

**ОРИЕНТИРОВАННЫЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ ОКСИДОВ СИСТЕМЫ
Al–Fe–Mg–Ti В КВАРЦЕ ИЗ МЕТАПЕЛИТОВЫХ ГРАНУЛИТОВ
ОАЗИСА БАНГЕРА, ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА**

© 2022 г. д. чл. Ю. Л. Гульбин¹, *, д. чл. И. А. Абдрахманов²,
И. М. Гембицкая¹, д. чл. Е. А. Васильев¹

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

²ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга, Английский пр., 21, Санкт-Петербург, 190121 Россия

*e-mail: ygulbin@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 21.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Оазис Бангера, Восточная Антарктида занимает площадь около 300 км² и сложен в южной части крупными телами неогарнейских тоналит-гранитовых ортогнейсов, в северной – вулканогенно-осадочной толщей палеопротерозойского возраста, смятой в изоклинальные складки и метаморфизованной в условиях гранулитовой фации. Толща прорвана крупными телами синколлизионных чарнокитоидов. В составе толщи преобладают интенсивно мигматизированные гранат-силлиманит-кордиеритовые парагнейсы (метапелитовые гранулиты). Характерной особенностью минерального состава этих пород выступает парагенезис низкоцинкистой алюмошпинели и кварца. *P–T* условия равновесия двух минералов, оцененные методом изохимических диаграмм, составляют 6–7 кбар, 970–1030 °С, рассчитанные с помощью “Ti-в-кварце” геотермометра (Huang, Audétat, 2012) – 985–1005 °С. Кварц содержит игловидные микровключения толщиной менее 1 мкм, ориентированные в направлении [0001], равномерно распределенные в объеме кварцевых зерен. По данным электронно-зондового анализа, они имеют гетерогенное строение и образованы сростками рутила и алюмошпинели (герцинита). Имеющиеся данные позволяют связать генезис микровключений с распадом твердого раствора и диффузией структурных примесей кварца (Al, Fe, Ti) в направлении зон трансляционного скольжения параллельных (10 $\bar{1}$ 0), по которым происходили высокотемпературные пластические деформации кварца на ретроградной стадии. Появление шпинели в составе микропарагенезиса оксидов системы Al–Fe–Mg–Ti интерпретируется как результат процессов, синхронных с внутрикристаллической диффузией: “сквозной” диффузии атомов Mg вдоль ослабленных зон кристаллической решетки кварца или просачивания флюидов, обогащенных Mg, по микротрещинам спайности, формирующимся в результате гидроразрыва.

Ключевые слова: метапелитовые гранулиты, кварц, шпинель, микровключения, Thegiak/Domino, “Ti-в-кварце” термобарометр, метаморфизм сверхвысоких температур, оазис Бангера, Восточная Антарктида

DOI: 10.31857/S0869605522040037

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании метаосадочных толщ оазиса Бангера, Восточная Антарктида были встречены образцы метапелитовых гранулитов с зёрнами кварца, содержащими за-

кономерно ориентированные игловидные микровключения. Ранее было показано, что эти породы имеют необычный минеральный состав, свидетельствующий об их образовании в условиях метаморфизма сверхвысоких (>900 °C) температур (Абдрахманов и др., 2021). Полученные результаты стимулировали интерес к поиску новых минералогических свидетельств УНТ метаморфизма. Результатом стала предлагаемая статья, в которой приводятся сведения о морфологии, закономерностях ориентировки и химическом составе микровключений, а также обсуждаются вопросы их генезиса.

Комплекс магматических и метаморфических пород оазиса Бангера (западная часть Земли Уилкса) является частью Восточно-Антарктического щита. В рамках геодинамической реконструкции Австрало-Антарктического сегмента Гондваны, эта область рассматривается как юго-западная оконечность мезопротерозойского складчатого пояса Олбани-Фрейзер (Sheraton et al., 1995; Tucker et al., 2018). Территория оазиса, занимающего площадь около 300 км², сложена в южной части крупными телами неоархейских тоналит-гранитовых ортогнейсов (~2800–2700 Ma), в северной – вулканогенно-осадочной толщей палеопротерозойского возраста (1900–1650 Ma), смятой в изоклинальные складки и метаморфизованной в условиях гранулитовой фации (Равич и др., 1965; Stüve, Wilson, 1990; Sheraton et al., 1992, 1995; Tucker et al., 2017). В составе толщи преобладают интенсивно мигматизированные гранат-силлиманит-кордиеритовые парагнейсы (метапелитовые гранулиты); подчиненное значение имеют амфибол-биотит-пироксеновые сланцы и гнейсы (основные гранулиты). Толща прорвана крупными телами синколлизионных чарнокитоидов (Равич и др., 1968) с возрастом 1170–1150 Ma (Sheraton et al., 1992).

По данным петрографических наблюдений, метапелитовые гранулиты образованы преобладающими Grt–Sil, Grt–Sill–Crd, Grt–Crd и Grt–Opx–Crd (\pm Sil)¹ кварцсодержащими парагенезисами (Sheraton et al., 1995). В состав пород также входят плагиоклаз, калиевый полевой шпат (часто в виде мезопертита), биотит, иногда графит. Рудные минералы представлены алюмошпинелями (герцинитом, реже шпинелью), магнетитом, ульвошпинелью, ильменитом и рутилом. Характерной особенностью гранулитов является широкое развитие закономерных сростков Ilm–Crn–Mag, Ilm–Crn–Ti–Mag–Usp–Rt, Ilm–Rt, Ilm–Ghn, Rt–Ghn состава, образование которых может быть связано с распадом высокотемпературных твердых растворов (Абдрахманов и др., 2021).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения микровключений в кварце был использован представительный образец (обр. 75) метапелитового гранулита из каменной коллекции, собранной одним из авторов (И.А.) в ходе 64-й Российской Антарктической экспедиции (2018/19 гг.). Образец был взят из обнажения, расположенного вблизи бухты Островная, в 7.3 км к северо-востоку от базы РАЭ. GPS координаты: 66.14005° S, 100.52164° E.

Минеральный состав породы исследовался в петрографических шлифах. Валовый химический состав образца был определен комплексным методом, включавшим титриметрический, фотометрический и пламенный атомно-абсорбционный анализы (ВНИИОкеангеология, аналитики Н.Л. Лунёва, Л.В. Тесанова, Н.Е. Трофимова). Содержание элементов-примесей в кварце определялось методом вторично-ионной масс-спектропии (SIMS) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в Ярославском филиале ФТИАН (аналитики С.Г. Симакин и Е.В. Потапов). Состав прочих минералов и микровключений в кварце анализировался с помощью растровых электронных микроскопов JEOL (Япония): JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) (ИГГД РАН, аналитик О.Л. Галанкина), JSM-6460LV с вольфрамовым катодом и

¹ Обозначения минералов по Р. Кретцу (Kretz, 1983).

JSM-7001F, оснащенным катодом с полевой эмиссией, с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy (Горный университет). Использование РЭМ, обладающих 5-осным столиком образцов, работающих при невысоких токах электронного пучка и низком вакууме, в режимах вторичных (SEI) и отраженных электронов (BSE), включая высококонтрастные режимы (COMPO, TOPO), обеспечило анализ фазовой неоднородности. Режим съемки варьировал в зависимости от размера микровключений: ускоряющее напряжение изменялось от 10 до 25 кВ, ток на образце – от 10^{-10} до 10^{-8} А. Наилучшее разрешение изображения достигалось за счет изменения указанных параметров и использования полевой эмиссии. При анализе включений с помощью электронного зонда (диаметром 3 мкм) учитывался тот факт, что размер области возбуждения рентгеновских лучей превышал размер включений. Поэтому в результатах анализа, наряду с элементами, определяющими состав включений, постоянно присутствовал Si, входящий в состав кварцевого матрикса. Для оценки содержания элементов во включениях этот элемент (в форме оксида) исключался из рассмотрения, после чего данные анализа пересчитывались на 100%.

Ориентировка игловидных микровключений изучалась при помощи поляризационного микроскопа в зернах кварца, обладающих наибольшей интерференционной окраской, т.е. примерно соответствующих главному сечению индикатрисы.

Для идентификации включений в кварце использовалась рамановская спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с помощью спектрометра Renishaw InVia с лазером 785 нм, объектив 100/0.85. При этом объективе анализируется область диаметром 2 мкм, что превышает поперечный размер включений. Поэтому регистрируемые спектры представляли собой суперпозицию линий кварца и изучаемого включения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изученный образец представляет собой гранат-кордиеритовый гнейс. Количественный минеральный состав (%): Crd 25–30, Qz 25–20, Grt 15–20, Pl 20–15, Kfs 3–4, Mag + Plm 8–7, Sp 2–3, Ms 2–1, Crn, Sil, Bt < 1, акцессорный циркон. Порода характеризуется гранобластовой структурой и полосчатой текстурой, обусловленной чередованием среднезернистых линзовидных кварц-полевошпатовых прослоев с мелкозернистыми прослоями, обогащенными кордиеритом, гранатом и рудными минералами (рис. 1, а, б).

