ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 498, № 1, с. 58–65

МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 549.01 + 549.08 + 549.612.1

НОВОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ МАРУЯМАИТА

© 2021 г. К. А. Мусияченко[1, 2], А. В. Корсаков[1, *], академик РАН Ф. А. Летников[3]

Поступило 10.12.2020 г.
После доработки 01.02.2021 г.
Принято к публикации 05.02.2021 г.

Впервые обнаружено и детально исследовано новое проявление маруямаита (дравита с высоким содержанием K) в метаморфических породах Барчинского участка в ранее не описанной для маруямаита минеральной ассоциации с гранатом, кианитом, слюдами, калиевым полевым шпатом и кварцем. На основании петрологических наблюдений взаимоотношений минералов в шлифе и термодинамических расчетов была проведена оценка условий образования минерального парагенезиса с турмалином. Полученные результаты были сопоставлены с имеющимися данными об эволюции этого метаморфического комплекса. В результате авторами была предложена новая модель образования маруямаита, являющегося минералом-индикатором высокой активности калия во флюиде.

Ключевые слова: маруямаит, Кокчетавский массив, калийсодержащий турмалин

DOI: 10.31857/S268673972105011X

ВВЕДЕНИЕ

Турмалин является индикаторным минералом эволюции среды его кристаллизации за счет низких скоростей диффузии и способности структуры вмещать большое количество примесей. Содержание K в природных турмалинах обычно варьирует в пределах от 0 до 0.05 мас. % в щелочных разновидностях. В международной классификации известно 2 турмалина со значительными концентрациями K – это повондраит $[KFe_3^{3+}Fe_3^{4+}Mg_2Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_3O]$ и маруямаит $[KMg_3Al_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_3(O)]$ [1]. Маруямаит – это K-содержащий дравит с максимально зафиксированным содержанием K в 2.7 мас. % и 3.44 мас. % в природном и синтезированном образцах соответственно. В природе маруямаит был обнаружен в алмазоносных породах Кумды-Кольского месторождения (Кокчетавский массив) [2]. Этот турмалин был назван новым индикатором сверхвысоких давлений из-за найденных в нем включений алмаза. Порода, в которой впервые был описан маруямаит, представляет собой турмалин-кварц-калишпатовую породу [2]. Единственным достоверным маркером высоких давлений в этой породе являются алмазные включения, которые были найдены в цирконах и турмалине. Формирование K-содержащего турмалина в этих породах также связывали с инфильтрацией бороносных флюидов в коровых условиях [3]. Позднее Berryman и Wunder [4] успешно синтезировали маруямаит со 100%-заселением структурной позиции X калием при давлении свыше 3 ГПа и 700°C. В связи с этим высокобарический генезис турмалина в этих породах до сих пор находится в стадии обсуждения. Маруямаит и сопутствующие ему калиевые дравиты с содержанием K выше 1 мас. % были диагностированы лишь в породах месторождения технических алмазов Кумды-Коль [2]. В этой работе описывается новое проявление K-турмалина на участке Барчинский, расположенном в 17 км к западу от месторождения Кумды-Коль, и приводятся оценки флюидного режима и *PT*- условий образования минерального парагенезиса с K-турмалином.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Кокчетавский массив – это зона мегамеланжа, протяженностью более 80 км и шириной около 17 км [5]. Он расположен в центральной части Урало-Монгольского складчатого пояса между Сибирским кратоном, Восточно-Европейским кратоном, Таримским блоком и Северно-Китайским кратоном. Самый известный участок сверхвысоких давлений в Кокчетавском комплексе – это Кумды-Коль – месторождение микроалмазов на южном берегу одноименного озера в западном

[1] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
[2] *Кафедра наук о Земле и окружающей среде, Университет Павии, Павия, Италия*
[3] *Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия*
**E-mail: korsakov@igm.nsc.ru*

