

УДК 552.161:551.25

**СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССАХ
ИЗОХИМИЧЕСКОГО КОНТАКТОВОГО МЕТАМОРФИЗМА****(на примере Кочумдекского ореола, Восточная Сибирь)****Э.В. Сокол¹, А.С. Девятярова¹, А.Н. Пыряев¹, Т.А. Бульбак¹, А.А. Томиленко¹,
Ю.В. Сереткин¹, И.В. Пеков², А.В. Некипелова¹, П.В. Хворов³**¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия³Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
456317, Миасс, Ильменский заповедник, 1, Россия

Определен изотопный состав С и О в кальците и в (CO₃)-группах карбонат-силикатов Са (спуррита, тиллеита и скаполита) из пород Кочумдекского контактового ореола (Восточная Сибирь). Малые диапазоны различий между величинами $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, характеризующие кочумдекские мраморы и их протолиты ($\Delta\delta^{13}\text{C} \leq 1.5\text{‰}$ и $\Delta\delta^{18}\text{O} \leq 2.0\text{‰}$), согласуются с низкой степенью высокотемпературной метаморфической декарбонизации исходных мергелисто-карбонатных осадков (0.1–0.2) и отсутствием выраженных метасоматических изменений в породах ореола. Существенное обеднение изотопом ¹⁸O присуще только жильному скаполиту ($\delta^{18}\text{O}$ от +17.0 до +17.3 ‰ V-SMOW) и кальциту из рекристаллизованных прослоев в известняках ($\delta^{18}\text{O}$ от +18.9 до +20.6 ‰), что доказывает ограниченную инфильтрацию магматогенных водных флюидов из остывающего траппа внутрь вмещающей толщи. Определен изотопный состав С и О (CO₃)-групп спуррита и тиллеита, которые обогащены изотопом ¹⁸O и могут быть несколько обеднены изотопом ¹³C относительно кальцита. Этот эффект максимален в наиболее высокотемпературных мервинитовых парагенезисах ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Spu-Cal}} = +3.3\text{‰}$; $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Spu-Cal}} = -0.8\text{‰}$). С применением метода беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) определены соотношения H₂O и CO₂ во флюиде при пиковых параметрах спуррит-мервинитового метаморфизма. Установлено, что флюидная фаза, законсервированная в кальците из мервинитовых мраморов, была богата CO₂ ($X_{\text{CO}_2} = 0.4\text{--}0.6$).

Стабильные изотопы, контактовый метаморфизм, спуррит-мервинитовые мраморы, декарбонизация, состав флюида

**CARBON AND OXYGEN STABLE ISOTOPES IN ISOCHEMICAL CONTACT METAMORPHISM
(Case Study of the Kochumdek Aureole, East Siberia)****E.V. Sokol, A.S. Deviatyiarova, A.N. Pyryaev, T.A. Bul'bak, A.A. Tomilenko, Yu.V. Seretkin,
I.V. Pekov, A.V. Nekipelova, P.V. Khvorov**

Carbon and oxygen isotope compositions have been determined in (CO₃)-groups of Ca carbonate–silicate minerals (spurrite, tilleyite, and scapolite) and calcite from samples of the Kochumdek contact aureole (East Siberia). The observed small $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ difference between the Kochumdek marbles and their protoliths ($\Delta\delta^{13}\text{C} \leq 1.5\text{‰}$ and $\Delta\delta^{18}\text{O} \leq 2.0\text{‰}$) is consistent with moderate high-temperature metamorphic decarbonation of the protolith (0.1–0.2) and with almost absent metasomatic alteration in the aureole. Significant ¹⁸O depletion was inferred only for vein scapolite ($\delta^{18}\text{O}$ from +17.0 to +17.3‰ V-SMOW) and calcite from recrystallized limestone layers ($\delta^{18}\text{O}$ from +18.9 to +20.6‰), which is evidence for limited infiltration of magmatic aqueous fluids from the cooling sill into the host sediments. The C and O isotope compositions of (CO₃)-bearing spurrite and tilleyite show lower ¹⁸O depletion and insignificant ¹³C depletion relative to calcite, especially in highest-temperature merwinite marble ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Spu-Cal}} = +3.3\text{‰}$; $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Spu-Cal}} = -0.8\text{‰}$). Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) provided constraints on the relative percentages of H₂O and CO₂ in the fluid at highest-temperature spurrite-merwinite metamorphism. The fluid phase entrapped in calcite from merwinite marble is rich in CO₂ ($X_{\text{CO}_2} = 0.4\text{--}0.6$).

