$). На-

ряду с регрессивными ростовыми каймами зерна мервинита регулярно окружают спурритовые, куспидиновые или магнетитовые каймы обрастания (рис. 1, *г–д*). Фазами-контейнерами для его включений служат спуррит и кальцит. Все типы оболочек предотвращают замещение мервинита. Эти факты означают, что обменные реакции с участием Fe^{2+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} осуществлялись в породах ореола, начиная с самых ранних стадий его остывания, но были локальными и контролировались редкой сетью проницаемых межзерновых границ. Иные нарушения сплошности в породах ореола отсутствуют (Sokol et al., 2021).

В породах Кочумдекского ореола циркулировали высокотемпературные флюиды, обогащенные Fe и Mn. На это указывает собирательная перекристаллизация обильных сульфидов [FeS, MnS и (Zn,Fe,Mn)S] в матриксе пород (Sokol et al., 2021) и появление вокруг пирротина и силикатов кайм Mn-содержащего магнетита (MnO 3.19–5.13 мас. %) (рис. 1, *е*). Обогащение магнетита магнием (MgO 2.97–5.85 мас. %) мы рассматриваем как следствие связывания им избыточного Mg, высвобождавшегося при замещении мервинита. Ранее исследователи (Owens, Kremser, 2010) обнаружили аналогичную особенность реакции ретроградного разложения акерманита из метакarbonатных ксенолитов в базитах массива Киглапайт и предположили формирование полифазных симплектитов при участии синметаморфических флюидов, обогащенных Fe и Mg.

Формирование симплектитовых структур. Формирование симплектитовых структур требует поддержания в течение достаточно продолжительного времени некоего устойчивого состояния, в котором концентрации реагентов на фронте замещения не меняются, а различия в составах исходной фазы и продуктов ее замещения компенсируются диффузионным транспортом вещества на фронт реакции. Одновременно на фронте реакции происходит диффузионное перераспределение компонентов, вследствие которого структура протофазы уничтожается, а на ее месте возникает агрегат с закономерным чередованием доменов двух новых фаз. Условием развития симплектитового агрегата в геометрических границах гомогенной протофазы является затрудненный массоперенос (Gaidies et al., 2017).

Процесс распространения симплектитов в глубь протофазы может лимитировать как диффузия на фронте, так и реакции на поверхности, а итоговые структуры определяет равнодействующая этих процессов. Расстояние между ламелями (или период λ) минимизируется при диффузионном контроле реакции. С ростом величины λ растет и дистанция, на которую должны перемещаться компоненты. Поэтому диффузионный вклад в развитие грубых симплектитовых структур резко снижается, и процесс лимитируют реакции на поверхности. На размер индивидов в составе симплектитов существенное влияние оказывают три фактора: температура, время и содержание воды в системе. Высокотемпературные симплектиты всегда крупнее, чем низкотемпературные, росшие в диффузионном режиме. При сохранении высокой температуры и достаточной скорости массопереноса грубые симплектиты через промежуточные стадии могут трансформироваться в зональные реакционные каймы (Obata, 2011; Gaidies et al., 2017; Remmert et al., 2018).

В кочумдекских мраморах обильные Mtc–Spr и редкие Mtc–Csp симплектиты относятся к разряду грубозернистых ($\lambda \gg 1$ мкм). Наиболее крупные из них можно рассматривать как переходные к многослойным агрегатам (рис. 2, *д, ж*; рис. 3, *г–е*). Общий баланс вещества в объеме рекристаллизованного симплектита сохраняется, тогда как локальный уже нарушен. Симплектиты всегда псевдоморфно замещают зерна мервинита, не выходя за их границы, что указывает на ограниченный массоперенос на стадии ретроградных изменений мраморов (Азимов, 2006). Ширина ламелей в развивающихся симплектитах растет от фронта реакции к тыловым зонам. В нашем случае эта

закономерность присуща Mtc–Csp симплектитам (различия до 10 крат), тогда как в Mtc–Spru агрегатах отмечается редко, а различия не превышают 3-кратных (рис. 2, *a–в*; рис. 3, *a–в*). Согласно (Gaidies et al., 2017), это указывает на более низкие температуры образования Mtc–Csp симплектитов в сравнении с Mtc–Spru. Вероятно, процесс формирования последних был также и более длительным, поскольку и ширина ламелей, и мощность зоны замещения линейно растут со временем.