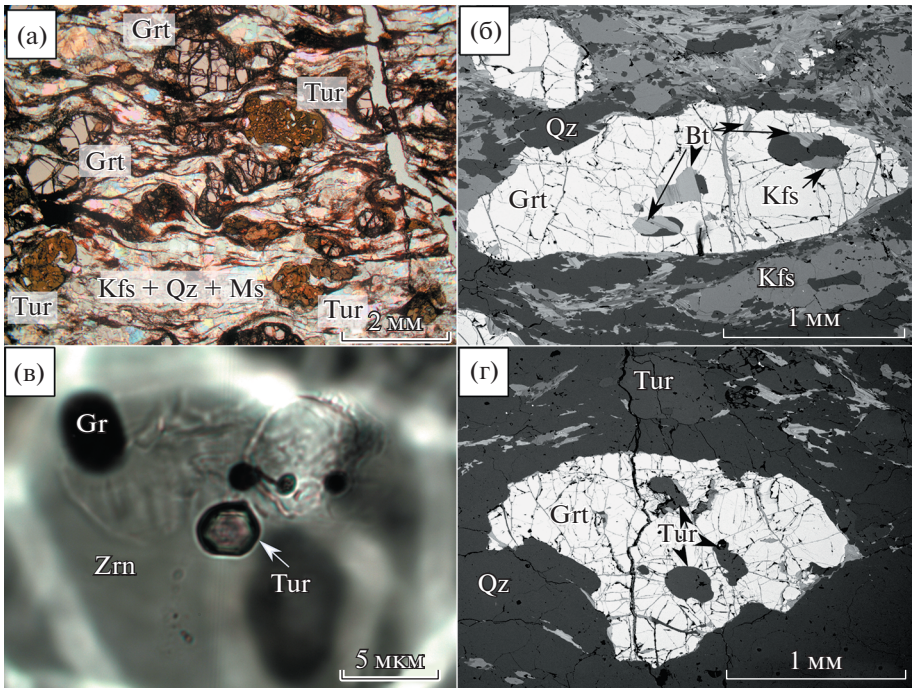

Рис. 1. Образец B15-17. (а) общий вид структуры породы. (б, г) фотографии в отраженных электронах зерен граната в шлифе. (в) включение турмалина в цирконе из образца B15-17.

Кумды-Кольском блоке. Другой СВД-блок Барчи-Коль (Барчинский) расположен в 17 км к западу от Кумды-Коля около озера Барчи-Коль. Участок протягивается с юго-запада на северо-восток примерно на 5 км [5].

Внутренняя структура блока Барчи-Коль известна благодаря результатам картирования и бурения, выполненных во время георазведочных работ. Породы этого блока залегают под крутым углом в 70° в юго-западном направлении. Для Барчи-Кольского участка описаны следующие типы пород: эклогиты, амфиболиты, карбонатно-силикатные породы, мигматиты, сланцы и различные гнейсы. Гранатсодержащие гнейсы являются наиболее распространенными породами на участке. Их можно подразделить на кианитовые, клинопироксеновые, клиноцоизитовые, биотитовые и двуслюдяные [6].

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ ТУРМАЛИНСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Изученные образцы представляют собой турмалин-содержащие кианит-гранат-биотитовые гнейсы, обладающие ярко-выраженной порфиробластовой структурой с крупными до нескольких миллиметров в диаметре кристаллами граната, реже турмалина, окруженными деформационными тенями (рис. 1а). Объемное содержание турмалина в образцах составляет ~15–20%. В отличие от граната зерна турмалина неравномерно распределены в объеме породы. Они представлены ойкокристаллами с многочисленными включениями кварца, калиевого полевого шпата и биотита. Присутствуют включения турмалина в гранате и граната в турмалине (рис. 1в).

Матрикс породы состоит из слюд: биотита и мусковита, КПШ и кварца. Включения биотита и КПШ были обнаружены также в порфиробластах граната (рис. 1б). Большинство кристаллов биотита частично хлоритизированы. Акцессорные минералы представлены цирконом и графитом. В исследованных образцах включений алмаза и коэсита не обнаружено ни в породообразующих минералах, ни в цирконах. В качестве включений в извлеченных цирконах были зафиксированы гранат, графит, слюды и турмалин.

Составы минералов были определены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН методом рентгеноспектрального анализа и представлены в табл. 1.

СОСТАВ ТУРМАЛИНА

Кристаллы турмалина изученных образцов имеют ярко выраженную композиционную зональность. Вариация в содержании элементов приходится на катионы K, Na, Ca, занимающие одну структурную позицию, и Ti. Изменения по Ti и Ca позволяют предположить ростовую зональность: в случае Ca кайма зерен четко ограничена скачкообразным увеличением концентра-

