

УДК 550.4.02, 553.9

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ЗАОНЕЖЬЯ

© 2025 г. З. А. Котельникова<sup>a, \*</sup>, А. Р. Котельников<sup>b, \*\*</sup>, Н. И. Сук<sup>b</sup>,  
Г. М. Ахмеджанова<sup>b</sup>, К. В. Мартынов<sup>c</sup>, В. М. Чубаров<sup>d</sup>,  
В. В. Ананьев<sup>d</sup>, Ю. Б. Шаповалов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 109017 Россия

<sup>b</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН,  
ул. Академика Осипьяна, 4, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>c</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>d</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
бульвар Пийна, 9, г. Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

\*e-mail: egorina.zoya@yandex.ru

\*\*e-mail: kotel@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 12.11.2024 г.

После доработки 22.02.2025 г.

Принята к публикации 06.03.2025 г.

С целью определения физико-химических условий формирования докембрийских углеродсодержащих пород (УСП) Заонежья в образцах, отобранных на разных горных выработках Забогинского рудного поля, изучены составы слагающих их минералов и флюидные включения (ФВ) в кварце. Полученные значения плотностей ФВ в УСП колеблются в довольно широком диапазоне. Это свидетельствует о существовании нескольких этапов изменений температурного режима флюидов при эпигенезе. Плотности и концентрации растворов включений из окварцованных лидитов близки по значениям к наиболее высокоплотным разностям из кварцевых прожилков УСП. Некоторые ФВ частично разгерметизированы, что свидетельствует о протекании наложенных процессов в постзахватном периоде. На основании исследований температур эвтектики предполагается, что минералообразующие растворы во включениях по всему рудному полю содержат хлорид магния. Исследование химического состава минералов УСП и вмещающих пород позволило идентифицировать различные сульфиды, оксиды, карбонаты, фосфаты, силикаты и алюмосиликаты. Среди них были выбраны минеральные ассоциации, пригодные для расчетов температур и давлений минералообразования, и проведены соответствующие вычисления. Сопоставление результатов изучения ФВ и минеральной термобарометрии позволило оценить *PT*-условия, существовавшие при протекании эпигенеза УСП. Максимальные значения температур и давлений процессов метаморфизма зеленосланцевой фации при формировании УСП отвечают величинам  $T = 410\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 240\text{--}210\text{ МПа}$ . При  $T = 240\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 50\text{--}40\text{ МПа}$  происходило образование хлоритов.

**Ключевые слова:** шунгиты, температуры и давления минералообразования, флюидные включения, минеральная термобарометрия

**DOI:** 10.31857/S0016752525070036, **EDN:** QEVNQQ

### ВВЕДЕНИЕ

Впервые описанные А. А. Иноземцевым в начале XIX века рядом с пос. Шуньга (Карелия, Заонежье) углеродсодержащие породы (далее – УСП), названные впоследствии шунгитами, исследованы

в фундаментальных работах (Филиппов, 2002; Филиппов, Дейнес, 2018; Садовничий, 2016 и других публикациях). Шунгитоносные породы залегают в пределах палеопротерозойской Онежской структуры. Возраст УСП, входящих в состав Заонежского отдела людииковийской системы палеопротерозоя,

составляет примерно  $2100 \pm 100$  млн лет (Филиппов, Голубев, 1994; Филиппов, 2000; Голубев и др., 2010; Филиппов, Дейнес, 2018). Среди докембрийских углеродсодержащих пород шунгиты выделяются высоким содержанием углеродистого компонента со специфической графеноподобной структурой, а также минеральным составом. Позднее в пределах Онежской структуры обнаружены другие проявления УСП и месторождения. Проведенные исследования показали, что для УСП характерны структурная неоднородность и значительная изменчивость химического и минерального составов даже в пределах одного месторождения.

В северной части Онежской структуры выделено Зажогинское рудное поле, в пределах которого находится несколько месторождений, в том числе – Максовское и Зажогинское, где был в основном собран каменный материал, исследуемый в данной работе. Чтобы подчеркнуть имеющиеся различия в свойствах УСП и формах их залегания, некоторые авторы называют породы Зажогинского рудного поля максовитами, однако это не приобрело повсеместного значения. Во избежание разночтений в этой работе, помимо названия шунгитов используется нейтральный термин УСП.

УСП Зажогинского поля залегают, как правило, в виде куполов, протяженностью до 700–800 м и мощностью до 120 м и сопутствующих им плоских горизонтов. Рельеф горизонтов пологоволнистый, имеет следы оползания и течения (Садовничий, 2016). Следует отметить, что в нижнепалеозойское время осадконакопление в регионе происходило в условиях мощного вулканизма. Вулканогенно-осадочные породы претерпели метаморфизм зеленосланцевой стадии. Центры куполов отмечены субвертикальными внедрениями силлов долеритов. М. М. Филиппов с соавторами (2009) пришли к заключению, что силлы долеритов внедрялись позже формирования купольной структуры. Как затем было показано в работе (Степанова и др., 2014), внедрение долеритов в вещество УСП произошло примерно на 140 млн лет позже.

Согласно принятым сегодня взглядам, формирование шунгитов происходило полистадийно. Выделяются следующие этапы: 1 – накопление и постседиментационное изменение протовещества, представлявшего собой одновременно осадочные: органический материал (бактериальные маты), хемогенное вещество (глины и карбонаты) и вулканогенно-осадочный материал; 2 – брекчирование пород; 3 – внедрение долеритов, контактовый метаморфизм; 4 – региональный метаморфизм зеленосланцевой фации; 5 – калиевый метасоматоз (Садовничий, 2016). Вещество УСП поступало из трех источников и состоит из органического

вещества сапропелевого происхождения (Бискэ, 2017); вулканогенно-осадочного материала (Голубев и др., 2010; Бискэ, 2017; Филиппов, Дейнес, 2018) и осадка эндогенных флюидов, несущих большое количество кремнезема, скорее всего, в форме силикатов щелочных металлов (Маракушев, 2009). Эти флюиды также могут быть связаны с проявлениями щелочного метасоматоза, отмеченными в работах (Филиппов, 2004; Филиппов и др., 2017; Филиппов, Дейнес, 2018). На более поздних этапах эпигенеза протошунгитовое вещество подверглось процессу метаморфизма, при этом образовались такие минералы, как гидрослюды, слюды, эпидоты (включая алланит), пумпеллит. Процессы изменения шунгитов под воздействием долеритов рассмотрены в работе М. М. Филиппова и др. (2017).

Результатом полистадийности геологических процессов является многообразие текстурных особенностей УСП. Для пород Зажогинского поля характерны массивная, прожилковая и брекчиевая, с различной степенью брекчирования, текстуры (Садовничий, 2016). В шунгитах с прожилковой и брекчиевой текстурами неравномерно распределены эпигенетические выделения кварца и сульфидов в виде прожилков или цемента брекчий. Локальное развитие такой кварцево-сульфидной минерализации приводит к повышению содержания кварца в УСП на 20–30 %. Следует отметить, что углеродсодержащее вещество и кварц являются основными минеральными компонентами УСП, их суммарное количество достигает 85–90 %. Они также являются главными составляющими цемента брекчиевидных шунгитов. Матрикс УСП состоит или из кварца, или из углеродсодержащего вещества, в зависимости от преобладания того или иного в валовом составе (Садовничий, 2016). Таким образом, особенности кварца, в том числе и захваченные им флюидные включения, отражают физико-химические условия процессов формирования УСП.

Для УСП характерна широкая изменчивость химического и минерального состава, а также содержания и структурного состояния углеродистого вещества. УСП содержат от 5 до 45 мас. % углеродистого вещества. Среди породообразующих элементов обычно преобладает кремнезем, присутствуют: Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, P, S. Помимо этого в УСП обнаружен широкий комплекс малых элементов: Li, Rb, Cs, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Ba, Nb, Ta, Mo, W, Ag, Cd, Sn, Sb, Y, REE, Hf, Tl, Pb, Th, U (Филиппов, 2002; Филиппов и др., 2017; Садовничий, 2016).

Основными минералами УСП, по данным (Филиппов, 2002; Голубев, Филиппов, 2005; Садовничий, Рожкова, 2014; Садовничий, 2016; Филиппов и др., 2017), являются кварц, мусковит, гидрослюды

и пирит. В качестве второстепенных минералов встречены сульфиды (халькопирит, молибденит и др.), фосфаты (апатит, монацит), алюмосиликаты (циркон, полевые шпаты, слюды) и оксиды (рутил, магнетит). В работе (Филиппов, 2000) также указывается на присутствие таких минералов, как роскоэлит, парагонит, миллерит, виоларит, сфалерит.