Stable isotopes, contact metamorphism, spurrite-merwinite marble, decarbonation, fluid composition

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы контактового метаморфизма обычно отличает достаточно простая термическая история, известный протолит и известный термический источник, который зачастую также является и источником «постороннего», инфильтрирующего флюида. Поэтому они являются излюбленными объектами

© Сокол Э.В., Девятярова А.С., Пыряев А.Н., Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Сереткин Ю.В., Пеков И.В., Некипелова А.В., Хворов П.В., 2024

✉ e-mail: devyatyarova@igm.nsc.ru

для постановки и решения задач по распознаванию источников вещества, реконструкции соотношений $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ во флюиде, определению типов, масштабов и направлений флюидопотоков [Jamtveit et al., 1992; Buick, Cartwright, 2000; Baumgartner, Valley, 2001; Valley, Cole, 2001; Покровский и др., 2005; Sharp, 2017; Hoefs, 2018]. Реконструкции обменных взаимодействий в зонах «горячих» контактов обычно опираются на значительную разницу величин $\delta^{18}\text{O}$, присущих магматогенным флюидам ($\delta^{18}\text{O}$ от + 6 до + 13 ‰ V-SMOW) и карбонатным осадкам (от + 20 до + 28 ‰) [Valley, 1986].

Изотопный состав кислорода мраморов может широко варьировать, однако подавляющее большинство величин $\delta^{18}\text{O}$ укладывается в диапазон, типичный для диагенетически зрелых известняков ($\delta^{18}\text{O}$ от + 20 до + 25 ‰ V-SMOW). Вследствие частичной декарбонатизации и удаления изотопно-тяжелого CO_2 мраморы гранулитовой фации метаморфизма приобретают лишь несколько более легкий состав кислорода. Резкие смещения изотопных характеристик (снижение величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$) происходят в зонах с высоким отношением флюид/порода — вблизи трещин, разломов и в зонах брекчирования. Самые низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (а часто и $\delta^{13}\text{C}$) отличают продукты метаморфизма карбонатов с силикатными прослоями, которые обеспечивают резкий рост проницаемости толщи [Jamtveit et al., 1992; Buick, Cartwright, 2000; Heinrich et al., 2004; Sharp, 2017].

Для карбонатных пород различных контактовых ореолов установлены однотипные тренды сопряженного изменения величин $\delta^{18}\text{O}$ — $\delta^{13}\text{C}$. Все тренды начинаются в поле изотопных характеристик морских известняков и затем демонстрируют снижение величин $\delta^{18}\text{O}$ ($\Delta\delta^{18}\text{O}$ от –18 до –10 ‰) и $\delta^{13}\text{C}$ ($\Delta\delta^{13}\text{C}$ от –16 до –5 ‰) при переходе от пород протолита через метаморфические мраморы к участкам развития метасоматитов, скарнов и жильной минерализации. Такие тренды свидетельствуют в пользу участия в фазовых превращениях значительных объемов магматогенных или прогретых метеогенных флюидов (преимущественно водных) [Valley, 1986; Jamtveit et al., 1992; Buick, Cartwright, 2000; Baumgartner, Valley, 2001; Satish-Kumar et al., 2011; Skora et al., 2011; Sharp, 2017; Hoefs, 2018]. Однако изотопные характеристики минералов из реальных геологических объектов, близко соответствующих модели изохимического метаморфизма, не осложненного метасоматозом, до сих пор не были известны [Valley, 1986; Baumgartner, Valley, 2001].

Предыдущие минералогические и геохимические исследования показали, что в Кочумдекском контактовом ореоле исходные мергелисто-карбонатные осадки были преобразованы в режиме, близком к изохимическому термометаморфизму уровня спуррит-мервинитовой фации, и при остывании были минимально затронуты ретроградными изменениями [Сокол и др., 2019, 2022]. Цель данной работы состояла в том, чтобы на материале этого уникального объекта установить, в какой мере методы изотопной геохимии поддерживают выводы минералогии и геохимии, а обнаруженные изотопные эффекты согласуются с моделью частичной высокотемпературной декарбонатизации осадков, не осложненной метасоматозом.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИИ РАЙОНА И СТРОЕНИИ КОЧУМДЕКСКОГО КОНТАКТОВОГО ОРЕОЛА