Таблица 1. Представительные составы породообразующих минералов

	Турмалин		Гранат		Биотит	Мусковит
	ядро	край	ядро	край		
SiO_2	36.43	36.40	37.79	37.27	37.08	45.55
TiO_2	1.25	0.50	0.06	0.02	3.42	1.52
Al_2O_3	30.81	31.70	21.12	21.48	16.40	31.25
FeO	4.99	4.72	27.06	27.98	13.14	1.45
MnO	0.01	0.01	2.41	3.32	0.19	–
MgO	8.60	8.51	8.66	6.16	13.56	1.77
CaO	1.11	1.99	2.87	3.46	–	–
Na_2O	1.11	1.61	–	–	–	0.28
K_2O	2.00	0.17	–	–	9.34	10.58
Total	86.30	85.62	99.97	99.69	93.13	92.40
Si	6.02	6	2.92	2.93	5.56	6.83
Al	6	6.16	1.93	1.99	2.90	0.17
Ti	0.155	0.06	–	–	0.39	5.52
Fe^{3+}	–	–	0.22	0.14	–	–
Fe^{2+}	0.69	0.568	1.53	1.70	1.65	0.18
Mn	–	–	0.16	0.22	0.02	0.00
Mg	2.12	2.19	1.00	0.72	3.03	0.40
Ca	0.20	0.30	0.24	0.29	–	0.00
Na	0.36	0.59	–	–	–	0.08
K	0.42	0.04	–	–	1.79	2.02

ции (до 2 мас. % CaO), тогда как высокие концентрации Ti наблюдаются в центральной части зерен. Колебания в содержании Fe и Mg в разных зонах турмалина отсутствуют. В большинстве случаев зональность носит неупорядоченный характер и разделения на радиальные зоны от центра к краю зерен не наблюдается. Зональность по K обратна зональности по Na с высокими концентрациями K в веретенообразных зонах, сконцентрированных во внутренней части зерна. Зоны, обогащенные K (2.1 мас. % K_2O) и отвечающие по составу маруямаиту, окружены низкокалиевым дравитом (0.2 мас. % K_2O) (рис. 2, 3).

Вскрытые включения турмалина в гранате соответствуют по составу средне-калиевому турмалину, который можно найти на краях высококалиевых веретенообразных зон (желтые зоны на рис. 3б). Содержание K в невскрытых включениях турмалина в цирконе было оценено по методике Musiyachenko et al. [7]. В соответствии с положением и формой пиков на КР-спектрах включений турмалина данные турмалины относятся к высококалиевой разновидности (рис. 4).

СОСТАВЫ ГРАНАТА И БИОТИТА

Гранат является одним из главных породообразующих минералов в турмалинсодержащих породах Барчинского участка. Он представлен в виде порфиробластов округлой формы с концентрической ростовой зональностью. Составы гранатов вынесены на треугольную диаграмму (рис. 5). По мере движения от ядра к краю граната понижается содержание пироповой компоненты от 0.31 в центре до 0.23 на краю и повышается содержание гроссуляровой компоненты от 0.05 в центре до 0.17 на краях. Содержание альмандинового и спессартинового миналов колеблется в пределах 0.49–0.54 и 0.03–0.06 соответственно, без очевидного тренда от центра к краю. Поле составов исследованных гранатов на диаграмме частично перекрывается с составами гранатов из кианитовых гнейсов (рис. 5) [8]. Вскрытые включения граната в цирконе по составу отвечают мантии и кайме порфиробластов граната ($Alm_{50-52}Pyr_{25-29}Gr_{10-14}Sps_1$).

Состав биотита во включениях в гранате и турмалине не отличается от состава биотита в мат-