Кварц образует зерна размером 1–4 мм с признаками пластических деформаций. Кордиерит слагает агрегаты мелких (0.2–0.4 мм) полигональных зерен, к интерстициям которых приурочены выделения рудных минералов (рис. 1, в). В сростании с кварцем и кордиеритом находятся плагиоклаз, калиевый полевой шпат (рис. 1, в) и гранат, содержащий включения шпинели (рис. 1, д), раннего силлиманита и биотита. Поздний силлиманит развивается вдоль контактов зерен кордиерита, замещая этот минерал (рис. 1, е). Светлая слюда входит в состав нитевидных секущих прожилков и редких мелкочешуйчатых скоплений.

Шпинель в виде зерен размером 0.05–0.2 мм образует включения в гранате, кварце (рис. 1, ж, з), плагиоклазе и кордиерите, часто находится в сростании с магнетитом и ильменитом. Два последних минерала совместно с корундом слагают сростки чередующихся пластинчатых кристаллов. Вокруг зерен шпинели и рудных минералов развиваются реакционные каемки плагиоклаза (рис. 1, и, к) и кордиерита (рис. 1, в). Каемки калиевого полевого шпата, окружающие зерна кварца (рис. 1, л, м), интерпретируются как признак частичного плавления породы (Holness et al., 2011).

Химический состав минералов. По данным микрозондового анализа, состав калиевого полевого шпата соответствует формуле $Or_{0.81-0.90}Ab_{0.19-0.10}$. Плагиоклаз по составу отвечает андезину An_{33-36} . Кордиерит представлен высокомагнезиальной разно-

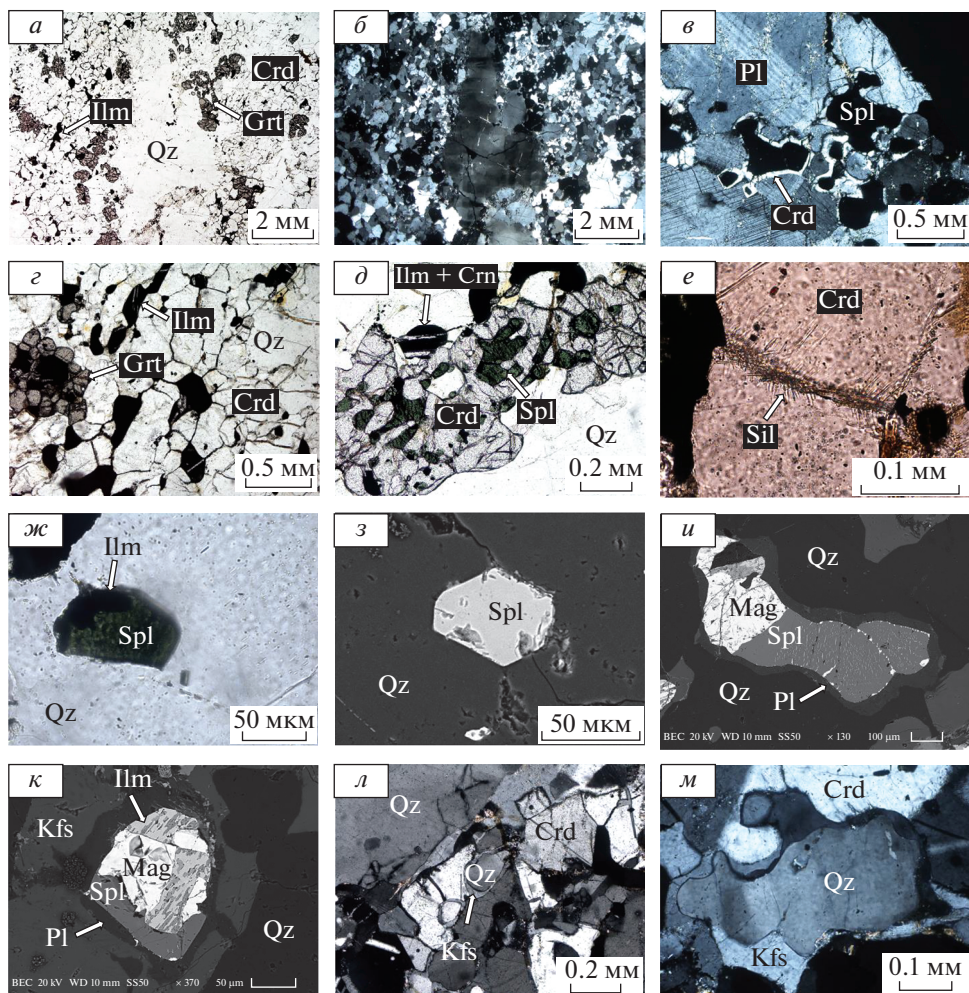


Рис. 1. Взаимоотношения минералов в гранат-кордиеритовом гнейсе. Обр. 75.

a–b – линзовидный прослой кварца в мелкозернистом кордиерит-гранатовом агрегате; *в* – агрегат зерен плагиоклаза с включениями шпинели и ильменита, окруженными каемками кордиерита; *г* – агрегат полигональных зерен кордиерита и ильменита; *д* – гранат с включениями зеленой шпинели. В сростании с гранатом – зерна ильменита с ламелями корунда; *е* – силлиманит, развивающийся вдоль контактов зерен кордиерита; *ж*, *з* – включения шпинели в кварце. На рис. *ж* в кварце видны микровключения игл шпинели; *и* – сростание шпинели и магнетита, окруженное реакционной каемкой плагиоклаза в кварце; *к* – сростание ильменита, магнетита и шпинели, окруженное реакционной каемкой плагиоклаза в калиевом полевоом шпате; *л*, *м* – зерна кварца с каемками калиевого полевого шпата.

Fig. 1. Mineral relationships in the garnet-cordierite gneiss. Sample 75.

a–b – quartz lenticular layer in the fine grained garnet-cordierite aggregate; *в* – aggregate of plagioclase grains with spinel and ilmenite inclusions rimmed by cordierite; *г* – aggregate of polygonal grains of cordierite and ilmenite; *д* – garnet with green spinel inclusions. Ilmenite accreted with garnet contains corundum lamellae; *е* – sillimanite growing along cordierite grain boundaries; *ж*, *з* – spinel inclusions in quartz. Fig. *ж* also illustrates spinel needles in quartz; *и* – spinel-magnetite intergrowth rimmed by plagioclase in quartz; *к* – ilmenite-magnetite intergrowth rimmed by plagioclase in alkali feldspar; *л*, *м* – quartz grains mantled by alkali feldspar as evidence for partial melting.

видностью (X_{Mg} 0.80–0.86). Гранат (альмандин) характеризуется повышенным содержанием пиропового минала (X_{Mg} 0.30–0.34), пониженными — гроссулярового и спессартинового миналов ($X_{Ca} \leq 0.04$, $X_{Mn} \leq 0.07$). В краевых зонах кристаллов граната, особенно на контактах с кордиеритом и рудными фазами, мольная доля магния понижается (до 0.28–0.29), что свидетельствует о диффузионном обмене феррическими компонентами между минералами на ретроградной стадии. Биотит (флогопит с магнезиальностью $Mg\# = Mg/(Mg + Fe)$ 0.62–0.64) отличается повышенной титанистостью (TiO_2 4.5–4.7 мас. %).

Шпинель по составу отвечает герциниту (табл. 1). Минальный состав $Hc_{53-74}Spl_{45-24}Ghn_{1-7}$ ($n = 14$). Содержит примеси цинка (ZnO 0.6–3.3 мас. %; 85% анализов — менее 1.9 мас. %), хрома (0.5–2.2 мас. %; 85% анализов — менее 1.2 мас. %) и марганца (MnO 0.1–0.6 мас. %). Образует включения в кварце и гранате, при чем первые обогащены герцинитовым миналом (X_{Hc} 0.68–0.69) по сравнению со вторыми (X_{Hc} 0.52–0.57).

Микровключения в кварце. Зерна кварца в изученном образце насыщены тонкими игловидными включениями. По морфологии и закономерностям ориентировки они разделяются на две группы. К первой группе (рис. 2) относятся короткие иглы, толщина которых варьирует от 200 до многих сотен нм, длина — от 2–6 до 20–30 мкм. Эти включения равномерно распределены в объеме кварцевых зерен. Их отличительной чертой выступает предпочтительная ориентировка вдоль главной кристаллографической оси зерен кварца. На детальных фотографиях видно, что включения обладают неоднородным внутренним строением, которое выражено в появлении на их краях lamеллей более светлого оттенка (рис. 2, з, и).

К второй группе принадлежат длинные иглы, ориентированные в разных направлениях (рис. 3). При толщине 1–2 мкм их длина составляет 80–100 мкм. Распределение этих включений в объеме кварцевых зерен неравномерное, пятнистое. Нередко они имеют прерывистые “пунктирные” очертания (рис. 3, з, е).

Оба вида включений могут встречаться совместно, в одних и тех же областях кварцевых зерен (рис. 2, з).