Для органического вещества шунгитов характерен высокий уровень карбонизации углерода, находящегося в предграфитовой стадии углефикации. Для описания его структур используется двухуровневая уровневая система: молекулярная и надмолекулярная. На молекулярном уровне углерод может быть в структурном состоянии, близком к графиту, газовой саже, стеклоуглероду. Для шунгитов характерны графеновые сетки углеродных атомов, искаженные в разных направлениях, хаотичные и гофрированные. При этом графеновые слои плавно изогнуты, с большим количеством дефектов, часто образуют пентагональные кольца, что характерно для фуллереноподобных нанообъектов. В шунгитовом веществе были обнаружены фуллерены (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>74</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>84</sub> и др.). Основными типами надмолекулярной структуры шунгитов являются глобулярная, чешуйчатая, пачечная и пленочная (Филиппов, 2000).

Несмотря на длительную и плодотворную работу по исследованию генезиса УСП Заонежья, ряд вопросов об их происхождении и эволюции остаются открытыми. Целью данной работы была оценка физико-химических условий образования УСП. Впервые был проведен комплекс исследований по изучению флюидных включений (ФВ) и расчетов температур и давлений по минеральным термобарометрам. Для выделения парагенетических ассоциаций, позволяющих рассчитать температуры и давления, были определены составы слагающих породы минералов.

## МЕСТО ОТБОРА И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ

Каменный материал был отобран на Максовском и Зажогинском карьерах, а также в канавах у поселка Толвуя и вблизи поселка городского типа (пгт.) Шуньга. Для оценки *PT*-параметров минералогенеза УСП мы использовали парагенезисы как самих углеродсодержащих пород с массивной, прожилковой и брекчированной текстурами, так и вмещающих их карбонатно-силикатных пород (их доломитовых разновидностей), а также лидиты. Лидиты – плотные пластовые породы черного цвета с раковистым изломом, содержащие до 95 мас. % кремнезема (в основном – халцедон хемогенного происхождения, а также кварц), до 3 мас. % тонко-распределенного органического вещества, а также небольшое количество глинистого материала, слюд

и шунгитового вещества (шунгитовое вещество – органическое вещество вулканогенно-осадочных пород, для которого характерна более высокая, метаантрацитовая, стадия углефикации).

С целью изучения минерального состава УСП в рамках Зажогинского рудного поля на Максовском и Зажогинском карьерах, а также в горных выработках у населенных пунктов Толвуя и Шуньга было проведено опробование. В основном отобраны породы с массивной или брекчиевой текстурами, в меньшей степени – с прожилковой текстурой. Кроме того, взят образец УСП со столбчатой структурой на контакте с долеритом (Максовский карьер). Вблизи пгт. Шуньга и на Зажогинском карьере были отобраны образцы, содержащие кварц и антраксолит – антрацитоподобный битум высшей степени метаморфизма (Филиппов, 2013). Среди собранного материала при проведении аналитической работы были выбраны образцы углеродсодержащих пород, в которых встречены необходимые парагенезисы для проведения минеральной термобарометрии. Кроме того, для целей минеральной термобарометрии были отобраны образцы вмещающих УСП карбонатно-силикатных пород: на участке Толвуя – Тетюгино опробованы будины доломита, а вблизи пгт. Шуньга – массивные доломиты с углеродистым веществом и доломиты на контакте УСП, содержащей антраксолит. Кроме того, в канавах на участке Толвуя отобраны окварцованные лидиты, а в выработке у пгт. Шуньга – лидиты с прожилками кварца.

Для изучения флюидных включений во всех вышеупомянутых локациях по возможности отбирались образцы с максимальным присутствием кварца.

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА И АППАРАТУРА

В основном исследование проводили методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+ (ИЭМ РАН). Условия анализа при использовании энергодисперсионного спектрометра следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 секунд.

При использовании кристалл-дифракционного спектрометра совместно с энергодисперсионным условия анализа были другими: ускоряющее

напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на  $\text{Co}$  20 нА, общее время анализа в точке 170 с. Анализы минералов выполняли с использованием преимущественно энергодисперсионного спектрометра. Точность количественного рентгеноспектрального анализа с применением энергодисперсионного спектрометра сопоставима с анализом, выполненным с использованием кристалл-дифракционного спектрометра, при содержаниях элементов выше 1 мас. % (Reed, 2005). Содержания определяемых элементов в исследуемых образцах в большинстве случаев превышали 1 мас. %. При использовании энергодисперсионного детектора для регистрации рентгеновского излучения пределы обнаружения определяемых элементов находятся в диапазоне 0.1–1 мас. %, при определении элементов с помощью кристалл-дифракционного спектрометра пределы обнаружения элементов лежат в диапазоне 0.02–0.7 мас. %. Точность определения составляет 0.2 мас. % элемента при использовании энергодисперсионного спектрометра и 0.05 мас. % элемента при использовании кристалл-дифракционного спектрометра.

Также исследование минералов проводилось с применением сканирующего электронного микроскопа VEGA 3, оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-MAX 80 с фирменным программным обеспечением AZtec в ИВиС ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский. Анализы проводились при выполнении всех стандартных условий с ускоряющим напряжением 20 кВ и токе на контрольном эталоне Ni 700 пА. В качестве эталонов использовались чистые элементы (углерод), синтетические оксиды и эталонные минералы.

Флюидные включения изучали стандартными микротермометрическими методами. Исследование проводили на серийной установке «Linkam THMSG-600», смонтированной на микроскопе «Olympus BX51» в лаборатории минералогии ИГЕМ РАН. Точность измерения при отрицательных температурах составляла  $\pm 0.2$ , при положительных  $\pm 1$ . Калибровку камеры проводили по температурам плавления льда в синтетических NaCl-содержащих включениях и плавления кристаллов бихромата калия ос. ч.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Флюидные включения*

УСП – сложный объект для исследования флюидных включений (ФВ) – для этого обязательно наличие прозрачных минеральных образований достаточных размеров. Среди минеральных фаз УСП этому отвечает только кварц. Однако большое количество органического вещества придает породам черный цвет, и найти прозрачные участки даже в тонких

пластинках непросто. По этой причине большинство образцов приходилось отбраковывать. Подходящими объектами оказались только прожилковый и жильный кварц. В прожилках и жилах, мощность которых колеблется от нескольких миллиметров до десяти-пятнадцати сантиметров, органическое вещество также присутствует, но в более ограниченных количествах и расположено обычно по зальбандам, изредка – в центральных частях. Жильный характер залегания кварца может вызывать вопросы о его взаимоотношении с шунгитовым веществом. Эти вопросы были всесторонне рассмотрены в скрупулезной работе Р. В. Садовниченко (2016). В этой работе показано, что УСП с различными текстурами состоят из трех отличающихся и по составу, и по источнику поступления составляющих: 1) органического вещества, 2) хемогенного компонента – кварца и 3) терригенного – алевроито-глинистого компонента – кварца и алюмосиликатов. Источником кварца при накоплении органоминерального протовещества УСП служили поствулканические растворы и продукты эпигенетических гидротермальных процессов.

Исходя из различий во времени и характере образования кварца, Р. В. Садовниченко выделил несколько его разновидностей. Самым ранним кварцем является кварц из общей массы УСП массивной текстуры и из брекчиевых обломков УСП брекчиевидной текстуры. Это хемогенный кварц с присутствующей небольшой примесью остатков зерен терригенного кварца. Он образовался при эпигенезе терригенного материала, когда происходили перераспределение и перекристаллизация кремнистого материала. Более поздним является кварц из жил и прожилков в УСП с прожилковой или брекчиевой текстурами. Еще одна разновидность кварца входит в состав цемента брекчированных УСП. Кварц из прожилков и из цемента Р. В. Садовниченко относит к гидротермально-пневматолитовой стадии, однако отмечает, что по соотношению прожилков и цемента брекчий кварц из прожилков является более ранним. Таким образом, были выделены две генетические группы кварца: терригенно-хемогенный, образовавшийся на ранних этапах диагенеза, и пневматолитово-гидротермальный, отвечающий эпигенетическим процессам (Садовниченко, 2016).

Выделения хемогенного кварца имеют слишком малые – микронные – размеры, и кварц невозможно использовать для оптических исследований, хотя он и является основным минералом породы. Пневматолитово-гидротермальный жильный и прожилковый кварц содержит информацию об условиях эпигенетических изменений шунгитового вещества, он явился объектом для исследования ФВ. Термокриометрические измерения проводили в основном на первичных ФВ (Реддер, 1987). Изредка изучали и первично-вторичные включения, в основ-

ном с целью улучшения статистики. Отметим, что последние содержат минералообразующие растворы, отражающие условия кристаллизации.

В жильном кварце, отобранном в центральных частях Максовского карьера, были обнаружены мелкие (максимальным размером до 10–15 мкм) ФВ, представленные двухфазными газ+жидкость (Г+Ж) разностями с небольшим газовым пузырьком. Первичные ФВ расположены равномерно по образцу, часто по зонам роста, параллельно ориентированы, объемные, имеют призматическую, изредка – неправильную форму (рис. 1). Вдоль коротких залеченных трещин, находящихся в пределах зерна, встречаются первично-вторичные ФВ с похожей формой и наполнением.