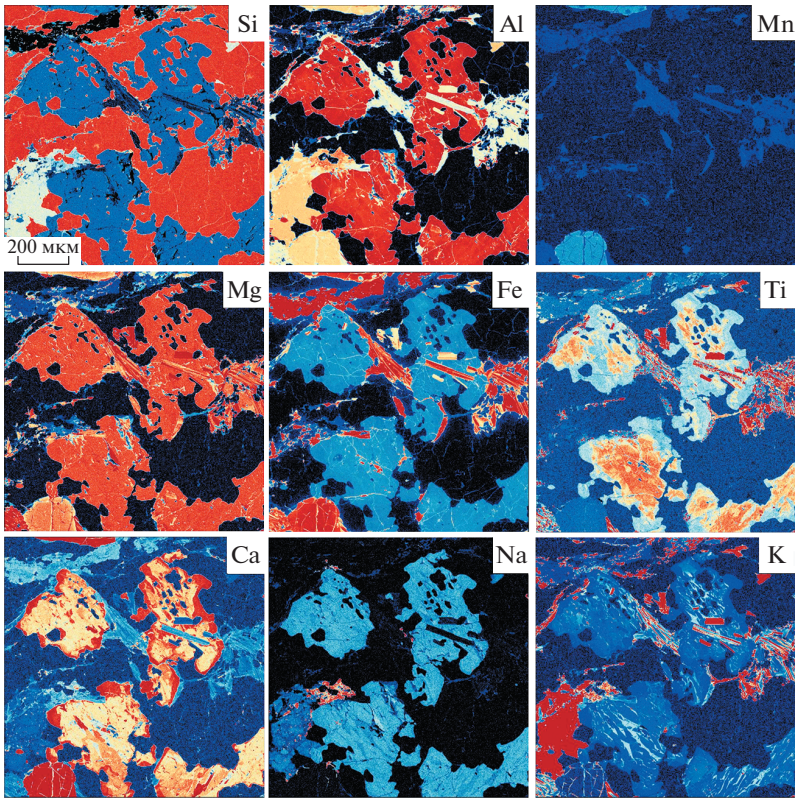

Рис. 2. Рентгеноспектральные карты содержания элементов в зернах турмалина из образца B15-17.

риксе породы (рис. 6а). По показателю магнезиальности биотит в этом образце сравним с биотитами из двуслюдяных гнейсов и Cpx–Grt–Bt-гнейсов [2], но имеет более высокое содержание Ti.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для оценки *PT*-параметров формирования образца B-15-17 было проведено термодинамиче-

Таблица 2. Расчет оксидов для термодинамического моделирования

Породообразующие оксиды	Состав B-15-17	Средний состав турмалина	Состав для термодинамического моделирования*
SiO_2	68.12	36.48	75.6
Al_2O_3	12.35	31.54	9.2
$Fe2O_3$	7.60	5.18	8.2
MgO	3.73	8.64	2.9
CaO	1.24	1.45	1.2
K_2O	2.46	0.57	2.9
TiO_2	0.39	0.87	
MnO	0.41	0.02	
Na_2O	0.40	2.30	
P_2O_5	0.07		
BaO	0.03		
SO_3	<0.03		
V_2O_5	0.01		
Cr_2O_3	0.01		
NiO	<0.01		
LOI	1.33	13.8	
SUM	99.04		

Примечание. * с учетом массовой доли турмалина 15%; значения приведены к сумме в 100%.

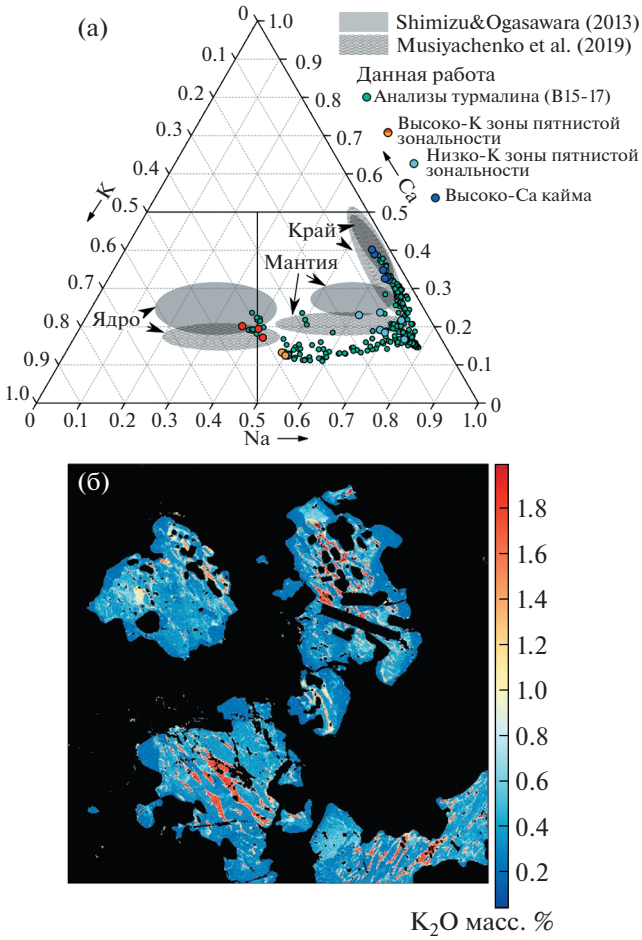

Рис. 3. (а) треугольная диаграмма содержания K, Na и Ca в разных зонах турмалина из образца B15-17 в сравнении с литературными данными [2, 7]. (б) рентгеноспектральная карта содержания K_2O в турмалине.