Недавно было установлено (Remmert et al., 2018) что в продуктах распада нестехиометричного монтichelлита $\text{Ca}_{0.88}\text{Mg}_{1.12}\text{SiO}_4$ при 1000 °C тончайшие симплектиты (монтichelлит + форстерит или мервинит + форстерит) возникают только в системах с минимальным содержанием воды (0.2 мас. % в загрузке). Уже при содержании H_2O 0.5 мас. % формируются грубозернистые агрегаты. Близость составов сопоставляемых систем подтверждает наш вывод о низком содержании воды во флюидах на начальном этапе ретроградных изменений мраморов р. Кочумдек. Ранее было установлено, что в этом контактовом ореоле прогрессивный метаморфизм (750–900 °C) известняков также осуществлялся при $f_{\text{CO}_2} \gg f_{\text{H}_2\text{O}}$ и не сопровождался транспортом водных флюидов из габброидов через зону контакта. Главными причинами этого являются низкая флюидонасыщенность траппов кузьмовского комплекса и малая проницаемость самой карбонатной пачки, выступившей флюидоупором в процессе контактового метаморфизма (Сокол и др., 2019б; Sokol et al., 2021).

Процесс замещения мервинита Mtc–Spru агрегатом относится к разряду реакций рекарбонатизации и реализуется только при сохранении высокой фугитивности CO_2 во флюиде. Н.Н. Перцев (1977), основываясь на анализе десятков природных объектов, делает заключение о том, что смена парагенезиса $\text{Mw} + \text{Cal} \rightarrow \text{Mtc} + \text{Spru}$ чрезвычайно характерна для начальной стадии остывания малоглубинных карбонатных пород спуррит-мервинитовой фации. На многих объектах ассоциация Mtc + Spru развивается исключительно как ретроградная. Поскольку положение линии реакции $\text{Mw} + \text{Cal} \rightarrow \text{Mtc} + \text{Spru}$ не зависит от давления, она может быть использована как минеральный термометр ($T \approx 820^\circ\text{C}$ для стехиометричных соединений) (Перцев, 1977). Анализ морфологии и характера распространения Mtc–Spru симплектитов по мервиниту в мраморах Кочумдекского ореола позволил выявить ряд дополнительных факторов, необходимых для образования таких агрегатов. Наряду с высокой температурой к их числу относятся: (i) малопроницаемая среда и ограниченный массоперенос, (ii) преобладание диффузионного массопереноса по границам минеральных индивидов над объемной диффузией, (iii) инертное поведение Si в сочетании с подвижным поведением Ca, Mg, Mn, Fe и C.

В кочумдекских мраморах вблизи их контакта с траппом наряду с широко распространенными Mtc–Spru симплектитами по мервиниту иногда обнаруживаются и Mtc–Csp симплектиты. Здесь же тонкие куспидиновые каймы иногда оконтуривают породообразующие минералы (рис. 1, *г–д*). Согласно экспериментальным данным, среди F-содержащих кальциевых фаз куспидин обладает самым широким полем устойчивости в высокотемпературной области. Действительно, он является самым распространенным минералом фтора в метаморфогенных и скарновых ассоциациях Ca и Ca–Mg силикатов (Перцев, 1977; Sharygin et al., 1996; Jamtveit et al., 1997; Henry, 1999; Buick et al., 2000). Тем не менее, несмотря на высокую термическую устойчивость фазы $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, куспидин не характерен для парагенезисов прогрессивного этапа метаморфизма и/или скарнообразования, поскольку теряет стабильность в средах с высокой фугитивностью CO_2 . Его образование связано исключительно с ретроградной стадией преобразования метакarbonатных пород, поскольку требует синхронного снижения