По данным электронно-зондового анализа, главными элементами, входящими в состав включений первой группы, выступают Al, Fe, Mg и Ti. Изредка к ним присоединяется Zn. Содержания элементов, рассчитанные после исключения SiO_2 из данных анализов, варьируют в следующих пределах (мас. % оксидов, $n = 24$): TiO_2 0.0–27.3, Al_2O_3 31.4–73.2, FeO 19.5–49.5, MgO 4.2–10.6, ZnO 0.0–1.3. Между содержаниями TiO_2 и Al_2O_3 наблюдается обратная корреляционная зависимость.

Линейное сканирование на РЭМ JSM-7001F показало, что в пределах включений концентрационные профили Al, Mg и Fe симбатны между собой, в то время как Ti имеет отличный характер поведения (рис. 4). Это свидетельствует о возможном присутствии в составе включений самостоятельных фаз, обогащенных этими элементами. По данным рамановской спектроскопии одной из таких фаз выступает рутил (рис. 5). Как видно на графике, в спектре изученного включения на фоне линий кварца выделяются три основных пика рутила: 614 см^{-1} как индивидуальная линия, 450 и 240 см^{-1} в виде плеч на линиях кварца 464 и 210 см^{-1} . Второй фазой, предположительно, является минерал группы шпинели. Отсутствие линий этого минерала в спектре объясняется очень малым размером включений: по сравнению с рутилом, шпинель обладает меньшим сечением комбинационного рассеяния, что затрудняет ее диагностику в случае минеральных выделений субмикронного размера.

В табл. 2 приведены результаты пересчета данных химического анализа включений на кристаллохимические формулы алюмошпинелей, выполненные с учетом вероят-

Таблица 1. Представительные анализы алюмошпинелей (мас. %) из гранат-кордиеритового гранулита. Обр. 75**Table 1.** Representative analyses of spinel in garnet-cordierite granulite. Sample 75

Компонент	010	011	013	014	026	104	108	113	119	143
SiO ₂	0.38	0.43	0.44	0.47	0.49	0.76	0.75	0.77	0.50	0.76
Al ₂ O ₃	61.79	58.13	59.06	58.39	59.33	58.18	57.94	55.68	58.30	59.75
Cr ₂ O ₃	0.45	0.51	0.72	0.36	1.20	0.94	1.20	2.17	0.76	1.63
FeO*	25.93	32.45	30.78	32.34	27.10	29.28	29.99	33.88	30.75	25.22
MnO	0.09	0.44	0.23	0.45	0.31	0.16	0.09	0.43	0.00	0.16
MgO	11.55	6.87	9.01	7.41	9.69	7.19	8.15	5.78	6.41	10.32
ZnO	0.94	1.18	0.67	0.59	1.88	1.27	1.87	1.19	3.28	2.17
Сумма	100.01	100.01	100.91	100.01	100.01	97.78	99.99	99.90	100.00	100.01
Коэффициенты в формулах ($M + T = 3$)										
Si	0.010	0.012	0.012	0.013	0.013	0.021	0.021	0.022	0.014	0.021
Al	1.930	1.904	1.890	1.903	1.905	1.934	1.885	1.852	1.918	1.909
Cr	0.009	0.011	0.015	0.008	0.026	0.021	0.026	0.048	0.017	0.035
Fe ³⁺	0.020	0.031	0.035	0.031	0.021	0.001	0.024	0.028	0.019	0.008
Fe ²⁺	0.021	0.043	0.047	0.044	0.035	0.022	0.044	0.050	0.033	0.028
<i>M</i>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Fe ³⁺	0.020	0.031	0.035	0.031	0.021	0.001	0.024	0.028	0.019	0.008
Fe ²⁺	0.503	0.650	0.581	0.641	0.540	0.667	0.601	0.694	0.647	0.529
Mn	0.002	0.010	0.005	0.011	0.007	0.004	0.002	0.010	0.000	0.004
Mg	0.456	0.284	0.365	0.305	0.393	0.302	0.335	0.243	0.267	0.417
Zn	0.018	0.024	0.013	0.012	0.038	0.026	0.038	0.025	0.068	0.043
<i>T</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Sp	0.46	0.28	0.36	0.30	0.39	0.30	0.33	0.24	0.27	0.42
Hc	0.52	0.69	0.62	0.68	0.57	0.68	0.63	0.74	0.66	0.54
Ghn	0.02	0.02	0.01	0.01	0.04	0.03	0.04	0.02	0.07	0.04

Примечание. Анализы выполнены в ИГД РАН. FeO* – суммарное железо. Ghn – ганит. Соотношения Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитаны исходя из условия баланса зарядов ($O = 4$). Распределение элементов по позициям производилось в соответствии с существующими рекомендациями (Bosi et al., 2009; Аплонov, Золотарёв, 2017) на основе структурной формулы $M(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg)_T(Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti)_2O_4$ и предположения, что окисное железо распределено поровну между октаэдрической (*M*) и тетраэдрической (*T*) позициями. Структурная позиция зерна шпинели: 010, 026, 143 – включение в гранате, 011, 014 – включение в кварце, 013 – сросток с ильменитом, заключенный в плагиоклазе, 104, 108 – сросток с ильменитом и магнетитом, окруженный камеркой плагиоклаза, 113 – включение в кордиерите, 119 – сросток с ильменитом и магнетитом, заключенный в кордиерите.

ного вхождения в состав включений рутила.² Как следует из таблицы, изученные минеральные включения по составу отвечают герциниту Hc_{55–67}Sp_{45–30}Ghn_{0–3} ($n = 24$). На тройной диаграмме состава Fe–Mg–Zn герцинит из включений попадает в ту же область, что и герцинит из матрикса гранулита (рис. 6).

² Помимо смеси двух фаз (шпинели и рутила) было высказано предположение о наличии в составе включений гомогенного Al–Fe–Mg–Ti оксида. Известно, что подобный состав имеют минералы группы хёгбомита. Для проверки сделанного предположения анализы с характерными для минералов этой группы содержаниями Al₂O₃ (58–62 мас. %) пересчитывались на формулу хёгбомита-2N2S [(Mg, Fe, Al)₃(Al, Ti, Fe)₅O₁₅(OH)]₂. Расчет показал, что, в сравнении с типичными составами (Hejny et al., 2002), предполагаемая фаза содержит существенно меньше титана (Ti 0.26–0.47 к.ф. против 0.65–0.99 к.ф.).

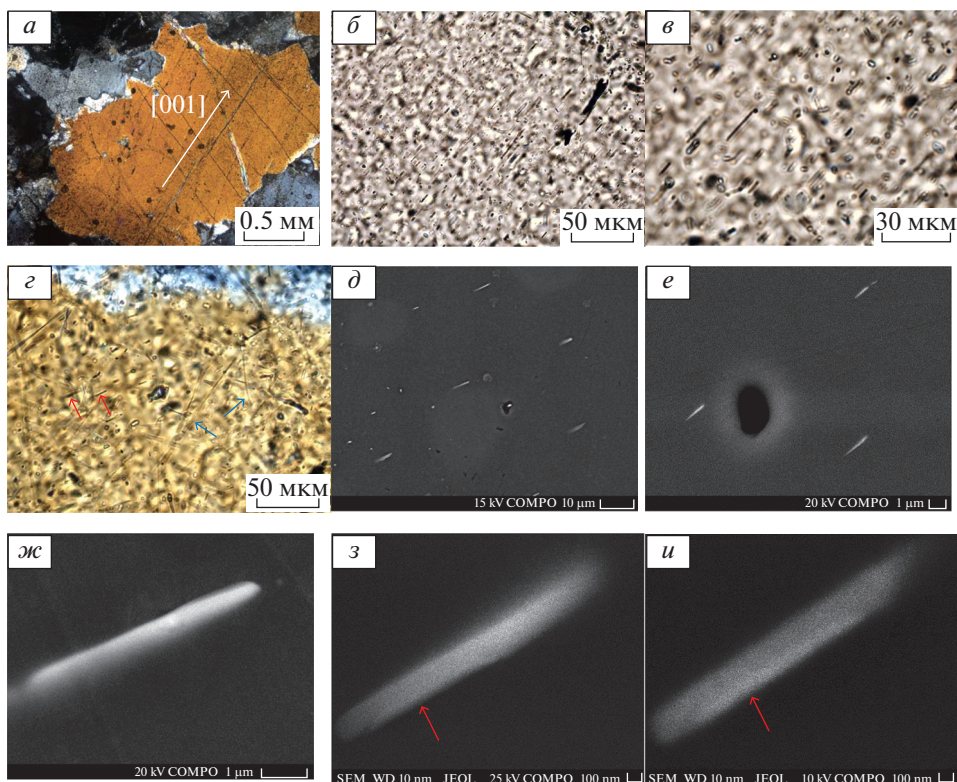


Рис. 2. Игловидные микровключения первой группы в кварце из гранат-кордиеритового гранулита. Обр. 75. Изображения в проходящем свете, с анализатором (*а*, *з*), без анализатора (*б*, *в*), и в отраженных электронах (*д–и*).