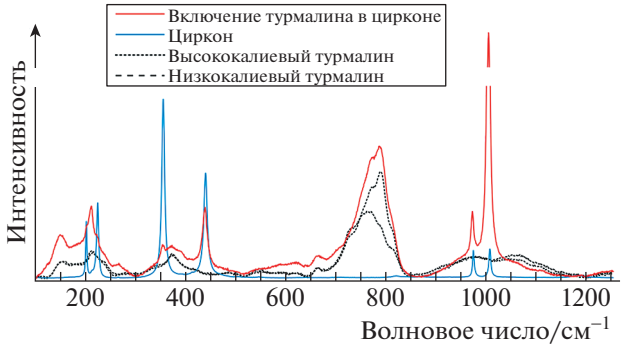

Рис. 4. КР-спектр включения турмалина в цирконе (красный) в сравнении со спектрами циркона (синий), низкокалиевого и высококалиевого турмалинов (пунктирные линии) [7].

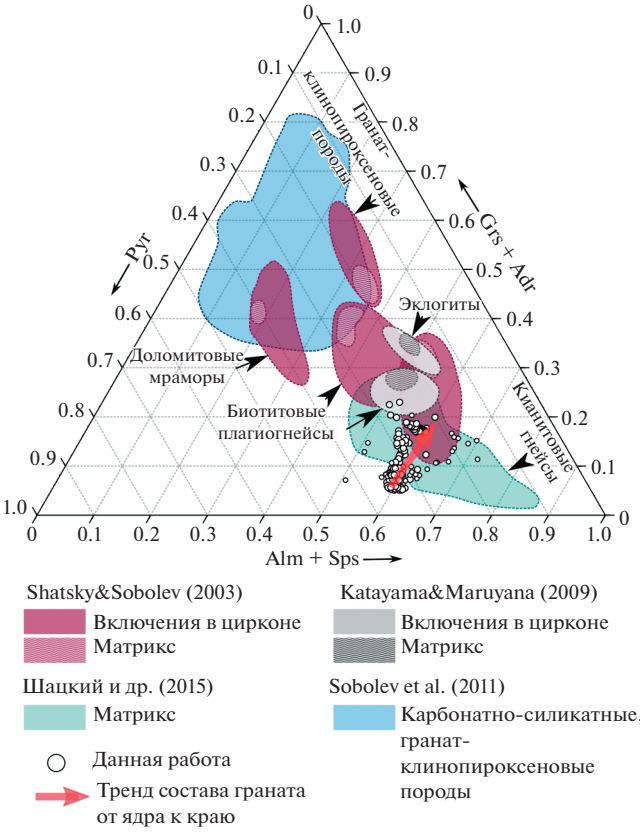

Рис. 5. Треугольная диаграмма содержания основных миналов в гранатах из образца B15-17 в сравнении с литературными данными [18–20].

ское моделирование на основе данных содержания породообразующих оксидов (табл. 2). Изохимическая фазовая диаграмма была рассчитана с использованием термодинамического программного обеспечения Perple_X (версия 6.6.8) [9] в сочетании с базой термодинамических данных HP2011 [10]. Для проведения расчетов из общего химического состава были вычтены оксиды в составе турмалина в соответствии с его массовой долей (15%), так как в базе термодинамических данных отсутствуют фазы с бором. Расчеты были проведены для системы $CaO–K_2O–FeO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O$. Результаты представлены на фазовой диаграмме на рис. 7. На основании составов биотита и граната были проведены расчеты равновесной температуры по гранат-биотитовым термометрам [11–13] в программе PTQuick. Также на диаграмму вынесены изоплеты содержания миналов пиропа и альмандина в гранате, поле стабильности биотита и калиевого полевого шпата (рис. 7).

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Минеральная ассоциация турмалинсодержащих пород Барчинского участка представлена