Тунгусская синеклиза — классический регион проявления высокотемпературного контактового метаморфизма [Ревердатто, 1970; Kerrick, 1991; Grapes, 2011]. Внедрение пермско-триасовых траппов в палеозойский осадочный чехол здесь повсеместно сопровождалось метаморфическим, метасоматическим и гидротермальным изменением осадков. На контактах с дифференцированными интрузиями, отличавшимися более высокой флюидонасыщенностью, преимущественно развивались скарны и кальцифиры. Со слабодифференцированными силлами связаны контактово-метаморфические преобразования уровня пироксеновых и роговообманковых роговиков при незначительном развитии метасоматитов [Туровцев, 2002; Алексеенко и др., 2010; Egorova, Latypov, 2013]. Проявления метаморфизма спуррит-мервинитового уровня здесь редки [Ревердатто, 1970; Туровцев, 2002]. К их числу принадлежит ореол, расположенный в среднем течении р. Кочумдек (правый приток р. Подкаменная Тунгуска, $62^{\circ}27'54.59''$ с.ш., $91^{\circ}55'42.99''$ в.д.). Контактный метаморфизм вызван термическим воздействием траппов кузьмовского комплекса ($v\beta T_1 kz$) на вышележащую толщу мергелистых известняков нижнекочумдекской подситы ($S_1 k\check{s} + rs$) [Ревердатто, 1964а; Перцев, 1977; Сокол и др., 2019, 2022].

Правобережье р. Подкаменная Тунгуска в среднем ее течении главным образом слагают палеозойские осадки (О—Р), траппы кузьмовского комплекса ($v\beta T_1 kz$) и ледниковые отложения (Q_{II-III}). Осадочные толщи моноклинально падают (под углами, измеряющимися минутами) на северо-восток к центру Тунгусской синеклизы. Наибольшие площади в пределах листа карты Р-46-IV занимают отложения лландоверского яруса нижнего силура ($S_1 ln$ мощностью до 140 м) [Порядин, 1977; Алексеенко и др., 2010]. На Делиго-Кочумдекском поднятии, где расположен Кочумдекский ореол, в среднем около 25 % в объеме разреза палеозойских осадков занимают раннетриасовые интрузии кузьмовского комплекса ($v\beta T_1 kz$), среди которых преобладают слабодифференцированные троктолитовые долериты и габбро.

Кузьмовские траппы образуют маломощные (до 120—300 м) силлы, пологопадающие и кольцевые тела, реже сложные дайки. Они главным образом внедрены в субгоризонтальные осадки ордовика и силура, обычно по границам литологически разнородных толщ [Ревердатто, 1964а; Порядин и др., 1977; Алексеев и др., 2010; Egorova, Latypov, 2013]. В пределах Кочумдекского ореола внедрение траппового тела произошло на уровне стратиграфического несогласия между пелитовыми осадками бурской свиты верхнего ордовика (O_3br_3) и мергелисто-карбонатной толщей основания кочумдекской свиты. В позднем голоцене, по мере деградации вечной мерзлоты, р. Кочумдек в своем среднем и нижнем течении выработала русло до кровли этого пластообразного траппа, вскрыв в береговых обнажениях разрез осадков верхнего ордовика и нижнего силура, а также еще два силла, расположенные между высотными отметками 410—360 и 320—280 м. О точных размерах и конфигурации Кочумдекского траппа информации нет. По аналогии с интрузивными телами среднего размера в кузьмовском магматическом комплексе можно полагать, что его наиболее вероятная мощность составляет 50—60 м. Долинами рек и ручьев это тело вскрыто на площади не менее 80 км² [Порядин и др., 1977]. На рассматриваемой площади мощность силурийских толщ (около 130 м) сопоставима с суммарной мощностью заключенных в них и перекрывающих их силлов (90 м + (50—60) м (?) мощности кочумдекского траппа), вследствие чего карбонатные и мергелистые осадки оказались здесь повсеместно мраморизованы и рекристаллизованы.