При охлаждении ФВ замерзали при температуре ниже  $-40^{\circ}\text{C}$ . Плавление эвтектики наблюдалось приблизительно при температуре  $-34^{\circ}\text{C}$ . Малые размеры включений не позволили произвести точные замеры. Значение температуры эвтектики указывает, скорее всего, на наличие хлоридов магния в растворе (температура эвтектики системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2$  –  $33.6^{\circ}\text{C}$  (Борисенко, 1982)). Плавление льда во включениях происходило в интервале от  $-6.1$  до  $-7.0^{\circ}\text{C}$ . Это соответствует концентрациям 9.3–10.5 мас. % NaCl-экв (Vodnar et al., 1985).

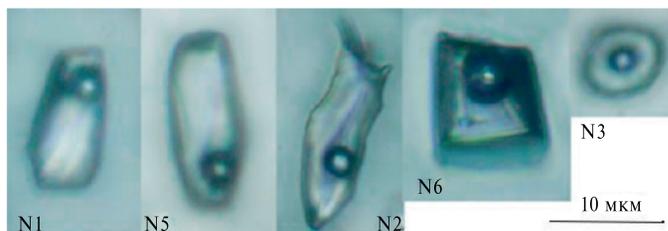
Температуры гомогенизации ФВ колеблются от 121 до  $160^{\circ}\text{C}$ , что отвечает для 10 мас. % раствора NaCl значениям плотности приблизительно  $1\text{ г/см}^3$ .

Для изученных ФВ наблюдается отчетливая зависимость: чем больше концентрация раствора в них, тем выше температура гомогенизации.

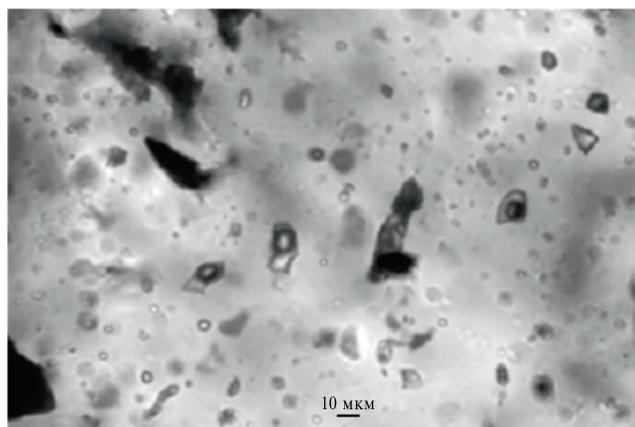
В образцах жильного кварца, отобранных на Зажогинском карьере, встречены двухфазные Г+Ж разности, аналогичные вышеописанным включениям. Температуры гомогенизации колеблются в пределах  $110$ – $155^{\circ}\text{C}$ , содержания соли в растворах по результатам криометрии 8.3–11.5 мас. % NaCl-экв. Таким образом, можно утверждать, что плотности и составы флюидов при образовании УСП Максовского и Зажогинского месторождений близки.

ФВ в образце с парагенезисом кварца и антраксолита, отобранном на Зажогинском карьере, существенно отличаются. Здесь встречены ассоциации включений, содержащих газ+жидкость с крупным газовым пузырьком (до 40 об. %), с максимальным размером до 10–15 мкм, и сингенетичные им очень мелкие, не более 5 мкм, однофазные включения (рис. 2). При охлаждении однофазных включений в них не отмечалось ни появления газового пузырька, ни замерзания. Поэтому был сделан вывод о том, что они содержат пар. Появление пленки жидкой фазы при охлаждении в данном случае осталось не отмеченным вследствие малых размеров включений.

В двухфазных включениях лед плавился при небольших отрицательных температурах, в среднем при  $-0.5^{\circ}\text{C}$ , что отвечает концентрации 0.88 мас. % NaCl-экв. Плавление эвтектики удалось наблюдать только в 3 включениях, она составила  $-33^{\circ}\text{C}$ , что позволяет предположить наличие в растворе хлорида магния. Гомогенизация в жидкость наступала в довольно широком диапазоне температур – от  $352$  до  $389^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что некоторые включения с самыми высокими значениями температур гомогенизации ( $380$ – $389^{\circ}\text{C}$ ) вскрывались. Декрепитация могла происходить как при незначительном подъеме температуры выше температуры растворения пузырька пара на 1 или доли градуса, так и до достижения полной гомогенизации. Такое сочетание свойств ФВ свидетельствует о близкритических условиях захвата, когда граница раздела между жидкостью и паром еще существовала и поэтому была возможность появления сингенетичных включений, захвативших некоторую примесь несмешиваемой равновесной фазы (гетерогенный захват). При этом необходимо отметить, что в близкритических условиях плотности и составы несмешиваемых фаз очень близки, т.е. плотность газовой фазы незначительно ниже плотности жидкой и при комнатной температуре включения, захватившие чистые порции несмешиваемых фаз, могут выглядеть как ФВ с незначительно отличающимися размерами газового пузырька. А если валовый состав флюида был близок к фазовой границе, то количество одной из фаз, например



**Рис. 1.** Максовский карьер. Первичные флюидные включения в жильном кварце. В ФВ № 1–5 растворы содержат 9.3–10.5 мас. % NaCl-экв, гомогенизация происходит в жидкость при  $121$ – $160^{\circ}\text{C}$ . Включение № 6 содержит 9.73 мас. % NaCl-экв раствор, вскрывшись до гомогенизации при  $175^{\circ}\text{C}$ . Здесь и далее: фото сделаны при комнатной температуре.



**Рис. 2.** Сингенетичные мелкие однофазные и более крупные двухфазные включения с большим газовым пузырем в образце, содержащем антракосолит.

паровой, было мало по сравнению с количеством второй (жидкой). В этом случае большинство пузырьков пара захватывались бы во включения вместе с жидкостью, практически не формируя включений чистой паровой фазы. Такие особенности близкритических флюидов вполне объясняют свойства ФВ в данном случае. Описанные выше низкоплотные газовые включения, по-видимому, указывают на смешение локально поступающих при будинировании газовых потоков с захороненными в УСП флюидами.

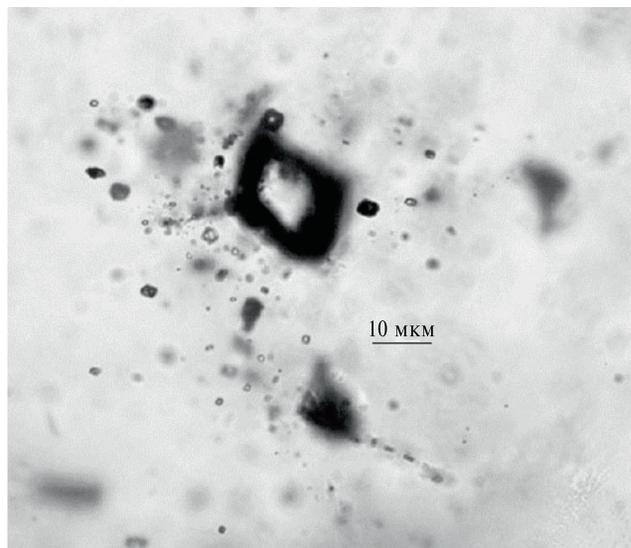
Таким образом, флюидный режим при формировании будин УСП с антракосолитом имел существенные локальные отличия.

Обнаруженные различия величин плотностей включений в кварце, свидетельствуют о существовании нескольких разнотемпературных этапов формирования кварцевых прожилков.

На участке Толвуя–Тетюгино в канавах обнажены окварцованные лидиты, в которых также были обнаружены ФВ. Первичные ФВ – единичные или расположенные по параллельным зонам, скорее всего, – зонам роста. Редко встречающиеся единичные включения имеют наиболее крупный размер (до 20 мкм) и расположены обычно ближе к центральным зонам зерен, почти все они декрепитированы, трещины вскрытия отчетливо видны и вокруг имеется ореол мелких включений (рис. 3).

По результатам криотермометрии сохранившихся включений, в них содержится раствор концентрацией около 6 мас. % NaCl-экв с плотностью около 1.03 г/см<sup>3</sup> (температура плавления льда около –6.0 ... –6.2 °С, гомогенизация в жидкость 91–93 °С).

В периферической части зерен кварца среди включений, расположенных по зонам роста, встре-



**Рис. 3.** Вскрытое включение, приуроченное к центральной части кварцевых зерен в окварцованном лидите. Видны трещины вскрытия и ореол дочерних ФВ.