температуры и f_{CO_2} во флюиде (Перцев, 1977). Тем не менее, верхняя температурная граница стабильности куспидина может располагаться достаточно высоко, что определяется соотношением между общим давлением и активностями CO_2 , H_2O и F . Для некоторых куспидин–мелилитовых ассоциаций реконструированы температуры, достигающие 770–790 °С (при 0.5–1 кбар; Кандил, Ирак), 850–885 °С (при 0.3–0.4 кбар; Тажеран, Забайкалье) и 820–870 °С (рифт Осло, Норвегия) (Sharygin et al., 1996; Jamtveit et al., 1997). Однако обычно он образуется при $T \leq 650$ °С (Henry, 1999).

Петрологические данные свидетельствуют о том, что источником фтора для образования куспидина, а также более редкого булфонтейнита $\text{Ca}_2\text{SiO}_2(\text{OH},\text{F})_4$ на контактах с интрузивами, зачастую являются магматогенные флюиды (Перцев, 1977; Henry, 1999; Vuick et al., 2000). В тех редких случаях, когда источником фтора выступает фосфоритовая компонента карбонатного протолита, в мраморах появляются минералы группы апатита (Jamtveit et al., 1997; Sokol et al., 2019a, 2020). В таких биопродуктивных осадках валовое содержание P_2O_5 составляет 1.5–11.5 мас. %, а главным концентратором фтора выступает биогенный карбонат-фторопатит (франколит) (Sokol et al., 2019a, 2020). Их характерными геохимическими “метками” также являются Cd, U, V, Mo, Se. Нижнекочумдекские известняки не принадлежат к фациям высокой продуктивности, обеднены всеми вышеназванными элементами и обычно содержат <0.10 мас. % P_2O_5 и ≤ 0.03 мас. % F . Эти же особенности наследуют мраморы. При этом в габброидах из кровли Кочумдекского траппа сосредоточена разнообразная фторсодержащая минерализация (слюды, хлорит, апатит, амфибол) (Сокол и др., 2019б; Sokol et al., 2021). Такие особенности макро- и микроэлементного состава пород ореола заставляют отдать предпочтение внешнему (магматогенному) источнику фтора, задействованному в образовании фазы $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ в мраморах. Появление куспидина произошло вслед за формированием ретроградной ассоциации Mtc-Spu , поскольку его стабильность обеспечивается падением не только температуры, но и фугитивности CO_2 (Перцев, 1977). О механизме образования Mtc-Csp симплектитов пока сложно дать однозначное заключение. Вслед за Н.Н. Перцевым (1977) мы склонны предполагать, что куспидин избирательно замещает спуррит в пределах отдельных симплектитовых агрегатов, а его распределение главным образом контролировалось проницаемостью среды на промежуточном этапе остывания пород ореола. Аналогичные фазовые взаимоотношения со спурритом характерны также и для рустумита ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{Cl},\text{OH})_2$) – Cl содержащего аналога куспидина (Перцев, 1977). Малое количество куспидина в кочумдекских мраморах является показателем общей низкой активности F во флюиде. Тем не менее, преимущественное фракционирование F из флюида в структуры (ОН, F)-содержащих минералов (Henry, 1999) обеспечило образование фазы $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ с отношением $\text{Ca} : \text{F} = 2 : 1$. Согласно расчетам (Перцев, 1977), по мере падения температуры f_{CO_2} снижается быстрее, чем фугитивность кислорода, что, вероятно, воспрепятствовало кристаллизации булфонтейнита ($\text{Ca}_2\text{SiO}_2(\text{OH},\text{F})_4$; $\text{Ca} : \text{F} = 1 : 2$). Низкая концентрация MgO (1.5–2.5 мас. %) в мраморах Кочумдека оказалась неблагоприятным фактором и для возникновения минералов группы гумита. Высокая фугитивность фтора, необходимая для образования ассоциации флюорит + кальцит (Перцев, 1977), в данном случае, очевидно, не достигалась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мраморы Кочумдекского ореола отличает исключительно высокая степень сохранности первичных парагенезисов, фактическое отсутствие скарнов и поздних жил, что крайне необычно для пород спуррит-мервинитового метаморфизма. Главными свиде-