Стратотипический разрез кочумдекской свиты (нижний—средний руддан, нижнемойероканский подгоризонт; $S_1k\check{s} + rs$) расположен близ устья р. Кочумдек. Это типичные для силурийских бассейнов осадки мелкого шельфа, где биогенная и хемотропная карбонатная седиментация преобладала над сносом тонкообломочного материала с палеоводосборных площадей [Тесаков, 2009, 2014, 2015]. Осадки основания разреза нижнекочумдекской подсвиты, обнажающиеся в низовьях р. Кочумдек и Столбовая, принадлежат к единой сероцветной брахиоподово-кораллово-глинисто-известковой формации [Тесаков, 2015]. Нижняя, существенно карбонатная толща осадков лландовери (мощностью 62—64 м) представлена здесь известняками с тонкими (0.1—0.5 см) прослоями алевролитов или глинистого вещества с сульфидной вкрапленностью. Верхнюю карбонатно-терригенную толщу (мощностью 56—66 м) составляют алевролиты и известняки. Содержание глинистого материала (каолинит > гидрослюда >> монтмориллонит) в карбонатных осадках кочумдекской свиты составляет 7—30 %, а в мергелях достигает 47 %, количество песчаной фракции не превышает 1 % [Тесаков, 2014].

В долине р. Кочумдек размытая поверхность ордовика со стратиграфическим несогласием перекрыта толщей осадков силура, из которой выпадают два базальных горизонта (битуминозных известняков и граптолитовый), характерные для других восточно-сибирских разрезов нижнего силура, в частности, для разрезов на р. Столбовая и Мойеро [Тесаков и др., 1985; Тесаков, 2009, 2015; Покровский и др., 2018]. На р. Кочумдек в основании нижнекочумдекской подсвиты располагается маркирующий горизонт мергелистых известняков с характерным ритмичным чередованием волнистых прослоев пелитового материала в карбонатном матриксе. Эта текстурная особенность наследуется при контактовом метаморфизме (дополнительные материалы, https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_p.%20S1.pdf, рис. S1, A) и позволяет безошибочно распознавать протолит мраморов [Ревердатто, 1964а; Перцев, 1977; Сокол и др., 2019, 2022].

На р. Кочумдек полоса высокотемпературных мраморов с прослоями Са и Са-Mg силикатов мощностью до 3.0 м была прослежена на расстоянии ~ 1.5 км вдоль верхнего контакта с траппом, вскрытого руслом реки (см. доп. материалы, https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_p.%20S2.pdf, рис. S2). Вероятнее всего, это реликты более крупного ореола, сохранившиеся в ходе эрозии в провесах кровли интрузива. На обследованной площади породы ореола лишены очевидных признаков деформаций, дробления и метасоматических изменений. Брекчии, катаклазиты, а также залеченные трещины не были обнаружены ни в кровле траппа, ни в мраморах. Пятна маломощных (до 3.0 см) гранат-пироксеновых скарнов изредка появляются только в непосредственном контакте с силлом. На южной окраине ореола в развалах долеритовой дайки, секущей известняки, обнаружены скаполитовые прожилки.

ПОРОДЫ КОЧУМДЕКСКОГО КОНТАКТОВОГО ОРЕОЛА И УСЛОВИЯ ИХ МЕТАМОРФИЗМА

Мраморы из ореола на р. Кочумдек образовались в результате термометаморфизма пород одного карбонат-мергелистого горизонта низов нижнекочумдекской подсвиты. Породы плотные, свежие, в минимальной степени затронуты процессами вторичной гидратации, имеют грубополосчатую текстуру, заданную первичной неоднородностью осадка. Она проявляется в чередовании светло-серых (преимущественно кальцитовых) и более темных (силикатных) прослоев (см. доп. материалы, рис. S1, A). Соотношение между ними колеблется от 1:5 до 1:1 (в среднем 1:3), что определяет разброс содержаний петрогенных компонентов в породах одного уровня метаморфизма [Сокол и др., 2019, 2022].

Кочумдекские мраморы характеризуются крупнозернистой гранобластовой структурой. Карбонатные прослои имеют мощность до 2.0—2.5 см, зерна кальцита формируют плотный агрегат индивидов, геометрия которых близка к равновесной, связанная система пор в этих прослоях отсутствует (см. доп. материалы, рис. S1, S3, https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_p.%20S3.pdf). В силикатных прослоях (мощностью до 1.0 см) для минеральных индивидов характерны вариативность размеров и сложная конфигурация границ. Мелилит, мервинит и спуррит (в зонах 2 и 3) и волластонит, мелилит, тиллеит (в зоне 4) часто образуют пойкилокристаллы со взаимными включениями, что доказывает синхронность их образования [Ревердатто, 1964б]. Графит в мраморах отсутствует.