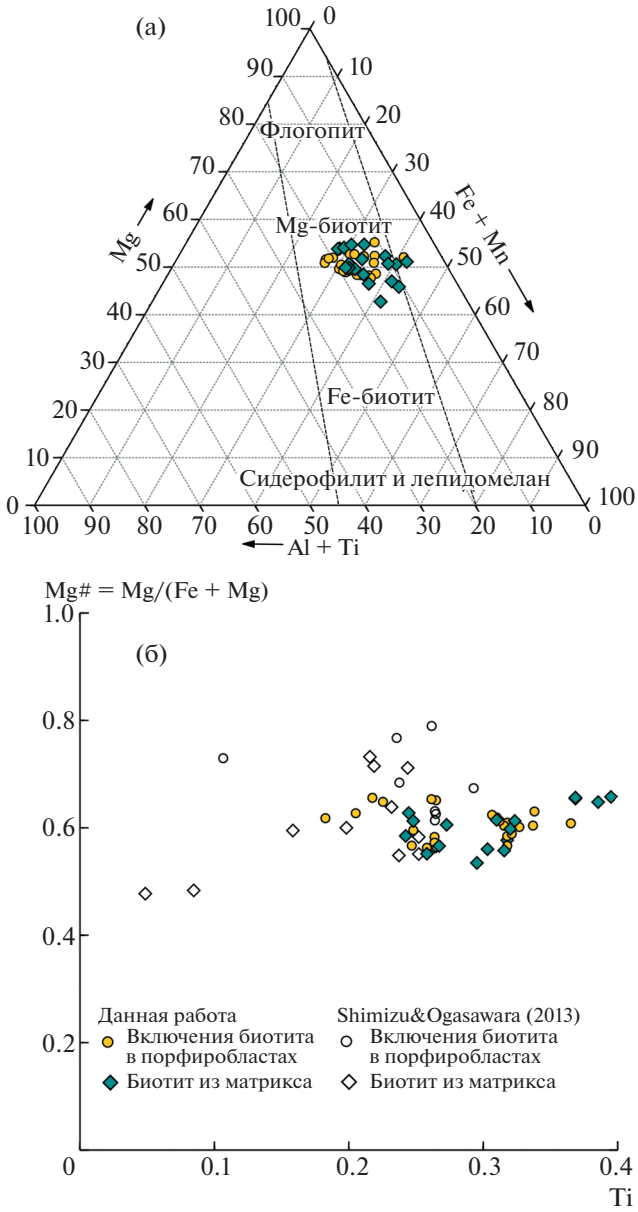

Рис. 6. (а) Треугольная диаграмма содержания основных катионов в биотите. (б) Mg#–Ti-график для биотита во включениях и в матриксе породы в сравнении с данными по двуслюдяным гнейсам и Cpx–Grt–Bt-гнейсам [2].

гранатом, турмалином, кварцем, калиевым полевым шпатом, биотитом и мусковитом. Находки включений турмалина в гранате и обратной ситуации свидетельствуют об их совместной кристаллизации. В пользу этого также указывают описанные включения турмалина, граната и слюд в цирконах, извлеченных из образца B15-17. Как в порфиробластах турмалина, так и в гранате были обнаружены включения биотита и КПШ, идентичные по составу этим минералам из матрикса, свидетельствуя в пользу совместной кристаллизации этих минералов. Это первое описанное проявление маруямаита в подобном парагенезисе. Ограниченная стабильность биотита и КПШ при высоких давлениях и температурах в системе с избытком флюида позволяет установить возможные условия образования этого парагенезиса [14]. Согласно термодинамическим расчетам (рис. 7), сосуществование граната, биотита, КПШ и мусковита возможно при умеренно низких давлениях до 1,4 ГПа и интервале температур 650–800°C. В пользу этих *PT*-условий также указывают изоплеты содержания пиропового и альмандинового миналов, пересекающиеся на диаграмме в зоне стабильности этого парагенезиса (рис. 7). Приведенные данные подтверждаются результатами расчетов по гранат-биотитовому термометру. Данная *PT*-область соответствует промежуточной стадии изобарического охлаждения (2 → 3) между двумя периодами эксгумации по Hermann и соавт. [15] и переходу от гранулитовой (2) к амфиболитовой (3) фации (рис. 7). Это первая находка маруямаита в породе с минеральной ассоциацией, не соответствующей условиям сверхвысоких давлений и пику метаморфизма Кокчетавского комплекса.