чаются двухфазные Г+Ж (газ ≈ 3–5 об. %) и чисто жидкие (Ж) ФВ. ФВ имеют призматическую или неполностью развитую форму негативного кристалла, редко – неправильную, максимальный размер их достигает 15 мкм. При охлаждении до –40 °С все включения (и с газовым пузырьком, и однофазные) замерзают, то есть в них присутствует раствор электролита. Плавление эвтектики трудно зафиксировать ввиду малого размера включений, оно отмечалось при температурах от –33 до –34.4 °С, что свидетельствует, скорее всего, о наличии в растворах хлорида магния. Плавление льда происходило при температурах от –8.4 до –8.8 °С, это указывает на содержание соли 12.2–12.6 мас. % NaCl-экв. Гомогенизация в жидкость происходила при 59–120 °С. Большой разброс значений температур гомогенизации, а также наличие однофазных жидких включений связаны, скорее всего, с метастабильными явлениями в мелких высокоплотных включениях. Средняя соленость раствора составляет 11.6 % мас. NaCl-экв при среднеквадратичной погрешности  $S_x = 2.8$ . Средняя плотность флюида, определенная по температурам гомогенизации, составляет 0.95 г/см<sup>3</sup> ( $S_x = 0.01$ ). Составы минералообразующих растворов в окварцованных лидитах (11.6 % NaCl-экв) фактически близки к таковым в кварцевых жилах Максовского карьера (9.8 % NaCl-экв).

Полученные результаты изучения ФВ позволяют предположить, что в процессе окварцевания лидитов составы флюидов претерпевали изменения. На начальных этапах, зафиксированных ФВ в центральных частях зерен кварца, существовали более плотные и более разбавленные флюиды по сравнению с минералообразующими растворами в периферических

частях кварца. В дальнейшем происходило повышение температуры, что отражается уменьшением плотностей ФВ из периферических зон зерен кварца. Оно сопровождалось увеличением концентрации солей в растворе. В итоге составы и плотности флюидов стали близки к наиболее концентрированным флюидам кварцевых жил УСП. Наличие декрепитированных ФВ в лидите свидетельствует о том, что после окварцевания породы подверглись наложенным процессам при относительно низких давлениях, но достаточно высоких температурах, что привело к значительному превышению внутреннего давления во включениях над наружным, вызвавшим частичное вскрытие ФВ.

Таким образом, несмотря на сходство свойств флюидов при образовании УСП Максовского и Зажогинского месторождений, обнаруженные различия в значениях плотностей минералообразующих флюидов из разных кварцевых прожилков и жил указывают на существенный разброс температур циркулирующих растворов. При этом во всех ФВ отмечаются очень близкие температуры эвтектики, что свидетельствует об аналогичном компонентном составе растворов.

### Минералы углеродсодержащих пород

Исходя из литературных данных, основными минеральными фазами УСП являются кварц, мусковит, гидрослюда (серицит) и пирит. В качестве второстепенных минералов встречаются сульфиды: халькопирит, молибденит, галенит; фосфаты: апатит, монацит; силикатные и алюмосиликатные минералы: циркон, полевые шпаты, слюды, роскоэлит (Филиппов, 2000; Филиппов, 2002; Голубев, Филиппов, 2005; Садовничий, Рожкова, 2014; Садовничий, 2016). Кроме того, встречаются оксиды: рутил, магнетит. К вторичным минералам зоны окисления можно отнести барит и ярозит.

Методом сканирующей электронной микроскопии мы провели детальное исследование массивных образцов УСП (карьеры Максово и Зажогино), а также вмещающих доломитов и лидитов. В породах идентифицированы следующие минералы.

**Сульфиды** (табл. 1). Рассмотрим в порядке уменьшения распространенности: 1) пирит – часто образует хорошо ограненные крупные, до десятков

Таблица 1. Химические составы сульфидов (мас. % элементов)

Элемент	Халькопирит	Сфалерит		Пирит	Пирит	Пентландит	Пирротин	Галенит
Fe	32.88	2.17	6.30	45.62	47.63	32.37	60.83	11.75
Ni	–	–	–	–	–	35.06	–	–
Cu	31.47	–	–	–	–	–	–	–
Zn	–	60.92	57.91	–	–	–	–	–
Cd	–	1.75	0.49	–	–	–	–	–
Pb	–	–	–	–	–	–	–	56.42
S	36.40	32.66	33.20	52.06	53.53	33.22	39.00	17.59
As	–	–	–	0.78	–	–	–	–
Se	–	–	–	–	–	–	–	9.38
Сумма	100.75	97.50	97.91	98.46	101.17	100.65	99.83	95.14
Коэффициенты кристаллохимических формул <sup>1)</sup>								
Fe	1.0611	0.0388	0.1107	0.99976	1.0143	4.4524	0.9448	0.3658
Ni	–	–	–	–	–	4.5875	–	–
Cu	0.8926	–	–	–	–	–	–	–
Zn	–	0.9296	0.8691	–	–	–	–	–
Cd	–	0.0155	0.0043	–	–	–	–	–
Pb	–	–	–	–	–	–	–	0.4735
S	2.0463	1.0161	1.0159	1.9875	1.9857	7.9600	1.0552	0.9541
As	–	–	–	0.01274	–	–	–	–
Se	–	–	–	–	–	–	–	0.2066

Примечания. <sup>1)</sup> Коэффициенты кристаллохимических формул для халькопирита ( $CuFeS_2$ ) рассчитаны на 4 атома элементов, сфалерита ( $ZnS$ ) – на 2 атома, пирита ( $FeS_2$ ) – на 3 атома, галенита ( $PbS$ ) – на 2 атома, пентландита ( $(Fe, Ni)_3S_8$ ) – на 17 атомов, пирротина ( $Fe_{1-x}S$ ) – на 2 атома.

миллиметров в сечении, кристаллы, включающие в себя зерна других сульфидов; 2) пирротин – обычно встречается в виде неправильной формы включений размером до 100 мкм в зернах пирита; 3) халькопирит – образует зерна неправильной формы, размером до 10 мкм; 4) сфалерит – встречается в виде зерен неправильной формы, размером до 20 мкм, часто вместе с пирротинном и пиритом; 5) пентландит – как правило, ассоциируется с пирротинном и халькопиритом; 6) сульфоселенид свинца – образует зерна неправильной формы, до 5 мкм, включенные в пирротин; 7) мышьяк содержащий пирит (рис. 4).

**Фосфаты.** Составы фосфатов приведены в табл. 2. Фосфаты представлены следующими минералами: 1) апатит – образует зерна, размером до первых десятков микрон и 2) монацит, образующий неправильные, часто прожилковые формы, а также каймы вокруг ограненных зерен пирита (рис. 5, табл. 2). Выделения монацита достигают размеров в сотни микрон. Неясны взаимоотношения монацита с пиритом – это могут быть и каймы

замещения, и каймы обтекания и роста (без реакции с пиритом).

**Оксиды:** главным образом представлены кварцем, равномерно распределенным по массивным УСП. В основном представлен зернами размером от первых мкм до сотен мкм, неправильной формы, часто включающий в себя углеродистое вещество и сульфидные минералы. По классификации Р.В. Садовниченко (2016), это типичный колломорфный кварц, генетически связанный с био- и хемогенными условиями образования протошунгитового вещества. Встречаются также прожилки кварца (рис. 6).

В лидитах и карбонатно-силикатных вмещающих породах определены магнетит и рутил. Магнетит соответствует формуле  $Fe_3O_4$ , в качестве примеси содержит до 0.2 мас. %  $SiO_2$ . В рутиле определяется достаточно много примесей ванадия, железа, ниобия, урана. Средний состав рутила (на 100 мас. %):  $TiO_2$  – 77.86;  $V_2O_5$  – 3.91;  $FeO$  – 5.51;  $Nb_2O_5$  – 11.44;  $UO_2$  – 1.28.

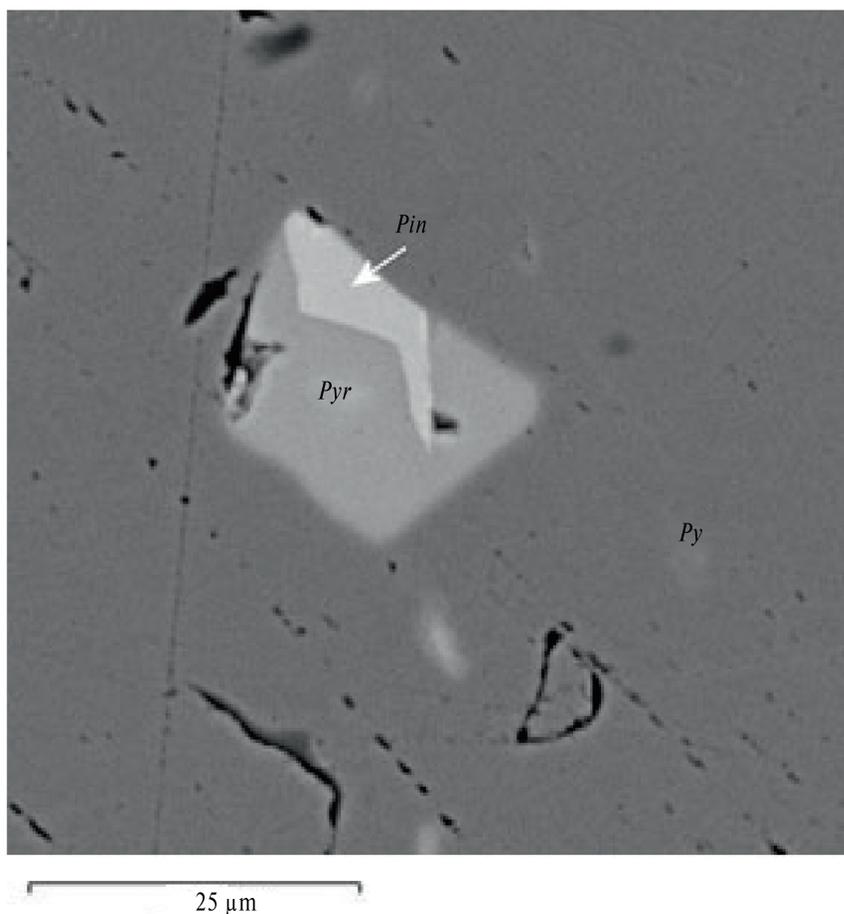


Рис. 4. Кристалл пирротина с включением пентландита в пирите; *Pyr* – пирротин, *Pln* – пентландит, *Py* – пирит.