а – зерно кварца, содержащего игловидные включения. Белой стрелкой показано направление главной кристаллографической оси; *б–е* – участки зерна с включениями (короткими субпараллельными иглами) при разных увеличениях. На рис. *з* показан участок совместного развития включений первой (красные стрелки) и второй (синие стрелки) групп. На рис. *д*, *е* видимая плотность включений понижена из-за того, что зафиксированы только включения, находящиеся в плоскости шлифа; *ж–и* – отдельные включения при больших увеличениях. На рис. *з* и *и* красными стрелками показаны области неоднородности в составе включений (более светлые ламели).

Fig. 2. First group needle inclusions in quartz from garnet-cordierite granulite. Sample 75. Cross-polarized (*a*, *z*) and plain transmitted light images (*б*, *в*), and back-scattered electron images (*д–и*).

В состав включений второй группы входят FeO (93–98 мас. %), MgO (1.5–3.8 мас. %), MnO (0.0–1.6 мас. %), CaO (0.0–1.2 мас. %). Поэтому, предположительно, данные включения сложены магнетитом или минеральными смесями, в состав которых входит магнетит.

Элементы-примеси в кварце. По данным ионно-зондового анализа, зерна кварца, содержащие микровключения, характеризуются следующими валовыми содержаниями элементов-примесей (ppm, $n = 3$): Al 125–173, Fe 439–1257, Ti 264–280.

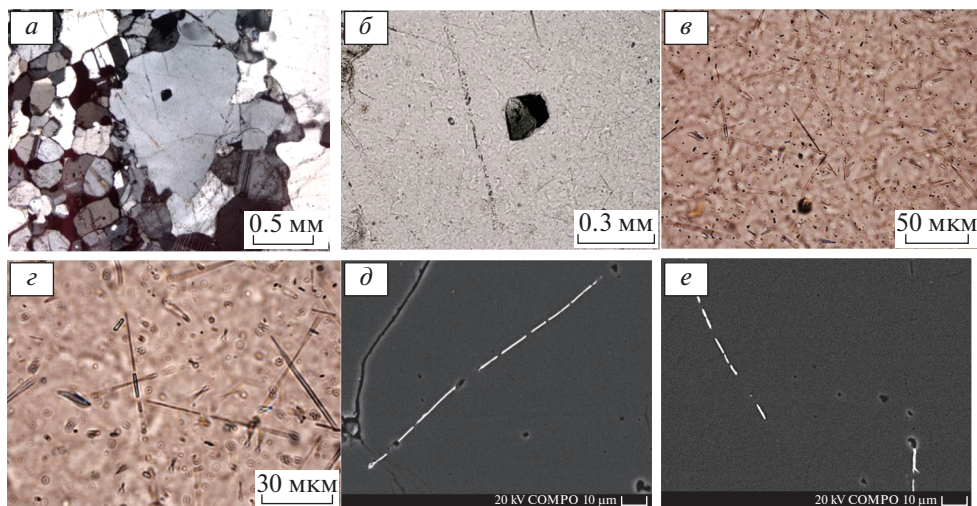


Рис. 3. Игольчатые микровключения второй группы в кварце из гранат-кордиеритового гранулиты. Обр. 75. Изображения в проходящем свете, с анализатором (*a*), без анализатора (*b–c*), и в отраженных электронах (*e–ж*).

a – зерно кварца, содержащего игольчатые включения. Левую часть изображения занимает шпинель-кордиеритовый агрегат; *b* – включение шпинели (в сростании с магнетитом) в кварце. Участок зерна кварца с игольчатыми включениями располагается правее и ниже включения; *c–e* – участок зерна с включениями (длинными разноориентированными иглами) при разных увеличениях; *e–ж* – отдельные включения при больших увеличениях.

Fig. 3. Second group needle inclusions in quartz from garnet-cordierite granulite. Sample 75. Cross-polarized (*a*) and plain transmitted light images (*b–c*), and back-scattered electron images (*e–ж*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микровключения в кварце. Ранее микровключения алюмошпинелей в кварце наблюдались в гранат-кианитовых гнейсах из высокобарического комплекса Алтын Таг, Западный Китай (Liu et al., 2007). Они имели стержневидную форму, размер $1\text{--}2 \times 10\text{--}50$ мкм и ассоциировали с близкими по размеру иглами кианита и рутила. Предпочтительная ориентировка включений совпадала с направлением $[0001]$ в кварце. Точный состав микровключений не определялся, они диагностировались методом дифракции отраженных электронов (EBSD). С учетом закономерностей ориентировки включений, их генезис исследователи связали с распадом твердого раствора тетрагональной полиморфной модификации SiO_2 – стишовита; минеральные зерна, содержащие включения, таким образом были проинтерпретированы как параморфозы кварца по стишовиту. Последний минерал обладает большей изоморфной емкостью в отношении Al, Fe и Mg по сравнению с кварцем, что послужило дополнительным аргументом в пользу сделанного вывода (Liu et al., 2007).

По сравнению с алюмошпинелями, среди минералов, образующих микровключения в кварце, шире распространен рутил. В кварце из магматических и высокотемпературных метаморфических пород нередко наблюдаются многочисленные иглы рутила толщиной $0.5\text{--}2$ мкм, длиной 50 и более мкм, ориентированные в разных направлениях (Pyle, 2006; Cherniak et al., 2007; Sato, Santosh, 2007; Kawasaki, Osanai, 2008; Adachi et al., 2010; Seifert et al., 2011). На микрофотографиях, полученных в режиме катодолуминесценции, они окружены темными ореолами; появление последних исследователи связывают с процессами выноса титана, растворенного в кварце при высоких температурах и концентрирующегося в составе включений на постпиковой стадии метаморфизма (Cher-

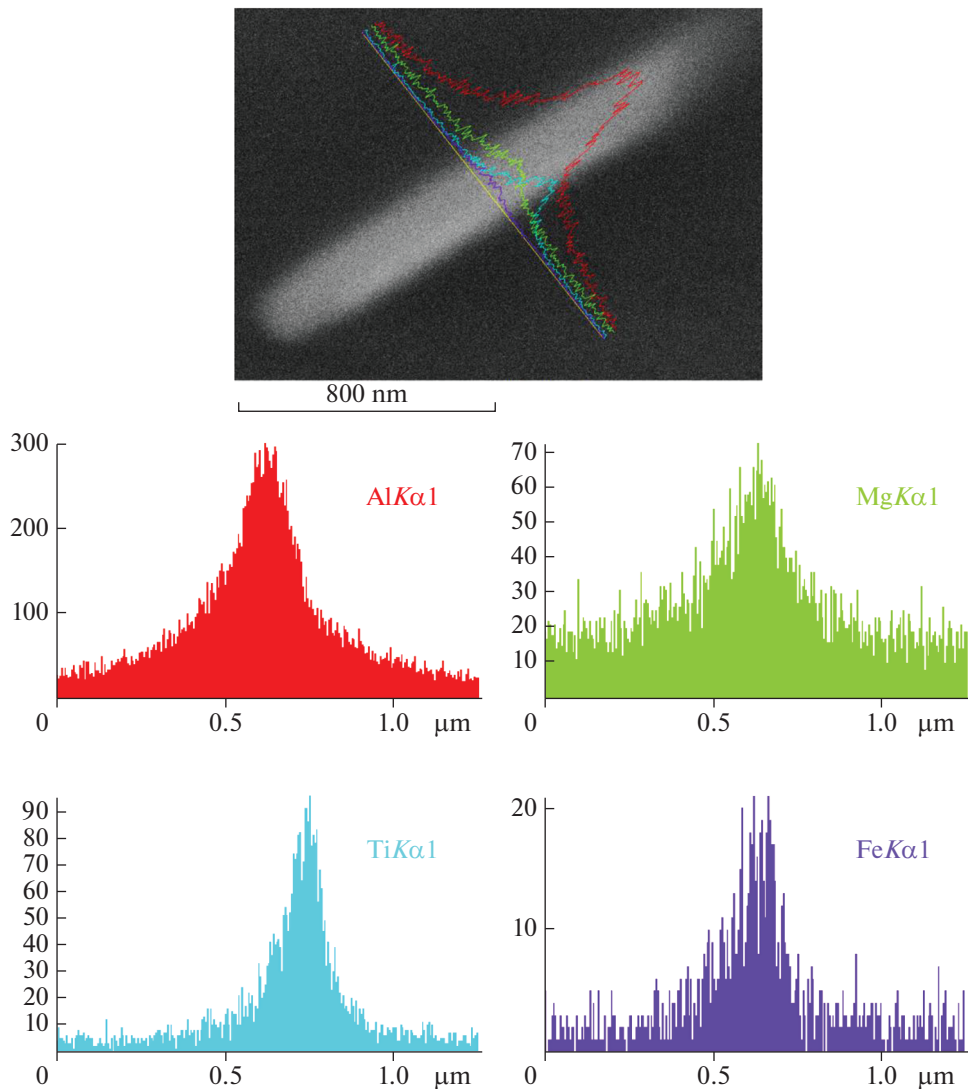


Рис. 4. Микрозондовые профили Al, Mg, Ti и Fe через включение первой группы в кварце. Гладкая форма профилей является артефактом, возникающим из-за того, что электронный зонд, диаметр которого превышает размер включения, захватывает кварцевую матрицу. Изображение в отраженных электронах, режим высокого контраста COMPO.