тельствами ретроградных изменений этих пород являются Мтс–Spru и Мтс–Csp симплектиты, спорадически образующие псевдоморфозы по мервиниту. По имеющимся оценкам (Перцев, 1977; Сокол и др., 2019б), в Кочумдекском ореоле (при $P_{\text{общ}} \approx 0.2$ кбар) процесс распада мервинита происходил при температуре 820–880 °С, которая поддерживалась от 5 до 35 лет в зонах 2 и 3 (на расстоянии до 0.3 и до 1.5 м от контакта с траппом мощностью от 20 до 60 м).

Морфология симплектитов свидетельствуют об ограниченном массопереносе на ранней стадии ретроградных изменений мраморов при участии флюидов, обогащенных Fe, Mn и бедных H₂O. Наряду со снижением температуры ключевым условием развития симплектитов явилось наличие в породах микронеоднородностей, обеспечивших доступ флюидной фазы к отдельным зернам мервинита. Оба типа симплектитов (Мтс–Spru и Мтс–Csp) являются продуктами неизохимических реакций. Образование Мтс–Spru агрегатов по мервиниту осуществлялось за счет собственного ресурса метакarbonатных пород. Более поздний процесс развития Мтс–Csp симплектитов требовал привноса фтора в зону реакции: $2\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_8] + 2\text{F}^- \rightarrow 2\text{CaMg}[\text{SiO}_4] + \text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Его вероятным источником был остывающий трапп (Сокол и др., 2019б; Sokol et al., 2021). Флюид, циркулировавший в породах зоны 3, сохраняя преимущественный CO₂ состав, был несколько богаче водой. На это указывает: (i) собирательная перекристаллизация симплектитов; (ii) формирование в пределах псевдоморфоз спурритовых и монтичеллитовых сегрегаций; (iii) образование куспидиновых кайм; (iv) обилие Mn и Mg-содержащего магнетита в каймах и интерстициях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою искреннюю признательность акад. В.В. Ревердатто и к. г.-м. н. В.Ю. Колобову за предоставленную коллекцию образцов и консультации. Авторы благодарны анонимному рецензенту за доброжелательный анализ рукописи и конструктивные предложения по ее улучшению. Мы также признательны секретарю редколлегии журнала “Записки Российского минералогического общества” к. г.-м. н. Д.А. Петрову за помощь и координацию действий. Авторы благодарны сотрудникам аналитического центра ИГМ СО РАН к. г.-м. н. Е.Н. Нигматулиной и М.В. Хлестову за аналитическое сопровождение работ. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Азимов П.Я. Особенности роста кристаллов в сплошных средах (метаморфических и метасоматических породах) / Тез. докл. Федоровской сессии. СПб, 29–30 мая 2006 г. СПб, 2006. С. 53–57.

Девятярова А.С. Мервинит из высокотемпературных мраморов контактового ореола на р. Кочумдек // Вопросы естествознания. 2018. Т. 1. № 15. С. 70–77.

Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматоз карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.

Ревердатто В.В. Проявления высокотемпературного контактового метаморфизма известняков в бассейне р. Подкаменной Тунгуски // Доклады АН СССР. 1964. Т. 155. № 1. С. 104–107.

Ревердатто В.В. Фашии контактового метаморфизма. М.: Недра, 1970. 271 с.

Сибелев О.С. Декомпрессионные симплектиты в апоэоклогитах гридинской зоны меланжа (Беломорский подвижный пояс) // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2010. Т. 13. С. 66–72.

Сокол Э.В., Полянский О.П., Семенов А.Н., Ревердатто В.В., Кох С.Н., Девятярова А.С., Колобов В.Ю., Хворов П.В., Бабичев А.В. Контактный метаморфизм на р. Кочумдек (бассейн р. Подкаменной Тунгуски): свидетельства существования течения расплава // Геология и геофизика. 2019б. Т. 60. № 4. С. 456–471.