Таблица 2. Химические составы минералов углеродсодержащих пород

Оксид	Пумпеллиит	Титанит	Ортоклаз	Апатит	Монацит	Монацит	Алланит
SiO <sub>2</sub>	37.34	30.44	61.96	—	—	0.84	31.58
TiO <sub>2</sub>	—	37.09	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.91	1.53	18.91	—	—	—	17.45
FeO	0.33	0.37	—	—	0.50	—	8.65
MgO	5.57	0.41	—	—	—	—	—
CaO	23.13	26.92	—	53.49	—	—	11.47
Na <sub>2</sub> O	—	—	0.12	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	—	—	15.48	—	—	—	—
BaO	—	—	1.97	—	—	—	—
MnO	0.12	—	—	—	—	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	—	—	—	—	—	3.87
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	27.82	24.81	11.04
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	31.99	31.82	10.93
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	2.57	3.18	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	6.94	7.99	1.27
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1.11	—
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0.33	—
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0.14	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	40.50	28.91	28.48	—
F	—	—	—	3.62	—	—	—
Сумма	91.44	96.76	98.43	97.61	98.73	98.69	96.27

## Коэффициенты кристаллохимических формул

Si	2.799	1.021	2.949	—	—	0.033	3.094
Ti	—	0.935	—	—	—	—	—
Al	2.200	0.060	1.061	—	—	—	2.014
Fe	0.021	0.010	—	—	0.017	—	0.709
Mg	0.622	0.020	—	—	—	—	—
Ca	1.857	0.967	—	5.005	—	—	1.204
Na	—	—	0.011	—	—	—	—
K	—	—	0.940	—	—	—	—
Ba	—	—	0.037	—	—	—	—
Mn	0.008	—	—	—	—	—	—
V	0.002	—	—	—	—	—	0.250
La	—	—	—	—	0.408	0.364	0.399
Ce	—	—	—	—	0.466	0.463	0.392
Pr	—	—	—	—	0.037	0.046	—
Nd	—	—	—	—	0.099	0.113	0.044
Sm	—	—	—	—	—	0.015	—
Gd	—	—	—	—	—	0.004	—
Dy	—	—	—	—	—	0.002	—
P	—	—	—	2.995	0.974	0.959	—
F	—	—	—	1.000	—	—	—

Примечания. Коэффициенты кристаллохимических формул апатитов рассчитаны на 8 катионов, титанита — на 5 атомов O, ортоклаза — на 8 атомов O, монацита — на 2 катиона, алланита — на 13 атомов O ((REE,Ca)<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>]O[O,OH]), пумпеллиита — на сумму (Al+Si) = 5.

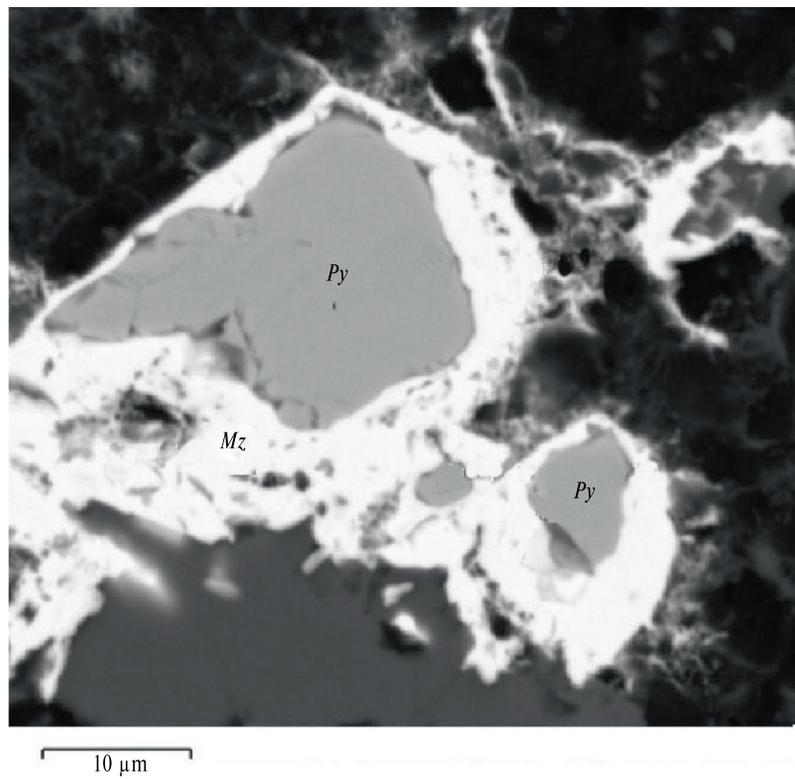


Рис. 5. Кайма монацита (*Mz*) вокруг кристалла пирита (*Py*).

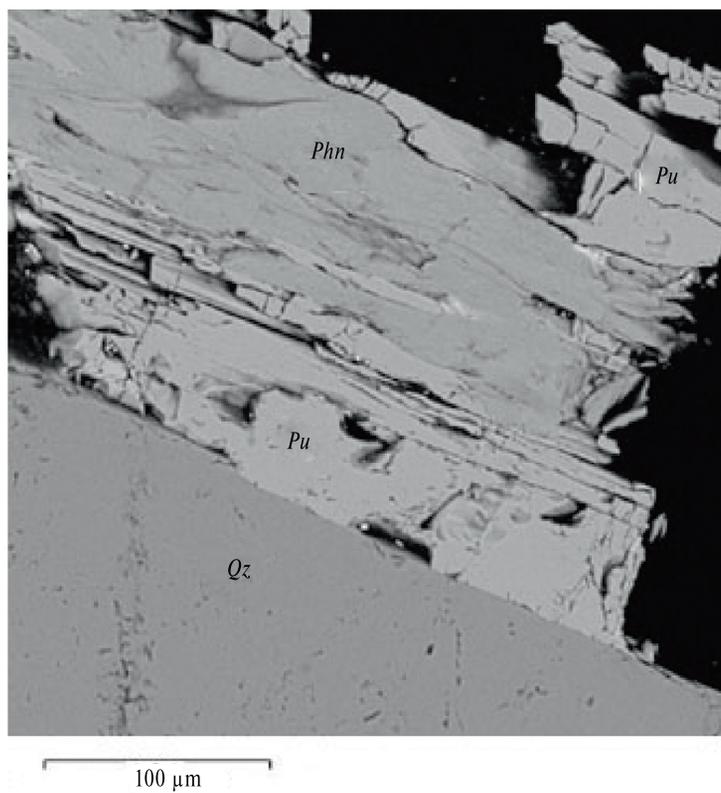


Рис. 6. Прожилек кварца с пумпеллиитом и фенгитом. *Qz* – кварц, *Pu* – пумпеллиит, *Phn* – фенгит.

**Карбонаты.** В метаморфизованных карбонатно-силикатных породах, обрамляющих массивы УСП, обнаружены магнийсодержащий кальцит ( $X_{Mg}^{Cal} = 0.014 \pm 0.005$ ), а также доломит, в котором содержится до 1.6 мас. % FeO.

**Силикаты.** В породах Максовского карьера довольно широко распространен титанит. Он содержит Al (до 1.5 мас. %), Fe (до 0.4 мас. %) и следовые количества редкоземельных элементов. Составы титанита приведены в табл. 2. Из вторичных минералов можно отметить каолинит  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ .

**Алюмосиликаты.** Обширная группа минералов, представленная структурными типами: 1) каркасных минералов (группа полевых шпатов); 2) слоистых силикатов (группа слюд); 3) диортоси-

ликатов – алланит (структурно близкий к эпидоту). Также иногда встречается довольно редкий минерал пумпеллит. В изученных образцах встречены отдельные зерна эпидота и хлорита.