Пятнистая зональность, наблюдаемая для кристаллов турмалина из этой породы, может послужить основой альтернативного невысокобарического генезиса для маруямаита. В отличие от ростовой или осциллирующей зональностей, когда чередование зон от ядра к краю позволяет проследить порядок кристаллизации турмалина каждого состава, пятнистая или “лоскутная” зональность, описанная в работах Novak и соавт. и Torrez-Ruiz и соавт. [16, 17], является индикатором кристаллизации минерала из нескольких несмешиваемых флюидов [17]. Значительное количество турмалина в образце подразумевает высокие концентрации бора в минералообразующей среде, и согласно данным Marschall и соавт. [3] с большой вероятностью может быть достигнуто только благодаря привносу борсодержащего флюида извне. Следует отметить, что на сегодня кристаллизация маруямаита экспериментально установлена лишь в богатых K флюидах [4], а природные образцы пород, с маруямаитом не являются ультракалиевыми. Вероятно, просачивание богатого бором и калием флюида в природных образцах привело к появлению маруямаита в породах Кокчетавского массива. Во время изобарического остывания пород (фаза 2 → 3 [15]) при переходе из поля расплава в поле флюида (рис. 7) могло происходить образование второй флюидной фазы, которая в результате взаимодействия с метасоматическими борными флюидами формировала неравномерную пятнистую зональность турмалина. Таким образом, кристаллизация турмалина происходила в результате взаимодействия

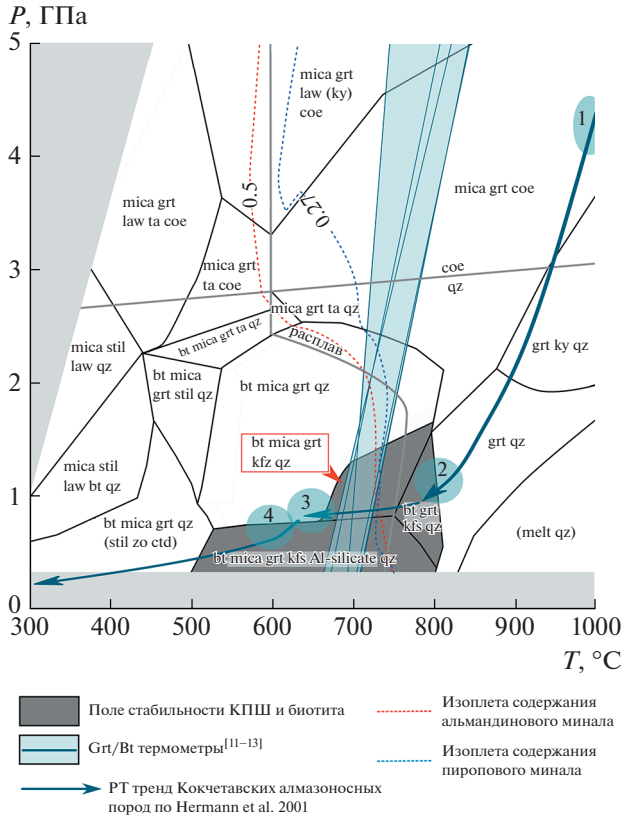

Рис. 7. *PT*-диаграмма с результатами термодинамического моделирования. Парагенезис, соответствующий наблюдаемому в образце B15-17, выделен красным контуром и жирным шрифтом.