Сокол Э.В., Девятярова А.С., Кох С.Н., Ревердатто В.В., Артемьев Д.А., Колобов В.Ю. Сульфидная минерализация мраморов спуррит-мервинитовой фашии (р. Кочумдек, В. Сибирь) // Докл. РАН. 2019в. Т. 489. № 2. С. 174–178.

Monticellite-Spurrite Symplectites: Evidence for a Regressive Stage of the Kochumdek Trap Contact Aureole (Krasnoyarsk Region)

A. S. Devyatiyarova^{a,*}, E. V. Sokol^a, S. N. Kokh^a, and P. V. Khvorov^b

^a*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch RAS, Novosibirsk, Russia*

^b*South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch RAS, Miass, Russia*

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

We study merwinite and products of its retrograde exsolution (monticellite and spurrite) from marbles of a contact metamorphic aureole in the Kochumdek River area (East Siberia). Cooling to 820–880 °C (at $P \approx 0.2$ kbar and $f_{\text{CO}_2} \gg f_{\text{H}_2\text{O}}$) has led to pseudomorphic replacement of merwinite by monticellite-spurrite symplectites. Calculations show that most of the components (Ca, Mg, Mn, Fe, and C) are mobile in the reaction of merwinite exsolution while Si is inert. The inert behavior of silicon controls the process of replacement and restricts it to a few local sites. The formation of the monticellite-spurrite symplectites was maintained by the own resources of metacarbonates. Later, limited amounts of the monticellite-spurrite symplectites formed due to fluorine inputs, possibly, from the cooling intrusion.

Keywords: monticellite, merwinite, spurrite, cuspidine, symplectites, pseudomorphs, contact metamorphism, marbles, Kochumdek

REFERENCES

- Azimov P.Ya. Crystal growth in continuum (metamorphic and metasomatic rocks). *Proc. Fedorov Conference, Saint Petersburg, 29–30 May 2006*. Saint Petersburg, **2006**. P. 53–57 (in Russian).
- Buick I.S., Gibson R., Wallmach T., Metz J. The occurrence of cuspidine, foshagite and hillebrandite in calc-silicate xenoliths from the Bushveld Complex, South Africa. *S. Afr. J. Geol.* **2000**. Vol. 103. P. 249–254.
- Devyatiyarova A.S. Merwinite from high-temperature marbles of contact aureole on the Kochumdek River. *Natural science issues*. **2018**. Vol. 1. N 15. P. 70–77 (in Russian).
- Gaidies F., Milke R., Heinrich W., Abart R., Heinrich W. Metamorphic mineral reactions: Porphyroblast, corona and symplectite growth. *EMU Notes in Mineralogy*. **2017**. Vol. 16. N 14. P. 469–540.
- Golovin A.V., Goryainov S.V., Kokh S.N., Sharygin I.S., Rashchenko, S.V., Kokh K.A., Devyatiyarova A.S., Sokol E.V. The application of Raman spectroscopy to djerfisherite identification. *J. Raman Spectrosc.* **2017**. Vol. 48. N 11. P. 1574–1582.
- Grapes R. Pyrometamorphism. Berlin: Springer, **2011**. 365 p.
- Gross Sh. The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel. *Geol. Surv. Isr. Bull.* **1970**. Vol. 70. P. 1–80.
- Henry D.A. Cuspidine-bearing skarn from Chesney Vale, Victoria. *Austral. J. Earth Sci.* **1999**. Vol. 46. P. 251–260.
- Jamtveit B., Dahlgren S., Austrheim H. High-grade contact metamorphism of calcareous rocks from the Oslo Rift, southern Norway. *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 1241–1254.
- Obata M. Kelyphite and symplectite: textural and mineralogical diversities and universality, and a new dynamic view of their structural formation. In: *New frontiers in tectonic research – general problems, sedimentary basins and island arcs*. InTech. **2011**. P. 93–122.
- Owens B.E., Kremser D.T. Åkermanite breakdown to a cuspidine-bearing symplectite in a calc-silicate xenolith, Kiglapait intrusion, Labrador, Canada. *Canad. Miner.* **2010**. Vol. 48. N 4. P. 809–819.
- Pertsev N.N. High-temperature metamorphism and metasomatism of carbonate rocks. Moscow: Nauka, **1977**. 256 p. (in Russian).
- Remmert P., Heinrich W., Wunder B., Morales L., Wirth R., Rhede D., Abart R. Synthesis of monticellite-forsterite and merwinite-forsterite symplectites in the CaO–MgO–SiO₂ model system: influence of temperature and water content on microstructure evolution. *Contrib. Miner. Petrol.* **2018**. Vol. 173. N 1. P. 5.
- Reverdatto V.V. High-temperature contact metamorphism of limestone in the Podkamennaya Tunguska basin. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1964**. Vol. 155. N 1. P. 104–107 (in Russian).
- Reverdatto V.V. Facies of contact metamorphism. Moscow: Nedra, **1970**. 271 p. (in Russian).
- Reverdatto V.V., Pertsev N.N., Korolyuk V.N. P_{CO_2} – T evolution and origin of zoning in melilite during the regressive stage of contact metamorphism in carbonate-bearing rocks. *Contrib. Miner. Petrol.* **1979**. Vol. 70. N 2. P. 203–208.