**Полевые шпаты.** В основном это калиевые полевые шпаты (табл. 2), содержащие небольшое количество альбитового минала (до 2.5 мол. %). Кроме альбита в калиевых полевых шпатах присутствует минал цельзиана ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) – до 6 мол. %. Встречаются калиевые полевые шпаты без примесей других миналов. Зерна альбита нами не обнаружены, но, по данным других исследователей, альбит редко, но встречается в УСП участка Загогино.

**Минералы группы слюд.** Группа слюд (табл. 3, 4) представлена биотитом, фенгитом, парагонитом.

Таблица 3. Составы фенгитов

Оксид	1*	2	3	4	17	19	21	23	24
SiO <sub>2</sub>	47.34	48.32	45.96	50.58	47.28	47.16	47.28	40.22	47.16
TiO <sub>2</sub>	0.85	0.76	0.20	1.05	0.00	0.00	–	1.31	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.38	27.52	27.21	27.97	27.80	25.65	27.80	15.68	25.65
FeO	–	–	2.85	0.36	1.21	2.46	1.21	7.98	2.46
MgO	3.17	3.37	2.55	3.62	5.73	7.50	5.73	20.29	7.50
CaO	–	–	–	–	н.о.**	н.о.	–	–	–
Na <sub>2</sub> O	–	–	–	–	н.о.	н.о.	–	–	–
K <sub>2</sub> O	9.40	9.55	6.7	8.81	10.26	9.58	10.26	5.72	9.58
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	–	н.о.	0.37	–	–	0.37
Sum	87.14	89.52	85.47	92.39	92.28	92.72	92.43	91.20	92.72

Коэффициенты кристаллохимических формул

Si	3.396	3.374	3.353	3.402	3.255	3.250	3.255	2.975	3.250
Ti	0.046	0.040	0.011	0.053	–	–	0.000	0.000	0.000
Al	2.230	2.264	2.339	2.025	2.255	2.083	2.255	1.367	2.083
Fe	–	–	0.174	0.020	0.070	0.142	0.070	0.494	0.142
Mg	0.330	0.351	0.277	0.363	0.588	0.771	0.588	2.237	0.771
Ca	–	–	–	–	–	–	0.000	0.000	0.000
Na	–	–	–	–	–	–	0.000	0.000	0.000
K	0.860	0.851	0.623	0.756	0.901	0.842	0.901	0.540	0.842
V	–	–	–	–	–	0.017	–	–	0.017
Al <sup>IV</sup>	0.604	0.626	0.647	0.598	0.745	0.750	0.745	1.025	0.750
Al <sup>VI</sup>	1.626	1.638	1.692	1.427	1.510	1.333	1.510	0.341	1.333
Sum(VI)	2.002	2.029	2.154	1.863	2.167	2.262	2.167	3.072	2.262
$X_{Al}^{(IV)}$	0.151	0.157	0.162	0.150	0.186	0.188	0.186	0.256	0.188
$X_{Mg}$	1.000	1.000	0.614	0.948	0.894	0.845	0.894	0.819	0.845
$X_{Al}^{VI}$	0.812	0.807	0.786	0.766	0.697	0.589	0.697	0.111	0.589

Примечания. \* – номера проб; \*\* н.о. – не обнаружено. Коэффициенты кристаллохимических формул рассчитаны на 22 заряда. В фенгитах фтор отсутствует. Al<sup>IV</sup>, Al<sup>VI</sup> – Al в четверной и шестерной координации;  $X_i$  – мольная доля элемента.

Таблица 4. Составы флогопитов

Оксид	КШ1*	КШ2	КШ3	КТ-1021	МК3	MS	MKS2	МК3	M171	M172
SiO <sub>2</sub>	41.68	41.60	43.10	43.36	42.41	46.62	40.41	41.17	40.20	41.67
TiO <sub>2</sub>	0.50	0.70	0.46	—	0.89	0.39	0.55	0.79	1.04	0.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.37	13.82	14.28	13.74	15.28	33.46	14.70	16.45	15.77	15.58
FeO	1.30	1.42	1.44	0.60	13.34	1.48	18.90	12.28	9.92	9.69
MgO	22.97	23.06	24.03	26.85	17.30	1.58	13.07	17.06	18.42	18.06
CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19	0.02
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	0.65	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	8.40	8.11	8.20	5.90	5.11	10.81	4.23	5.40	5.36	5.19
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.55	0.40	0.31	—	—	—	—	—	—	—
F	1.21	1.25	1.36	—	—	—	—	—	—	—
Sum	90.43	90.36	93.18	90.45	94.33	95.01	91.88	93.15	90.89	90.99

## Коэффициенты кристаллохимических формул

Si	3.023	3.041	3.054	3.071	3.042	3.125	3.052	2.984	2.963	3.048
Ti	0.027	0.038	0.025	—	0.048	0.020	0.031	0.043	0.058	0.042
Al	1.228	1.191	1.193	1.147	1.291	2.643	1.309	1.405	1.370	1.343
Fe	0.079	0.087	0.085	0.036	0.800	0.083	1.194	0.744	0.611	0.593
Mg	2.484	2.513	2.539	2.835	1.850	0.158	1.472	1.843	2.024	1.969
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	0.015	0.016
Na	—	—	—	—	—	0.085	—	—	—	—
K	0.777	0.755	0.741	0.533	0.467	0.924	0.408	0.499	0.504	0.484
V	0.026	0.019	0.015	—	—	—	—	—	—	—
F	0.28	0.29	0.30	—	—	—	—	—	—	—
Al <sup>IV</sup>	0.977	0.959	0.946	0.929	0.958	0.875	0.948	1.016	1.037	0.952
Al <sup>VI</sup>	0.251	0.232	0.247	0.218	0.333	1.768	0.361	0.389	0.333	0.391
Sum(VI)	2.867	2.889	2.911	3.089	3.031	2.029	3.058	3.019	3.041	3.011
X <sub>Al</sub> <sup>(IV)</sup>	0.244	0.240	0.237	0.232	0.240	0.219	0.237	0.254	0.259	0.238
X <sub>Mg</sub>	0.969	0.967	0.968	0.987	0.698	0.656	0.552	0.712	0.768	0.769
X <sub>Al</sub> <sup>VI</sup>	0.088	0.080	0.085	0.071	0.110	0.871	0.118	0.129	0.110	0.130

Примечания. \* — номер образца. Коэффициенты кристаллохимических формул рассчитаны на 22 заряда. В флогопитах фосфор отсутствует. Al<sup>IV</sup>, Al<sup>VI</sup> — Al в четверной и шестерной координации соответственно; X<sub>i</sub> — мольная доля элемента.

В УСП описан ванадийсодержащий минерал из группы слюд — роскоэлит, с формулой K(V<sup>3+</sup>, Al, Mg)<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>[OH]<sub>2</sub> (Филиппов, Дейнес, 2018) Мы также встретили слюды, содержащие до 0.4 мас. % ванадия, некоторые — бария до 0.5 мас. %. В значительной степени слюды представлены группой фенгита (рис. 6) со средней формулой: K<sub>0.58</sub>(Mg<sub>0.50</sub>Fe<sub>0.10</sub>Al<sub>1.58</sub>)(Al<sub>0.62</sub>Si<sub>3.38</sub>)O<sub>10</sub>[OH]<sub>2</sub>. Фенгиты относятся к диоктаэдрическим слюдам и представляют собой твердый раствор трех миналов: мусковита, селадонита и ферриселадонита. Фенгиты принято характеризовать переменным значением

формульных единиц (ф.е.) кремния в тетраэдрической позиции (ф.е. Si ≥ 3). Заполнение октаэдрической позиции катионами Σ(Mg+Fe+Al+Si+Ca+V)<sup>VI</sup> варьирует от 1.863 до 2.276, в среднем 2.136 ф.е. В изученных нами образцах (n~20) значение ф.е. Si варьирует от 3.25 до 3.475, при среднем значении 3.337. Величина магнезиальности (X<sub>Mg</sub> = Mg/(Mg+Fe)) фенгита колеблется от 0.614 до 1.

Встречен также мусковит с наличием в твердом растворе минала парагонита: (Na<sub>0.08</sub>K<sub>0.92</sub>)<sub>1.00</sub>(Mg<sub>0.16</sub>Fe<sub>0.08</sub>Al<sub>1.76</sub>)<sub>2.00</sub>(Al<sub>0.88</sub>Si<sub>3.12</sub>)O<sub>10</sub>[OH]<sub>2</sub>.

Помимо диоктаэдрических слюд, в УСП и во вмещающих их карбонатно-силикатных породах найдены триоктаэдрические слюды, которые можно отнести к ряду твердых растворов флогопит–аннит. В изученных флогопитах суммарное заполнение октаэдрической позиции  $\Sigma(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Al}+\text{Si}+\text{Ca}+\text{V})^{\text{VI}}$  в среднем составляет 2.998 ф.е., изменяясь от 2.867 до 3.090. Во флогопитах присутствует фтор (до 1.65 мас. %), содержание  $\text{TiO}_2$  варьирует от нуля до 1.15 мас. %. Магнезиальность флогопитов в среднем равна 0.815, при колебаниях от 0.552 до 0.987. По величине мольной доли магния ( $X_{\text{Mg}}$ ) флогопиты можно разбить на две группы: 1) флогопиты из карбонатно-силикатных пород, они самые магнезиальные.  $X_{\text{Mg}}$  в среднем составляет  $0.973 \pm 0.008$  ( $n = 5$ ); 2) флогопит из УСП карьера Максово:  $X_{\text{Mg}} = 0.716 \pm 0.029$  ( $n = 8$ ).