Fig. 4. Microprobe profiles of Al, Mg, Ti, and Fe across the first group inclusion in quartz. BSE COMPO images.

niak et al., 2007). Подобный сценарий подтверждается экспериментальными данными (Thomas, Nachlas, 2020).

Наряду с распадом твердого раствора в качестве механизмов образования микровключений в кварце рассматриваются: (1) сингенетичная кристаллизация, в том числе приводящая к появлению закономерно-ориентированных включений; (2) захват ранее образованных включений растущими кристаллами кварца (Seifert et al., 2011).

Пределы изоморфизма в кварце. Возможность “эксклюзионного” генезиса микровключений в кварце ограничена низкой изоморфной емкостью этого минерала.

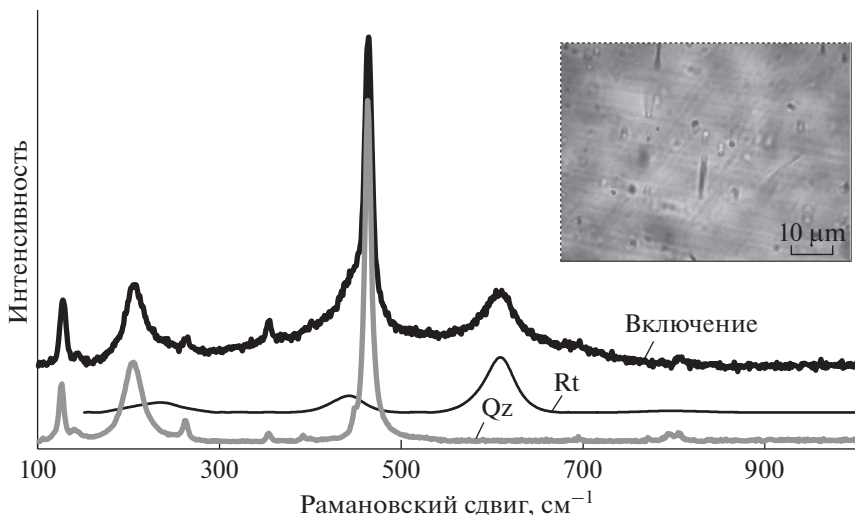


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния включения первой группы в кварце и эталонные спектры кварца и рутила из базы данных RRUF.

Fig. 5. Raman spectrum of the first group inclusion in quartz and reference spectra quartz and rutile from RRUF.

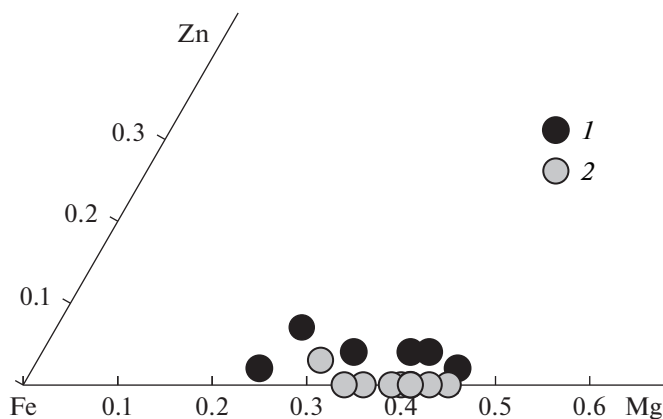


Рис. 6. Тройная диаграмма составов алюмошпинелей из матрикса (1) и микровключений первой группы в кварце (2).

Fig. 6. Ternary plot of aluminous spinel compositions from the matrix (1) and the first group microinclusions in quartz (2).

По данным, основанным на использовании методов локального анализа (EPMA, LA-ICP-MS, NRA), ЭПР и катодолюминесценции, примеси, замещающие Si^{4+} в структуре кварца – трех-, четырех- и пятивалентные катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} – характеризуются содержаниями, обычно не превышающими 10n–100n ppm. Еще более низкими концентрациями обладают одновалентные катионы – H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ внедряющиеся в интерстициальные позиции (Götze et al., 2004; Götze, 2009).

Одним из главных факторов, способствующих вхождению примесей в структуру кварца, выступает рост температуры. По данным экспериментов, при 1000 °C содер-

Таблица 2. Представительные анализы ориентированных микровключений Fe–Mg–Ti–Al оксидов (мас. %) в кварце, пересчитанные на состав алюмошпинелей. Обр. 75**Table 2.** Composition of Fe–Mg–Ti–Al oxide microinclusions (wt %) in quartz calculated on the spinel basis. Sample 75

Компонент	3-1*	3-3*	4-1*	4-3*	4-4*	5-1*	8-1*	018^	075^	078^
Al ₂ O ₃	62.28	61.69	59.91	60.57	60.63	62.19	62.01	60.14	59.52	60.55
FeO*	28.87	28.41	28.91	31.07	29.17	26.93	29.38	31.43	30.86	29.39
MgO	8.85	9.91	11.19	8.36	10.20	10.88	7.36	8.24	9.62	10.06
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.28	0.00	0.00	0.00
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Коэффициенты в формулах ($M + T = 3$)										
Al	1.989	1.961	1.901	1.950	1.931	1.963	2.000	1.940	1.908	1.930
Fe ³⁺	0.006	0.019	0.050	0.025	0.035	0.019	0.000	0.030	0.046	0.035
Fe ²⁺	0.005	0.020	0.051	0.025	0.034	0.018	0.000	0.030	0.046	0.035
<i>M</i>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Fe ²⁺	0.006	0.019	0.050	0.025	0.035	0.019	0.000	0.030	0.046	0.035
Fe ²⁺	0.637	0.582	0.502	0.635	0.555	0.547	0.675	0.630	0.564	0.559
Mg	0.357	0.398	0.449	0.340	0.434	0.434	0.300	0.336	0.390	0.406
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025	0.004	0.000	0.000
<i>T</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Sp	0.36	0.40	0.45	0.34	0.41	0.43	0.30	0.34	0.39	0.41
Hc	0.64	0.60	0.55	0.66	0.59	0.57	0.67	0.66	0.61	0.59
Ghn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00

Примечание. * – анализы выполнены в Санкт-Петербургском горном университете, ^ – ИГД РАН. Для расчета кристаллохимических формул из первичных анализов исключались SiO₂ и TiO₂, после чего сумма анализа пересчитывалась на 100%.

жание изоморфной примеси Ti в кварце, сосуществующим с рутилом, может достигать 500 (Wark, Watson, 2006) и даже 1000 ppm (Kawasaki, Osanai, 2008). Содержание Fe³⁺ в кварце, сосуществующем с магнетитом, при той же температуре оценивается величиной, соответствующей примерно 0.3 мас. % FeO (Kawasaki, Ishizuka, 2008). Роль давления не столь однозначна: с ростом давления содержание Ti в кварце падает, а Fe³⁺ – увеличивается (Thomas et al., 2010; Kawasaki, Ishizuka, 2008). Рассмотренные зависимости положены в основу “Ti-в-кварце” и “Fe-в-кварце” термобарометров (Wark, Watson, 2006; Kawasaki, Osanai, 2008; Kawasaki, Ishizuka, 2008; Thomas et al., 2010; Huang, Audéat, 2012).

По сравнению с титаном и железом распределение Al в кварце подчиняется более сложным закономерностям. Наряду с температурой (Dennen et al., 1970) концентрация изоморфной примеси Al в кварце контролируется составом и величиной pH гидротермальных флюидов, из которых кристаллизуется кварц (Rusk et al., 2006, 2008), и может достигать первых тысяч ppm (Tailby et al., 2018).

В отличие от Ti, Fe и Al, многие примеси, установленных в кварце (Ca, Mg, Sr, Rb, REE и др.), по своим кристаллохимическим свойствам не могут входить в его структуру и концентрируются в составе присутствующих в кварце минеральных и флюидных включений (Götze et al., 2021).

Условия метаморфизма. Для оценки условий метаморфизма изученной породы использовались методы минеральной термобарометрии и физико-химического моделирования.

Главной особенностью минерального состава гранат-кордиеритового гнейса, содержащего кварц с микровключениями Al–Fe–Mg–Ti оксидов, выступает парагенезис низкокислотного (ZnO 0.6–1.9 мас. %) герцинита с кварцем, играющий роль индикатора сверхвысоких (>900 °C) температур при метаморфизме (Harley, 2008; Kelsey,

2008; Kelsey, Hand, 2015). В присутствии граната, с ростом температуры и давления, шпинель обогащается герцинитовым миналом; эта зависимость описывается реакцией смещенного равновесия $\text{Grt} + 2\text{Sil} = 3\text{Spl} + 5\text{Qz}$ и лежит в основе Grt-Spl-Sil-Qz геотермобарометра (Nichols et al., 1992). Для давлений 6–7 кбар (см. ниже) оценки пиковой температуры, полученные с помощью этого геотермобарометра для Grt–Spl равновесия ($X_{\text{Alm}}^{\text{Grt}} 0.58$, $X_{\text{Spl}}^{\text{Hc}} 0.69$), составляют 940–980 °С. При таких условиях были уравновешены наиболее магнезиальный гранат и наиболее железистая шпинель, образующая включения в кварце. На ретроградной стадии составы двух минералов перераспределились (включения шпинели в гранате: $X_{\text{Alm}}^{\text{Grt}} 0.60$, $X_{\text{Spl}}^{\text{Hc}} 0.52$, 800–840 °С).