Sibelev O.S. Decompression symplectites in apoclogites of the Grida mélange zone (Belomor orogen). *Geol. Miner. Res. Karelia*. **2010**. Vol. 13. P. 66–72 (in Russian).

Sharygin V.V., Stoppa F., Kolesov B.A. Cuspidine in melilitolites of San Venanzo, Italy. *Dokl. Earth Sci.* **1996**. Vol. 349. N 5. P. 747–751 (in Russian).

Sokol E.V., Kokh S.N., Sharygin V.V., Danilovsky V.A., Seryotkin Yu.V., Liferovich R., Deviatiarova A.S., Nigmatulina E.N., Karmanov N.S. Mineralogical diversity of Ca₂SiO₄-bearing combustion metamorphic rocks in the Hatrurim Basin: Implications for storage and partitioning of elements in Oil Shale Clinkering. *Minerals*. **2019a**. Vol. 9. N 8. P. 465.

Sokol E.V., Polyansky O.P., Semenov A.N., Reverdatto V.V., Kokh S.N., Devyatyarova A.S., Kolobov V.Y., Khvorov P.V., Babichev A.V. High-grade contact metamorphism in the Kochumdek River valley (Podkamennaya Tunguska basin, East Siberia): evidence for magma flow. *Russian Geol. Geophys.* **2019b**. Vol. 60. N 4. P. 386–399.

Sokol E.V., Deviatiarova A.S., Kokh S.N., Reverdatto V.V., Artemyev D.A., Kolobov V.Yu. Sulfide mineralization hosted by spurrite-mervinite marbles (Kochumdek River, East Siberia). *Dokl. Earth Sci.* **2019c**. Vol. 489. N 2. P. 1326–1329.

Sokol E.V., Kokh S.N., Seryotkin Y.V., Deviatiarova A.S., Goryainov S.V., Sharygin V.V., Khoury H.N., Karmanov N.S., Danilovsky V.A., Artemyev D.A. Ultrahigh-temperature sphalerite from Zn–Cd–Se-rich combustion metamorphic marbles, Daba complex, Central Jordan: paragenesis, chemistry, and structure. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. N 9. P. 822.

Sokol E.V., Deviatiarova A.S., Kokh S.N., Reutsky V.N., Abersteiner A., Philippova K.A., Artemyev D.A. Sulfide minerals as potential tracers of isochemical processes in contact metamorphism: case study of the Kochumdek aureole, East Siberia. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. N 1. P. 17.

Wallmach T., Hatton C.J., De Waal S.A., Gibson R.L. Retrogressive hydration of calc-silicate xenoliths in the eastern Bushveld Complex: evidence for late magmatic fluid movement. *J. Afr. Earth Sci.* **1995**. Vol. 21. N 4. P. 633–646.

Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. N 1. P. 185–187.