Помимо алланита в образцах встречены отдельные зерна Fe-содержащего эпидота, отвечающего формуле  $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Fe})_3[\text{SiO}_4]_3\text{OH}$ . Эпидот встречается редко.

Кроме того, в образце столбчатого УСП, взятого на контакте с силлом долерита на Максовском карьере, встречены отдельные зерна минералов серебра. В них присутствуют магний, алюминий, кремний (до 0.5 мас. %) и Cu (0.1 мас. %) и значимые количества O (до 35 мас. %), S (до 0.4 мас. %), Cl (до 2.9 мас. %). Скорее всего, это смесь минералов серебра.

#### *Оценка физико-химических условий формирования УСП*

Литературные данные по этому вопросу очень скудны. Ранее с целью оценки температур образования углеродсодержащих пород М. М. Филиппов (2014) исследовал рамановские спектры образцов из карьера Максово. Протекающие при метаморфизме органического вещества процессы графитизации находят свое отражение в изменении параметров рамановских спектров. В интервале 300–600 °С существует линейная корреляция между степенью графитизации и температурой метаморфизма, что позволяет оценить температуру. Полученные результаты позволили заключить, что средние температуры формирования УСП Максовского карьера составляют 330 °С, в контактовых зонах с силлом габбро-долерита в районе д. Лебещина были определены температуры 370–390 °С.

В этой работе использованы методы минеральной термо- и барометрии, причем рассмотрены парагенезисы как самих углеродсодержащих пород, так и вмещающих их карбонатно-силикатных пород (их доломитовые разности и лидиты); также использованы экспериментальные данные по устойчивости некоторых минералов и ассоциаций.

Тот факт, что углерод в изучаемых объектах не графитизирован полностью, позволяет утверждать, что УСП были метаморфизованы при температурах ниже 450 °С (Шумилова, 2003; Плюсина и др., 2011). Скорости достижения равновесия для ассоциаций силикатных минералов и их твердых растворов при такой относительно невысокой температуре малы. Поэтому следует ожидать некоторых ограничений для использования их равновесий в целях минеральной термометрии, так как эти равновесия не всегда могли быть достигнуты. Кроме того, следует принимать во внимание, что органогенные компоненты пород имеют низкую проницаемость.

Для целей минеральной термометрии нами дополнительно были отобраны образцы вмещающих карбонатно-силикатных пород. Изученные образцы вмещающих пород представляют собой доломитизированные известняки с большим количеством силикатного материала. При проведении микронзондового анализа в них идентифицированы следующие минералы: доломит, кальцит, биотит, кварц, апатит, пирит, рутил. В доломите содержатся небольшие количества железа и марганца (до 0.05 формульных единиц), в кальците – до 2 мол. % магнезита. В апатите, кварце и пирите примеси практически отсутствуют. Апатит существенно фтористый. В рутиле имеются примеси ванадия (до 3 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), ниобия (до 9.5 мас. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), железа (до 4.5 мас. % FeO) и урана (до 2 мас. %  $\text{UO}_2$ ). Железо-магнезиальные слюды представлены в основном фторфлогопитом.

Для минеральной термометрии представляют интерес сосуществующие кальцит и доломит, поскольку в присутствии доломита вхождение магния в кальцит зависит от температуры. В литературе известны результаты теоретических расчетов геотермометра на основе равновесия кальцит – доломит, с учетом вхождения в них минала сидерита (Anovitz, Essene, 1987). Кроме того, равновесие кальцит – доломит экспериментально исследовано (Goldsmith, Newton, 1969) и на основе обработки этих данных нами был рассчитан кальцит-доломитовый термометр. В изученном образце содержание магнезиального минала в кальците варьирует от 1.5 до 2.6 мол. %, что по кальцит-доломитовому термометру отвечает температурам 290–400 °С.

В парагенезисах как самих УСП, так и вмещающих силикатных и карбонатно-силикатных пород присутствуют как диоктаэдрические (фенгит и мусковит), так и триоктаэдрические (флогопит) слюды. Составы их приведены в табл. 3. Также в УСП Максовского карьера обнаружен парагонит (Филиппов, 2000; Филиппов и др., 2017) – конечный натровый минал ряда твердых растворов

мусковит-парагонит. Эти твердые растворы экспериментально изучали в работах (Yoder, Eugster, 1955; Попов, 1969). Полученные в интервале температур 300–670 °С результаты позволили построить ТХ-диаграмму для твердого раствора мусковит-парагонит. Оказалось, что между этими миналами существует область несмесимости, и по составам мусковита (в присутствии парагонита) можно оценить температуры минералообразования. В изучаемых образцах обнаружены зерна мусковита с мольными долями натрия: 0.084; 0.084; 0.012; 0.086. Эти составы отвечают температурам 200–410 °С.

В образцах УСП из Максово обнаружен хлорит состава  $(\text{Mg}_{2.58}\text{Fe}_{2.14}\text{Al}_{1.22})_{5.94}(\text{Al}_{1.11}\text{Si}_{2.89})_{4.00}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Расчет по хлоритовому термометру (Cathelineau, Nieva, 1985) приводит к значению  $T = 240 \pm 10$  °С.

В УСП Максовского и Загогинского карьеров широко распространены диоктаэдрические слюды – фенгиты. Их составы приведены в табл. 3. В литературе (Massonne, Schreyer, 1987; Вализер, Дубинина, 2005; Камзолкин и др., 2015) имеются сообщения о том, что составы фенгитов в парагенезисах с кварцем могут быть использованы для оценок давления при минералообразовании. При этом необходимо учитывать, что по содержанию Si в кристаллохимической формуле фенгиты подразделяются на две основные группы: с  $\text{Si (ф.е.)} \leq 3.25$  (умеренные давления) и  $\text{Si (ф.е.)} > 3.25$  (парагенезисы высоких давлений) (Камзолкин и др., 2015). Для оценок давления мы использовали образцы фенгитов, в которых  $\text{Si (ф.е.)} \leq 3.25$ . Для этих образцов сумма элементов в октаэдрической позиции (SumVI) варьировала в пределах 2.03–2.25. Расчеты давления по составам фенгитов проводили по уравнению, приведенному в работе (Massonne, Schreyer, 1987), так как оно выведено в том числе и для парагенезисов умеренных давлений. Полученные оценки давления при температуре 400 °С отвечают значениям в интервале 350–680 МПа; среднее  $550 \pm 200$  МПа.

#### *Сопоставление полученных разными методами значений P и T минералообразования*

Попытаемся сопоставить значения  $T$  и  $P$ , полученные по ФВ и минеральным термобарометрам. Известно, что температура гомогенизации близка к значениям температуры захвата ФВ только при относительно низких давлениях, а поправка на давление может достигать значительных величин. Воспользуемся положением в  $PT$ -плоскости изохор для растворов, захваченных включениями. Измеренные плотности первичных ФВ колеблются в пределах 0.91–0.94 г/см<sup>3</sup>. Тогда, исходя из плотностей ФВ, температурам минералообразования, рассчитанным по минеральным термометрам, должны соответствовать

следующие величины давления. Для кальцит-доломитового равновесия (290–400 °С) давление колебалось в пределах от 90–120 МПа до 200–230 МПа. При формировании мусковита температурам 200–410 °С отвечают давления 210–240 МПа, а при образовании хлорита (240 °С) – от 40 до 50 МПа. Таким образом, величины давления во всем диапазоне температур эпигенетического минералообразования УСП колебались в пределах 240–40 МПа.

Давление при кристаллизации фенгитов, как это рассчитано по фенгитовому минералобарометру, отвечало значениям от 350 МПа и выше, вплоть до 680–980 МПа. ФВ с измеренной нами плотностью при таких значениях давлениях должны были бы захватываться при температурах минимум 500–540 °С или существенно выше. Это не соответствует минеральному составу УПС. Поэтому следует принять, что расчеты по использованному минералобарометру дают очень завышенные результаты. В геологическом окружении шунгитов отсутствуют породы фаций столь высокого давления, как полученные при расчетах величины 350–980 МПа, поэтому эти значения должны быть отброшены.

Расчеты температур образования по минеральным равновесиям, в отличие от расчетов давления, дали хорошо согласующиеся с геологическими данными результаты, поэтому и определение давления по плотностям ФВ с использованием этих данных можно считать обоснованным. Это позволяет утверждать, что различные минеральные ассоциации УСП формировались при давлениях от 40–50 МПа до 210–240 МПа.