различных флюидов в коровых условиях на глубинах менее 50 км.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 18-17-00186.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., and Pezzotta F.* Nomenclature of the Tourmaline-supergroup Minerals // American Mineralogist. 2011. V. 96. P. 895–913.
2. *Shimizu R., Ogasawara Y.* Diversity of Potassium-bearing Tourmalines in Diamondiferous Kokchetav UHP Metamorphic Rocks: A Geochemical Recorder from Peak to Retrograde Metamorphic Stages // Journal of Asian Earth Sciences. 2013. V. 63. T. 39–55.
3. *Marschall H.R., Korsakov A.V., Luvizotto G.L., Nasdala L., Ludwig T.* On the Occurrence and Boron Isotopic Composition of Tourmaline in (Ultra) High-pressure Metamorphic Rocks // Journal of the Geological Society. 2009. V. 166. P. 811–823.
4. *Berryman E., Wunder B.* Synthesis of K-dominant Tourmaline // American Mineralogist. 2014. V. 99. P. 539–542.
5. *Dobretsov N.L., Koulakov I.Y., Litasov K., Kukarina E.* An Integrate Model of Subduction: Contributions from Geology, Experimental Petrology, and Seismic Tomography// Russian Geology and Geophysics. 2015. V. 56. P. 13–38.
6. *Korsakov A.V., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Zayachokovsky A.A.* Garnet-biotite-clinozoisite Gneiss // European Journal of Mineralogy. 2002.V. 14. P. 915–928.
7. *Musiyachenko K.A., Korsakov A.V., Shimizu R., Zelenovskiy P.S., Shur V.Y.* New Insights on Raman Spectrum of K-bearing Tourmaline // Journal of Raman Spectroscopy. 2020. V. 51. P. 1415–1424.
8. *Шацкий В.С., Скузоватов С.Ю., Рагозин А.Л., Соболев Н.В.* Подвижность элементов в зоне континентальной субдукции (на примере метаморфического комплекса сверхвысоких давлений кокчетавского массива) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. С. 1298–1321.
9. *Connolly J.A.D.* Computation of Phase Equilibria by Linear Programming: A Tool for Geodynamic Modeling and its Application to Subduction Zone Decarbonation // Earth and Planetary Science Letters. 2005. V. 236. P. 524.
10. *Holland T.J.B., Powell R.* An Improved and Extended Internally Consistent Thermodynamic Dataset for Phases of Petrological Interest, Involving a New Equation of State for Solids // Journal of Metamorphic Geology. 2011. V. 29. P. 333–383.
11. *Kleemann U., Reinhardt J.* Garnet-biotite Thermometry Revisited: The Effect of Al^{VI} and Ti in Biotite // European Journal of Mineralogy. 1994. P. 925–942.
12. *Holdaway M.J.* Application of New Experimental and Garnet Margules Data to the Garnet-biotite Geothermometer // American Mineralogist. 2000. V. 85. P. 881–892.
13. *Kaneko Y., Miyano T.* Recalibration of Mutually Consistent Garnet–biotite and Garnet–cordierite Geothermometers // Lithos. 2004. V. 73. P. 255–269.
14. *Hermann J., Green D.H.* Experimental Constraints on High Pressure Melting in Subducted Crust // Earth and Planetary Science Letters. 2001. V. 188. P. 149–168.
15. *Hermann J., Rubatto D., Korsakov A.V., Shatsky V.S.* Multiple Zircon Growth during Fast Exhumation of Diamondiferous, Deeply Subducted Continental Crust (Kokchetav Massif, Kazakhstan) // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2001. V. 141. P. 66–82.
16. *Novák M., Selway J.B., Černý P., Hawthorne F.C., Ottolini L.* Tourmaline of the Elbaite-dravite Series from an Elbaite-subtype Pegmatite at Bližná, Southern Bohemia, Czech Republic // European Journal of Mineralogy. 1999. V. 11. P. 557–568.
17. *Torres-Ruiz J., Pesquera A., Gil-Crespo P.P., Velilla N.* Origin and Petrogenetic Implications of Tourmaline-rich Rocks in the Sierra Nevada (Betic Cordillera, Southeastern Spain) // Chemical Geology. 2003. V. 197. P. 55–86.

18. *Shatsky V.S., Sobolev N.V.* The Kokchetav Massif of Kazakhstan // Ultrahigh pressure metamorphism. 2003. V. 5. P. 75–103.
19. *Katayama I., Maruyama S.* Inclusion Study in Zircon from Ultrahigh-pressure Metamorphic Rocks in the Kokchetav Massif: An Excellent Tracer of Metamorphic History // Journal of the Geological Society. 2009. V. 166. P. 783–796.
20. *Sobolev N.V., Schertl H.-P., Valley J., Page F., Kita N., Spicuzza M., Neuser R., Logvinova A.* Oxygen Isotope Variations of Garnets and Clinopyroxenes in a Layered Diamondiferous Calcsilicate Rock from Kokchetav Massif, Kazakhstan: A Window into the Geochemical Nature of Deeply Subducted UHPM Rocks // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2001. V. 162. P. 1079–1092.

A NEW OCCURRENCE OF MARUYAMAITE

K. A. Musiyachenko[a, b], A. V. Korsakov[a, #], and Academician of the RAS F. A. Letnikov[c]

[a] *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*
[b] *Department of Earth and Environmental Sciences, University of Pavia, 27100 Pavia, Italy*
[c] *Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation*
[#] *E-mail: korsakov@igm.nsc.ru*

We report for the first time the occurrence of a maruyamaite (dravite with a high K content) + garnet + + kyanite + biotite + muscovite + K-feldspar + quartz mineral assemblage in metamorphic rocks of the Barchi-Kol site (Kokchetav Massif). We estimate the conditions for the formation of mineral paragenesis with tourmaline based on petrological observations and thermodynamic calculations. The results were compared with the available data on the evolution of this metamorphic complex. As a result, the authors proposed a new model for the formation of maruyamaite. Its presence in the rock is believed to indicate high K activity in the mineral-forming fluid.

Keywords: maruyamaite, Kokchetav massif, K-bearing tourmaline