Также более низкую температуру, чем пиковая, показывают геотермометры, основанные на обменных реакциях с участием фемических компонентов, в том числе гранат-кордиеритовый (680–720 °С; Bhattacharya et al., 1988), шпинель-кордиеритовый (540–470 °С; Veilzeuf, 1983), магнетит-ильменитовый (450 °С; Andersen, Lindsley, 1985).

Кроме вышеупомянутых геотермометров, для расчета температурных оценок применялся “Ti-в-кварце” геотермобарометр. В зависимости от калибровочного уравнения, которое использовалось для расчетов, температурные оценки оказались равными (для давлений 6–7 кбар и максимального валового содержания Ti в изученном кварце 280 ppm): 890 °С (Wark, Watson, 2006), 780–810 °С (Thomas et al., 2010) и 985–1005 °С (Huang, Audétat, 2012). Большой разброс полученных оценок объясняется тем, что: (1) уравнение Варка-Ватсона не учитывает роль давления, (2) экспериментальные зависимости, положенные в основу геотермометра, у двух других групп исследователей существенно различаются. Это обстоятельство, а также возможность частичной потери титана кварцем за счет процессов диффузии на ретроградной стадии (Cherniak et al., 2007), ограничивает применимость “Ti-в-кварце” геотермометра для оценки пиковой температуры метаморфизма гранулитов (Kelsey, Hand, 2015). В нашем случае подобная оценка является релевантной, если соблюдались два условия: (1) титан при высоких температурах являлся изоморфной примесью в кварце, (2) при снижении температуры произошел распад твердого раствора с образованием микровключений, что ограничило диффузию и перераспределение этого элемента между кварцем и сощественными минералами.

Для моделирования минеральных парагенезисов, наблюдаемых в изученном образце, была построена изохимическая диаграмма (рис. 7). Моделирование выполнялось в системе $\text{MnO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{O}_2$ (MnNCK-FMASHTO). Входными данными служили результаты валового химического состава породы (мас. %): SiO_2 65.51, TiO_2 1.06, Al_2O_3 15.12, FeO^* 9.16, MnO 0.26, MgO 3.56, CaO 0.98, Na_2O 1.11, K_2O 1.41, P_2O_5 0.18, п. п. п. 1.33, сумма 99.68. Активность воды задавалась, исходя из условия вхождения в состав парагенезисов шпинели.

Согласно выполненным расчетам, шпинель (герцинит $\text{Hc}_{64}\text{Spl}_{32}\text{Usp}_2$) появляется в составе парагенезисов при $a_{\text{H}_2\text{O}} < 0.1$. На изохимической диаграмме поле ее устойчивости ограничено температурами 970–1030 °С и давлениями 6–7 кбар. Частично оно располагается в гиперсольвусной области. Сразу заметим, что, в отличие от модельной шпинели, реальная шпинель содержит примеси Zn и Cr, которые стабилизируют этот минерал при пониженной температуре (Zhang et al., 2012).

В составе модельных парагенезисов шпинель ассоциирует с гранатом и кордиеритом (т.е. главными минералами, входящими в состав гранулита), при повышенном давлении – с силлиманитом (который в изученной породе наблюдается в виде включений в гранате). Рассчитанный состав плагиоклаза, парагенного со шпинелью (An_{36}), аналогичен наблюдаемому (An_{33-36}). Рассчитанное содержание пиропового минала в гранате ($X_{\text{Py}} 0.36-0.38$) немного выше наблюдаемого ($X_{\text{Py}} 0.34$); эти различия вероятно связаны с перераспределением Mg между фемическими минералами на стадии охлаждения гранулита.

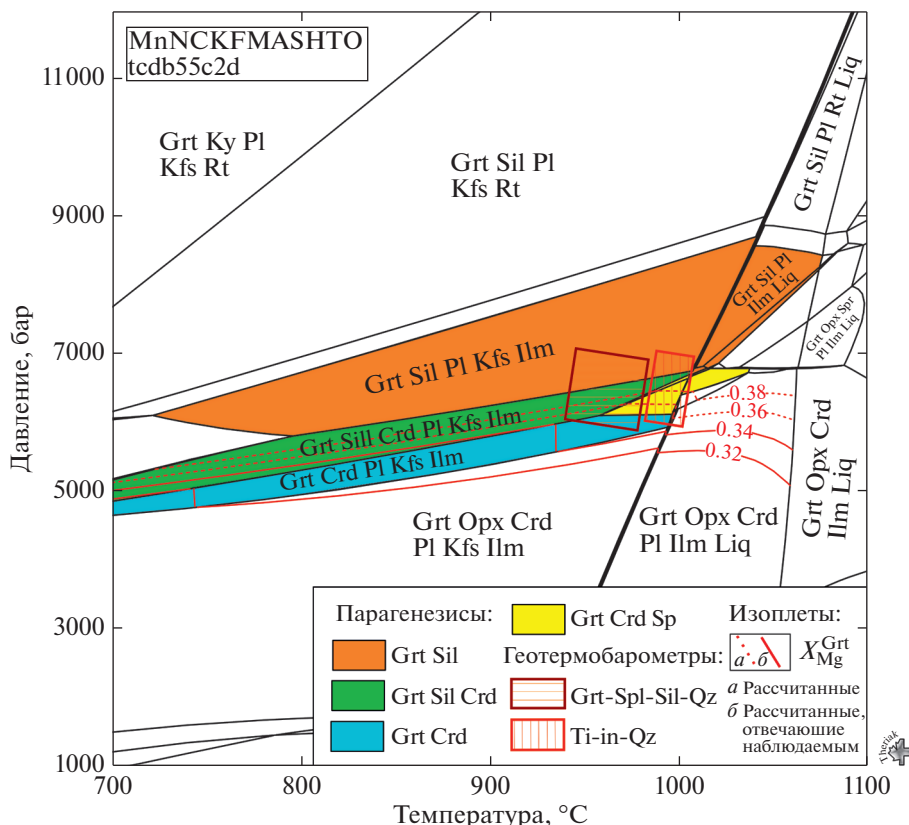


Рис. 7. Изохимическая диаграмма для гранат-кордиеритового гнейса. Обр. 75. Диаграмма построена с помощью программы Theriak/Domino (de Capitani, Petrakakis, 2010) на базе внутренне согласованных термодинамических данных tcdb55c2d (Holland, Powell, 1998, с обновлениями) и моделей активностей компонентов тройного раствора полевых шпатов (Baldwin et al., 2005), четверного раствора граната (White et al., 2007), твердых растворов ортопироксена (White et al., 2002, 2007), кордиерита (Holland, Powell, 1998), осумилита (Kelsey et al., 2004), Mg–Fe алюмошпинелей, биотита (White et al., 2007), ильменита (идеальный раствор). Валовый состав породы, использованный для расчетов (мол. %): Si 71.59, Ti 0.88, Al 19.47, Fe 8.37, Mn 0.24, Mg 5.79, Ca 1.15, Na 2.36, K 1.96, H 100, O 242. Диаграмма построена при условии $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$. Все минеральные ассоциации содержат кварц. Liq – расплав. Черной жирной линией выделена линия солидуса. Красной рамкой обведена область с P – T параметрами, рассчитанными на основе “Ti-в-кварце” геотермобарометра (Huang, Audétat, 2012).

Fig. 7. Isochemical P – T phase diagram calculated for garnet-cordierite gneiss sample 75 with Theriak/Domino software (de Capitani, Petrakakis, 2010) on the base of the internally consistent thermodynamic dataset (Holland, Powell, 1998) assuming that $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$. The bulk-composition used for calculation is (in mol %): Si 71.59, Ti 0.88, Al 19.47, Fe 8.37, Mn 0.24, Mg 5.79, Ca 1.15, Na 2.36, K 1.96, H 100, O 242.

Температура, при которой в парагенезисе появляется шпинель, очевидно может рассматриваться как пиковая; ее оценки, полученные методом изохимических диаграмм, совпадают с показаниями “Ti-в-кварце” геотермометра (Huang, Audétat, 2012). Близки к ним и температурные оценки, рассчитанные при помощи Grt-Spl-Sil-Qz геотермобарометра (рис. 7).

Генезис микровключений. Принципиально возможными механизмами образования микровключений оксидов системы Al–Fe–Mg–Ti в кварце из гранулиты являются:

(1) захват кварцем ранее образованных фаз в процессе его роста, (2) синхронная кристаллизация кварца и оксидов, (3) распад твердого раствора кварца при его охлаждении, (4) заполнение оксидами микротрещин в кварце.

Первые два механизма обычно действуют в магматических системах, где кристаллы кварца растут из расплава. Их признаком выступает приуроченность микровключений к зонам и секторам роста (Seifert et al., 2011). Изученный кварц не обладает ни зональностью, ни секториальностью, что делает реализацию этих механизмов маловероятной.