Пиковые условия зеленосланцевого метаморфизма фиксируются по мусковит-парагонитовому и кальцит-доломитовому равновесиям ( $T = 400$ – $410$  °С; 210–240 МПа), а составы хлоритов отвечают стадии процесса при  $T = 240$ – $200$  °С и давлении 40–50 МПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В составе УСП идентифицированы минералы: фенгит, флогопит, мусковит, барийсодержащий калиевый полевой шпат, пумпеллиит, алланит, пентландит, сульфоселенид свинца, мышьяксодержащий пирит, каолинит.

2. Изучение флюидных включений в кварце из кварцевых прожилков в УСП и окварцованных лититах показало, что ФВ представлены в основном двухфазными разностями, содержащими газ и жидкость.

Значения плотностей флюидных включений в среднем соответствуют 0.94 г/см<sup>3</sup>, концентрация

растворов не превышает 13 мас. % NaCl-экв. Значения температур эвтектики указывают на вероятность присутствия во включениях растворов  $MgCl_2$ .

3. Результаты микротермометрии ФВ свидетельствуют о существовании нескольких разнотемпературных этапов формирования УСП. Наличие частично декрепитированных включений указывает на постзахватное локальное повышение температуры при невысоком давлении.

4. При максимальных температурах метаморфизма, приведших к образованию антраксолита, водно-солевой флюид находился в близкритическом состоянии.

5. *PT*-условия образования минералов при эпигенезе УСП изменялись в пределах от  $T = 400\text{--}410\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 210\text{--}240\text{ МПа}$  до  $T = 240\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 50\text{--}40\text{ МПа}$ .

Авторы благодарны анонимным рецензентам статьи и научному редактору О. А. Луканину за конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГЕМ РАН № FMMN-2024-0017 и темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бискэ Н.С. (2017) Биогенные микроструктуры в шунгитовых породах Карелии. *Труды Карельского научного центра РАН*. (2), 96–110.
- Борисенко А.С. (1982) Анализ солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии. Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М.: Недра, 37–47.
- Голубев Е.А., Филиппов В.Н. (2005) Микроминеральные фазы в высокоуглеродистых шунгитах Карелии. Наноминералогия: ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества (ред. Н. П. Юшкин и др.) СПб.: Наука, 337–353.
- Голубев А.И., Ромашкин А.Е., Рычанчик Д.В. (2010) Связь углеродонакопления с основным вулканизмом в палеопротерозое Карелии (ятулийско-людиковийский период). Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН. (13), 73–79.
- Камзолкин В.А., Иванов С.Д., Конилов А.Н. (2015) Эмпирический фенгитовый геобарометр: обоснование, калибровка, применение. *Записки РМО*. **144** (5), 1–14.
- Маракушев А.А. (2009) Геохимия и генезис черных сланцев. *Вестник института Геологии Коми научного центра УрО РАН*. (7), 2–14.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Кузьмина Т.В. (2011) Графитизация и нафтородогенез. *Литосфера*. (5), 111–116.
- Попов А.А. (1969) Калий и натрий в природных мусковитах и парагонитах. *Труды минералогического музея им. А.Е. Ферсмана*. (19), 61–69.
- Реддер Э. (1987) Флюидные включения в минералах. Т. 1. М.: Мир, 558 с.
- Садовничий Р.В., Рожкова Н.Н. (2014) Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород Максковского залежи (Онежская структура). *Труды Карельского научного центра РАН*. (1), 148–157.
- Садовничий Р.В. (2016) Минералого-технологические особенности шунгитовых пород Максковского месторождения (Забогинское рудное поле). Диссертация на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 145 с.
- Степанова А.В., Самсонов А.В., Ларионов А.Н. (2014) Заключительный эпизод магматизма среднего палеопротерозоя в Онежской структуре: данные по долеритам Заонежья. *Труды Карельского научного центра РАН*. (1), 3–16.
- Филиппов М.М. (2000) Модели формирования месторождений шунгитовых пород Онежского синклинали. Дисс. ... доктора геол.-мин. наук. СПб, 310 с.
- Филиппов М.М. (2002) Шунгитовые породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 282 с.
- Филиппов М.М. (2004) Шунгитовые породы Карелии: чёрная Олонецкая земля, аспидный сланец, антрацит, шунгит. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 488 с.
- Филиппов М.М. (2009) Сопоставление известных и новых данных о геологическом строении Максковского месторождения шунгитовых пород. Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН. (12), 130–143.
- Филиппов М.М. (2013) Антраксолиты.— СПб: ФГУП «ВНИГРИ», 296 с.
- Филиппов М.М. (2014) Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования. *Труды Карельского научного центра РАН. Серия Геология Доктебрия*. (1), 115–134.
- Филиппов М.М., Голубев А.И. (1994) Изотопный состав углерода шунгитовых пород. Органическое вещество шунгитовых пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). (Под ред. М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др.). Петрозаводск: КарНЦ РАН. 32–43.
- Филиппов М.М., Бискэ Н.С., Дейнес Ю.Е., Первунина А.В., Кулешевич Л.В., Винокуров Ю.Н., Моторина Р.С. (2017) Отчет о научно-исследовательской работе по теме № 205 «Геология, минералогия и технология шунгитовых пород»: Научное обоснование прогноза крупных месторождений высокоуглеродистых пород в онежской структуре. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН. 166 с.
- Филиппов М.М., Дейнес Ю.Е. (2018) Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 261 с.
- Шумилова Т.Г. (2003) Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 316 с.
- Anovitz L.M., Essene E.J. (1987) Phase equilibrium in the system  $CaCO_3\text{--}MgCO_3\text{--}FeCO_3$ . *J. Petrol.* **28** (2), 389–414.
- Bodnar R.J., Burnham C.W., Sterner S.M. (1985) Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III Determination of phase equilibrium properties in the system  $H_2O\text{--}NaCl$  to 1000 °C and 1500 bars. *Geochim. Cosmochim. acta*. **49**, 1861–1873.
- Cathelineau M., Neiva D. (1985) A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **91**, 235–244.

Goldsmith J.R., Newton R.C. (1969) P-T-X relations in the system  $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$  at high temperature and pressure. *Am. J. Sci.* **267A**, 160–190.

Massonn H.J., Schreyer B.W. (1987) Phengite geobarometric based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.* **96**. (2), 212–224.

Reed S.J.B. (2005) Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge University Press, Cambridge. 192 p.

Yoder H.S., Eugster H.P. (1955) Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (8), 225–238.

## CONDITIONS DURING THE FORMATION OF CARBON-BEARING ROCKS, ZAONEZHIE REGION

© 2025 Z. A. Kotelnikova<sup>a, \*</sup>, A. R. Kotelnikov<sup>b, \*\*</sup>, N. I. Suk<sup>b</sup>,  
G. M. Akhmedzhanova<sup>b</sup>, K. V. Martynov<sup>c</sup>, V. M. Chubarov<sup>d</sup>,  
V. V. Ananiev<sup>d</sup>, Yu. B. Shapovalov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of geology of ore deposits, petrology, mineralogy and geochemistry RAS  
Staromonetny, 35, Moscow, 119017 Russia*

<sup>b</sup>*D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS  
Academician Osipyan Street, 4, Moscow Region, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>c</sup>*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
Leninsky Prospekt, 31, Bldg. 4, Moscow, 119071 Russia*

<sup>d</sup>*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS  
Piipa Boulevard, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

\*e-mail: egorina.zoya@yandex.ru

\*\*e-mail: kotel@iem.ac.ru

Received November 12, 2024; revised February 22, 2025; accepted March 6, 2025

In order to determine the physico-chemical conditions for the formation of Precambrian carbon-bearing rocks (CCR) of Zaonezhye, the compositions of their constituent minerals and fluid inclusions (FI) in quartz were studied in samples collected at different mine workings of the Zazhoginsky ore field. The obtained FI density values fluctuate in a fairly wide range. This indicates the existence of several stages of changes in the temperature regime of fluids during epigenesis. The densities and concentrations of FI solutions from the host silicified lydites are close in value to the highest-density varieties from the quartz veinlets of the CCR. Some FI are partially decrepitated, which indicates superimposed processes in the post-capture period. Based on studies of eutectic temperatures, it is assumed that mineral-forming solutions in inclusions throughout the ore field contain magnesium chloride. The study of the chemical composition of the minerals of the CCR and host rocks allowed us to identify various sulfides, oxides, carbonates, phosphates, silicates, and aluminosilicates. Among them, mineral associations suitable for calculating the temperatures and pressures of mineral formation were selected, and the corresponding calculations were carried out. Comparison of the results of the study of FI and mineral thermobarometry allowed us to estimate the *PT* conditions that existed during the epigenesis of the CCR. The maximum values of temperatures and pressures correspond to the values of  $T = 410\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 2.4\text{--}2.1\text{ kbar}$ . At the later stages of the process at  $T = 240\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 0.5\text{--}0.4\text{ kbar}$  the formation of chlorites occurred.

**Keywords:** shungites, temperatures and pressures of mineral formation, fluid inclusions, mineral thermobarometry