В качестве зоны 1 в Кочумдекском ореоле традиционно [Перцев, 1977] выделяют прерывистые линзы приконтактовых скарнов. Экстремально высокие температуры ($T \geq 925$ °C) достигались на расстоянии до 0.5 м от контакта (зона 2) [Сокол и др., 2019]. В этих породах присутствуют пять минералоиндикаторов метаморфизма уровня ларнит-мервинитовой субфации (мервинит, спуррит и мелилит, наиболее богатый геленитовым миналом (Gh_{65-80}) \pm ранкинит и бредигит). Мраморы зоны 2 наиболее богаты высокотемпературными силикатами (суммарно $X_{cp.} = 24$ мас. %) и спурритом ($X_{cp.} = 22$ мас. %). Среднее содержание кальцита в них снижается до $X_{cp.} = 54$ мас. % относительно такового в мраморизованных мергелистых известняках ($X_{cp.} = 75$ мас. %) (см. доп. материалы, https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_table%20S1.pdf, табл. S1).

Силикаты Ca и Ca-Mg, а также геленит тяготеют к середине бывших мергелистых прослоев, в кальцитовых слоях присутствует только мелкая «сыпь» их индивидов (см. доп. материалы, рис. S3). Карбонат-силикат Ca — спуррит в основном сосредоточен на периферии мергелистых прослоев, занимает не более 1/3 объема в их центральной части и отсутствует в карбонатных прослоях. Спуррит содержит единичные включения кальцита и зачастую окружен тончайшими каймами продуктов гидратации (см. доп. материалы, рис. S1, B, D, E). По тонким трещинкам внутри и вокруг спуррита ограниченно развиты гидросиликаты Ca. Малоплотные флюидные включения в минералах мраморов крайне редки.

На высоте 1.0—1.5 м от контакта с траппом количество мервинита падает до < 0.5 мас. % вследствие его ретроградного замещения спуррит-монтичеллитовыми симплектитам (см. доп. материалы, рис. S1, C). Он сохраняется только в виде реликтов, а также как включения (до 300 мкм) в спуррите и кальците [Девятярова и др., 2021]. Доля геленитового минала в мелилите снижается (Gh_{50-65}). Первичный парагенезис монтичеллит-спуррит в этих породах отсутствует, тем не менее формально (по фазовому составу) их надлежит квалифицировать как спуррит-монтичеллитовые мраморы. Они выделены в самостоятельную зону 3 с температурой образования $T \geq 875$ °C. При близком содержании кальцита ($X_{cp.} = 55$ мас. %) мраморы третьей зоны несколько беднее силикатами (мелилит — 14 мас. %, монтичеллит — 6 мас. %), но богаче спурритом ($X_{cp.} = 25$ мас. %), чем мраморы зоны 2.

В зоне 4 (в 1.5—3.0 м от контакта) в мраморах преобладает кальцит ($X_{cp.} = 67$ мас. %), подчиненное значение имеют волластонит ($X_{cp.} = 13$ мас. %) и мелилит ($Gh_{<45}$) ($X_{cp.} = 12$ мас. %), иногда присутствуют тиллеит, гроссуляр и кальсилит (3—5 мас. %). Минимальная температура образования волластонитовых мраморов составляла 725 °C.

Выше 3.0 м над кровлей траппа располагаются мраморизованные мергелистые известняки с частично перекристаллизованной фауной и средним содержанием кальцита около 75 мас. %. Температура прогрева метаосадков в этой зоне составляла от 300 до 450 °C. В мергелистых прослоях (1.0—3.0 мм мощностью) появляются микрозернистый калишпат (в породе $X_{cp.} = 9$ мас. %), основной плагиоклаз ($An_{72-89}Ab_{11-26}Or_{0-6}$; $X_{cp.} = 6$ мас. %), клинопироксен ($En_{36-42}Fs_{8-12}Wo_{49-52}$; $X_{cp.} = 12$ мас. %) и, изредка, актинолит и гроссуляр, сохраняются кальцит и реликты мусковита (см. доп. материалы, табл. S1).