Распад твердого раствора наиболее часто привлекается для объяснения генезиса ориентированных микровключений рутила. Главными доводами в пользу этого механизма выступают: (1) хорошая растворимость титана в кварце при повышенной температуре, высокие коэффициенты диффузии, (2) игловидная форма включений и их равномерное распределение в объеме кварцевых зерен, (3) ориентировка включений вдоль выделенных кристаллографических направлений.

Как известно, кристаллы кварца обладают очень плохо проявленной спайностью по ромбоэдрам ($10\bar{1}1$) и $(01\bar{1}1)$, тригональной дипирамиде ($11\bar{2}2$), плоскостям (0001) , $(11\bar{2}1)$ и др. (Родыгин, 1994). Пластически-деформированный кварц характеризуется развитием полос (или пластинок) деформаций, развивающихся вдоль плоскостей трансляционного скольжения. Их предпочтительная ориентировка зависит от условий, при которых происходят пластические деформации: при пониженной температуре скольжение происходит с равной вероятностью по базальной плоскости a (0001), ромбоэдрам и призме m ($10\bar{1}0$), при повышенной (более $500\text{ }^\circ\text{C}$, по другим данным, более $650\text{ }^\circ\text{C}$) — преимущественно по призме m (Mainprice et al., 1986; Родыгин, 1994; Stipp et al., 2002). По аналогии с металлами и сплавами, направления трансляционного скольжения могут рассматриваться как высокопроницаемые “каналы” с пониженной энергией активации внутрикристаллической диффузии (см., например, Xie et al., 2020 и ссылки в этой работе).

Связывая генезис микровключений Al–Fe–Mg–Ti оксидов в кварце с “эксклюзионным” механизмом, можно предположить, что: (1) распад твердого раствора имел место на ретроградной стадии, (2) зоны высокотемпературного трансляционного скольжения в ходе этого процесса осуществляли своего рода “дренаж” растворенных в кварце структурных примесей (Al, Fe, Ti). Подобная аналогия кажется уместной, если учесть, что формирование микровключений происходило путем образования зародышей новой фазы в пределах зон с повышенной скоростью диффузии примесей и последующего роста игл-ламель за счет градиентов концентраций и диффузионных потоков, ориентированных нормально к плоскостям скольжения. Наиболее эффективно описанный механизм работает в условиях открытых систем. Это, кроме прочего, помогает понять, почему состав микровключений входит магний. В отличие от других примесей, Mg не может изоморфно замещать Si или занимать интерстициальные позиции в структуре кварца. Поэтому его присутствие в составе микровключений нельзя объяснить распадом твердого раствора кварца. Альтернативное предположение состоит в том, что появление магния в составе микровключений (и, соответственно, образование шпинели) связано со “сквозной” диффузией атомов Mg вдоль ослабленных зон кристаллической решетки кварца (зон трансляционного сложения) или просачиванием флюидов, обогащенных Mg, по микротрещинам спайности. Последний механизм, предусматривающий важную роль флюидов в образовании ориентированных (возникших путем распада твердого раствора) микровключений, в том числе благодаря явлению гидроразрыва микротрещин, в последние годы активно обсуждается в литературе (Putnis, Austrheim, 2013).

ВЫВОДЫ

1. Изученный образец метапелитового гранулита характеризуется парагенезисом низкоцинкистого (ZnO 0.6–1.9 мас. %) герцинита и кварца, служащего индикатором

сверхвысокой (>900 °C) температуры метаморфизма. По данным минеральной термобарометрии и физико-химического моделирования, два минерала были уравновешены при давлении 6–7 кбар и температуре около 1000 °C.

2. Зерна кварца содержат игловидные микровключения, ориентированные в направлении [0001], равномерно распределенные в объеме кварцевых зерен. По данным электронно-зондового анализа, они имеют гетерогенное строение и образованы сростками рутила и герцинита.

3. Имеющиеся данные позволяют связать генезис микровключений с распадом твердого раствора и высокотемпературной диффузией структурных примесей кварца (Al, Fe, Ti) в направлении зон трансляционного скольжения параллельных (10 $\bar{1}$ 0), по которым происходили пластические деформации кварца на ретроградной стадии. Появление шпинели в составе микропарагенезиса Al–Fe–Mg–Ti оксидов интерпретируется как результат процессов, синхронных с внутрикристаллической диффузией: “сквозной” диффузии атомов Mg вдоль ослабленных зон кристаллической решетки кварца или фильтрации флюидов, обогащенных Mg, по микротрещинам спайности, формирующимся в результате гидроразрыва.

Авторы благодарят О.Л. Галанкину, С.Г. Скублова (ИГГД РАН), С.Г. Симакина и Е.В. Потапова (ЯФ ФТИАН) за помощь при проведении аналитических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абдрахманов И.А., Гулбин Ю.Л., Гембицкая И.М. Ассоциация Fe–Mg–Al–Ti–Zn оксидов в гранулитах оазиса Бангера, Восточная Антарктида: свидетельства метаморфизма сверхвысоких температур // Записки РМО. 2021. Т. 150. № 4. С. 38–76.

Аглонов В.С., Золотарёв А.А. Особенности химического состава минералов группы шпинели Талнахского месторождения медно-никелевых руд (северо-запад Сибирской платформы) // Записки РМО. 2017. Т. 146. № 3. С. 51–69.

Равич М.Г., Климов Л.В., Соловьев Д.С. Докембрий Восточной Антарктиды. М.: Недра, 1965. 470 с.

Родыгин А.И. Микроструктурный анализ кварца. Томск: Из-во Томского университета, 1994. 217 с.

Oriented Micro-Inclusions of Al–Fe–Mg–Ti Oxides in Quartz from Metapelitic Granulites of the Bunger Hills, East Antarctica

Yu. L. Gulbin^{a, *}, I. A. Abdrakhmanov^b, I. M. Gembitskaya^a, and E. A. Vasiliev^a

^aSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

^bVNIIOkeangeologia, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: ygulbin@yandex.ru

Bunger Hills, East Antarctica occupy area of nearly 300 km² and consists of Archean tonalitic-granodioritic orthogneiss to the south and a Paleoproterozoic volcano-clastic sequence to the north. In the Mesoproterozoic, the latter was folded into tight to isoclinal folds, affected granulite-facies metamorphism, and intruded by large syncollisional charnockitic plutons. The sequence is composed of migmatic garnet-sillimanite-cordierite paragneiss (pelitic granulite) with Zn-poor spinel (Hc_{53–74}Spl_{45–24}Ghn_{1–7}, $n = 14$) in direct contact with quartz. P – T conditions estimated for the Spl–Qz assemblage equilibrium with the isochemical phase diagram are 6–7 kbar, 970–1030 °C, calculated with the Ti-in-quartz thermobarometry (Huang, Audétat, 2012) are 985–1005 °C. Quartz often contains needle-like inclusions with a size lower than 1 μm which are aligned along [0001] direction and distributed uniformly throughout the quartz grains. Inclusions are heterogeneous and consist of rutile and spinel (Hc_{55–67}Sp_{45–30}Ghn_{0–3}, $n = 24$). It is assumed that the needle inclusions have been formed by exsolution and diffusion of trace elements structurally incorporated in quartz (Al, Fe, Ti) towards the (10 $\bar{1}$ 0) slip planes along which there were high-temperature plastic deformations in quartz at the post-peak stage. Appearance of spinel in the Al–Fe–Mg–Ti oxide micro-paragenesis is explained as a result of the additional “open-system” dif-

fusion of Mg along weakened zones of the quartz lattice or the infiltration of Mg-enriched fluids along cleavage micro-cracks formed via hydraulic fracturing.

Keywords: pelitic granulite, quartz, spinel, micro-inclusions, Theriak/Domino, Ti-in-quartz thermobarometry, UHT metamorphism, Bunger Hills, East Antarctica