Ореол обладает отчетливой вертикальной минералогической и температурной зональностью [Сокол и др., 2019; Sokol et al., 2021]. Присутствие минералов-индикаторов метаморфизма спуррит-мервинитовой фации позволяет выделить три зоны мраморов: 1) мервинит, спуррит, мелилит, богатый геленитовым миналом (Gh_{65-80}) (\pm ранкинит, бредигит) — $T \geq 925$ °C (до 0.5 м от контакта; зона 2); 2) спуррит, мелилит (Gh_{50-65}), монтичеллит-спурритовые симплектиты — $T \geq 875$ °C (1.0—1.5 м; зона 3); 3) волластонит, мелилит ($Gh_{<45}$) (\pm тиллеит) — $T \geq 725$ °C (1.5—3.0 м; зона 4) (рис. 1).

Суммарная мощность осадочной толщи ($S-T_1$), залегавшей над кочумдекским траппом в момент его внедрения в раннем триасе, составляла около 700 м, что соответствует давлению нагрузки около 200 бар [Ревердатто, 1964а; Перцев, 1977]. Минералогические данные, результаты парагенетического анализа и теплофизического моделирования согласованно указывают на то, что эпизод контактового метаморфизма мергелистых известняков был единственным, а сам метаморфизм высокоградиентным (~ 135 °C/м). Задача теплопереноса, решенная для реальных параметров метаморфической зональности Кочумдекского ореола и начальной температуры магмы в 1200 °C, дала оценки длительности формирования наиболее высокотемпературной экзоконтактовой зоны от 5 до 35 лет (при мощности интрузива от 60 до 20 м) [Сокол и др., 2019, 2022].

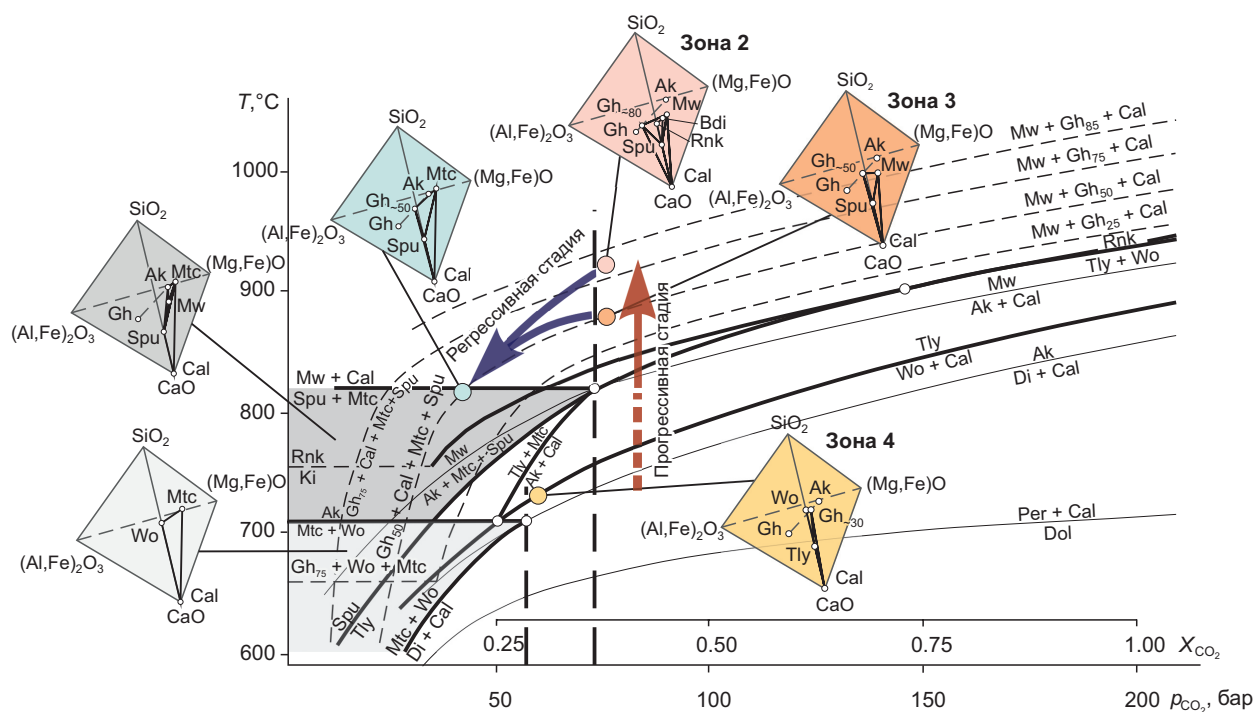


Рис. 1. Парагенетические треугольники (цветная заливка) для ассоциаций кочумдекских мраморов и тренды прогрессивной и регрессивной стадий метаморфизма, по авторским данным.