REFERENCES

- Abdrakhmanov I.A., Gulbin Yu.L., Gembitskaya I.M. Fe–Mg–Al–Ti–Zn oxide assemblage in granulites of the Bunger Hills, East Antarctica: Evidence of ultrahigh-temperature metamorphism. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. Vol. 150. N 4. P. 38–76 (in Russian).
- Adachi T., Hokada T., Osanai Y., Toyoshima T., Baba S., Nakano N. Titanium behavior in quartz during retrograde hydration: Occurrence of rutile exsolution and implications for metamorphic processes in the Sør Rondane Mountains, East Antarctica. *Polar Science*. **2010**. Vol. 3. P. 222–234.
- Andersen D.J., Lindsley D.H. New (and final!) models for the Ti-magnetite/ilmenite geothermometer and oxygen barometer. *Abstract AGU 1985 Spring Meeting Eos Transactions*. American Geophysical Union, **1985**. Vol. 66 (18). P. 416.
- Aplonov V.S., Zolotarev A.A. Peculiarities of the chemical composition of spinel group minerals in the Talnakh copper-nickel ore deposit (North-West of the Siberian platform). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. N 3. P. 51–69 (in Russian).
- Baldwin J.A., Powell R., Brown M., Moraes R., Fuck R.A. Modelling of mineral equilibria in ultrahigh-temperature metamorphic rocks from the Anápolis-Itaúçu Complex, central Brazil. *J. Metamorph. Geol.* **2005**. Vol. 23. P. 511–523.
- Bhattacharya A., Mazumdar A.C., Sen S.K. Fe–Mg mixing in cordierite: Constraints from natural data and implications for cordierite-garnet geothermometry in granulites. *Amer. Miner.* **1988**. Vol. 73. P. 338–344.
- Bosi F., Hålenius U., Skogby H. Crystal chemistry of the magnetite-ulvöspinel series. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. P. 181–189.
- Cherniak D.J., Watson E.B., Wark D.A. Ti diffusion in quartz. *Chem. Geol.* **2007**. Vol. 236. P. 65–74.
- de Capitani C., Petrakakis K. The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 1006–1016.
- Dennen W.H., Blackburn W.H., Quesada A. Aluminum in quartz as a geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol.* **1970**. Vol. 27. P. 332–342.
- Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., Bray C. Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis and gas chromatography. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2004**. Vol. 68. P. 3741–3759.
- Götze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application. *Miner. Mag.* **2009**. Vol. 73. P. 645–671.
- Götze J., Pan Yu., Müller A. Mineralogy and mineral chemistry of quartz: A review. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. P. 639–664.
- Harley S.L. Refining the P–T records of UHT crustal metamorphism. *J. Metamorph. Geol.* **2008**. Vol. 26. P. 125–154.
- Hejny C., Gnos E., Grobety B., Armbruster T. Crystal chemistry of the polysome ferrohögbomite-2N2S, a long-known but newly defined mineral species. *Eur. J. Miner.* **2002**. Vol. 14. P. 957–967.
- Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *J. Metamorph. Geol.* **1998**. Vol. 16. P. 309–344.
- Holness M.B., Cesare B., Sawyer E.W. Melted rocks under the microscope: microstructures and their interpretation. *Elements*. **2011**. Vol. 7. P. 247–252.
- Huang R., Audétat A. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2012**. Vol. 84. P. 75–89.
- Kawasaki T., Osanai Y. Empirical thermometer of TiO₂ in quartz for ultrahigh-temperature granulites of East Antarctica. In: *Geodynamic Evolution of East Antarctica: A Key to the East–West Gondwana Connection*. Eds. Satish-Kumar M., Motoyoshi Y., Osanai Y., Hiroi Y., Shiraishi K. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* **2008**. Vol. 308. P. 419–430.
- Kawasaki T., Ishizuka H. Experimental study of Fe³⁺ solubility in cristobalite and its application to a metamorphosed quartz-magnetite rock from Mt. Riiser-Larsen area, Napier Complex, East Antarctica. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2008**. Vol. 103. P. 255–265.
- Kelsey D.E. On ultrahigh-temperature crustal metamorphism. *Gondwana Res.* **2008**. Vol. 13. P. 1–29.
- Kelsey D.E., Hand M. On ultrahigh temperature crustal metamorphism: Phase equilibria, trace element thermometry, bulk composition, heat sources, timescales and tectonic settings. *Geoscience Frontiers*. **2015**. Vol. 6. P. 311–356.
- Kelsey D.E., White R.W., Holland T.J.B., Powell R. Calculated phase equilibria in K₂O–FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O for sapphirine-quartz-bearing mineral assemblages. *J. Metamorph. Geol.* **2004**. Vol. 22. P. 559–578.
- Kretz R. Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Miner.* **1983**. Vol. 68. P. 277–279.

Liu L., Zhang J., Harry W. Green II H.W., Jin Z., Bozhilov K.N. Evidence of former stishovite in metamorphosed sediments, implying subduction to >350 km. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2007**. Vol. 263. P. 180–191.

Mainprice D.H., Bouchez J.-L., Blumenfeld P., Tubiá J.M. Dominant *c* slip in naturally deformed quartz: implications for dramatic plastic softening at high temperature. *Geology*. **1986**. Vol. 14. P. 819–822.

Nichols G.T., Berry R.F., Green D.H. Internally consistent gahnitic spinel-cordierite-garnet equilibria in the FMASHZn system: geothermobarometry and applications. *Contrib. Miner. Petrol.* **1992**. Vol. 111. P. 362–377.

Putnis A., Austrheim H. Mechanisms of metasomatism and metamorphism on the local mineral scale: The role of dissolution-reprecipitation during mineral re-equilibration. In: *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock*. Lecture Notes in Earth System Sciences. Eds. Harlow D.E. and Austrheim H. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**. P. 141–170.

Pyle J.M. Temperature–time paths from phosphate accessory phase paragenesis in the Honey Brook Upland and associated cover sequence, SE Pennsylvania, USA. *Lithos*. **2006**. Vol. 88. P. 201–232.

Ravich M.G., Klimov L.V., Solov'ev D.S. The Pre-Cambrian of East Antarctica. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, **1968**.

Rodigyn A.I. Microstructural analysis of quartz. Tomsk: Tomsk University, **1994**. 217 p. (in Russian).

Rusk B.J., Reed M.H., Dilles J.H., Kent A.J.R. Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 1300–1312.

Rusk B.J., Lowers H.A., Reed M.H. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *Geology*. **2008**. Vol. 36. P. 547–550.

Sato K., Santosh M. Titanium in quartz as a record of ultrahigh-temperature metamorphism: the granulites of Karur, southern India. *Miner. Mag.* **2007**. Vol. 71. P. 143–154.

Seifert W., Rhede D., Thomas R., Förster H.-J., Lucassen F., Dulski P., Wirth R. Distinctive properties of rock-forming blue quartz: inferences from a multi-analytical study of submicron mineral inclusions. *Miner. Mag.* **2011**. Vol. 75. P. 2519–2534.

Sheraton J.W., Black L.P., Tindle A.G. Petrogenesis of plutonic rocks in a Proterozoic granulite-facies terrane – the Bunger Hills, East Antarctica. *Chem. Geol.* **1992**. Vol. 97. P. 163–198.

Sheraton J.W., Tingey R.J., Oliver R.L., Black L.P. Geology of the Bunger Hills-Denman Glacier region, East Antarctica. *AGSO Bull.* **1995**. N 244. 136 p.

Stipp M., Stünitz H., Heilbronner R., Schmid S.M. The Eastern Tonale Fault Zone: A 'natural laboratory' for crystal plastic deformation of quartz over a temperature range from 250 to 700 °C. *J. Structural Geol.* **2002**. Vol. 24. P. 1861–1884.

Stüve K., Willson C.J.L. Interaction between deformation and charnockite emplacement in the Bunger Hills, East Antarctica. *Structural Geol.* **1990**. Vol. 12. P. 767–783.

Tailby N.D., Cherniak D.J., Watson E.B. Al diffusion in quartz. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 839–847.

Thomas J.B., Nachlas W.O. Discontinuous precipitation of rutiled quartz: grain-boundary migration induced by changes to the equilibrium solubility of Ti in quartz. *Contrib. Miner. Petrol.* **2020**. Vol. 175. P. 38.

Thomas J., Watson E.B., Spear F.S., Shemella P.T., Nayak S.K., Lanzirotti A. TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contrib. Miner. Petrol.* **2010**. Vol. 160. P. 743–759.

Tucker N.M., Payne J.L., Clark C., Hand M., Taylor R.J.M., Kylander-Clark A.R.C., Martin L. Proterozoic reworking of Archean (Yilgarn) basement in the Bunger Hills, East Antarctica. *Precambrian Res.* **2017**. Vol. 298. P. 16–38

Tucker N.M., Hand M., Kelsey D.E., Taylor R., Clark C., Paynee J.L. A tripartite approach to unearthing the duration of high temperature conditions versus peak metamorphism: an example from the Bunger Hills, East Antarctica. *Precambrian Res.* **2018**. Vol. 314. P. 194–220.

Vielzeuf D. The spinel and quartz associations in high-grade xenoliths from Tallante (SE Spain) and their potential use in geothermometry and barometry. *Contrib. Miner. Petrol.* **1983**. Vol. 82. P. 301–311.

Wark D.A., Watson E.B. TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol.* **2006**. Vol. 152. P. 743–754.

White R.W., Powell R., Clarke G.L. The interpretation of reaction textures in Fe-rich metapelitic granulites of the Musgrave Block, central Australia: constraints from mineral equilibria calculations in the system K_2O – FeO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O – TiO_2 – Fe_2O_3 . *J. Metamorph. Geol.* **2002**. Vol. 20. P. 41–55.

White R.W., Powell R., Holland T.J.B. Progress relating to calculation of partial melting equilibria for metapelites. *J. Metamorph. Geol.* **2007**. Vol. 25. P. 511–527.

Xie R., Lu S., Li W., Tian Y., Vitos L. Dissociated dislocation-mediated carbon transport and diffusion in austenitic iron. *Acta Mater.* **2020**. Vol. 191. P. 43–50.

Zhang H., Li J., Liu S., Li W., Santosh M., Wang H. Spinel + quartz-bearing ultrahigh-temperature granulites from Xumayao, Inner Mongolia Suture Zone, North China Craton: Petrology, phase equilibria and counterclockwise *p*-*T* path. *Geosci. Frontiers*. **2012**. Vol. 3. P. 603–611.