Конкретизировать минимальные температуры прогрева пород Кочумдекского ореола на прогрессивной стадии метаморфизма позволил совместный учет составов мелилитов и величины X_{CO_2} . Обоснование величин P_{CO_2} см. в разделе «Соотношения H_2O и CO_2 во флюидной фазе: результаты ГХ-МС анализа». Линии фазовых равновесий по данным [Перцев, 1977; Grapes, 2011]. Парагенетические треугольники (серая заливка) для ассоциаций, устойчивых только при низком парциальном давлении CO_2 , по данным [Ревердатто, 1970]. Здесь и далее: сокращение названия минералов см. в разделе «Материалы и методы».

РЕТРОГРАДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ И ПРОЦЕССЫ В КОЧУМДЕКСКОМ ОРЕОЛЕ

В противоположность большинству изученных контактовых ореолов, становление которых происходило при существенном вкладе метасоматических и гидротермальных процессов [Перцев, 1977; Valley, 1986; Савельева и др., 1992; Jamtveit et al., 1992; Buick, Cartwright, 2000; Baumgartner, Valley, 2001; Туровцев, 2002; Дубинина и др., 2011; Lazic et al., 2011; Satish-Kumar et al., 2011; Skora et al., 2011; Газеев и др., 2012; Sharp, 2017], кочумдекские мраморы отличается исключительно высокая степень сохранности первичных метаморфических парагенезисов. Количество воды, определенное в этих породах методами мокрой химии и дифференциального термического анализа, составляет от 0.03 до 0.30 мас. % (среднее по выборке 0.15 мас. %). Высокотемпературные ретроградные изменения этих пород выразились только в образовании спорадических монтцеллит-спурритовых симплектитов по мервиниту, которые возникли в мраморах Кочумдекского ореола на этапе резкого снижения парциального давления CO_2 при $T \leq 820$ °C и $P_{общ} \approx 0.2$ кбар (см. рис. 1). Симплектиты, которые формируются в малопроницаемой среде при подавленном растворении первичных фаз, являются показателем ограниченного массопереноса в среде своего роста [Азимов, 2006; Сибелев, 2010; Obata, 2011]. Их появление в кочумдекских мраморах указывает на преобладание твердофазных реакций псевдоморфного замещения минералов-прекурсоров на стадии остывания пород ореола [Девятиярова и др., 2021].

На этапах средне- и низкотемпературного остывания кочумдекские мраморы также избежали заметных ретроградных изменений. Только на периферии зерен пирротина или в тончайших трещинах спорадически возникали поздние сульфиды Fe и K (расвумит и джерфишерит) (см. доп. материалы, рис. S1, F). Температура этого процесса, реконструированная по верхней границе термической устойчивости джерфишерита, не превышала 600 °C [Golovin et al., 2017; Sokol et al., 2021]. При дальнейшем снижении температуры на периферии зерен спуррита и по системе тончайших трещин в них происходило крайне ограниченное развитие гидросиликатов Ca (см. доп. материалы, рис. S1, D-F). Диагностированные трабзонит ($Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$), дженнит ($Ca_9(Si_3O_9)_2(OH)_6 \cdot 8H_2O$) и афвиллит ($Ca_3(HSiO_4)_2 \cdot 2H_2O$) позволяют конкретизировать температурный интервал этого процесса (не выше 150–400 °C) [Илюхин,

Кузнецов, 1979]. Прочие высокотемпературные силикаты не были затронуты процессами вторичной гидратации. Реакции ретроградной карбонатизации, а также образование низкотемпературных карбонатов, силикатов и сульфатов Са с (CO₃)-группами, характерное для метакарбонатных ассоциаций по всему миру [Ревердатто, 1964б, 1970; Gross, 1977; Перцев, 1977; Satish-Kumar et al., 2004; Lazic et al., 2011; Pekov et al., 2012; Расцветаева, 2022], в мраморах Кочумдека не проявлено вообще.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Величины $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ были определены для всех (CO₃)-содержащих минералов, обнаруженных в Кочумдекском ореоле. Большинство образцов взяты из разреза, простирающегося от верхнего контакта траппа на расстояние до 6.0 м (см. доп. материалы, рис. S2). Определения изотопного состава С и О были выполнены для валовых проб пород и для монофракций кальцита (CaCO₃, 12.00 мас. % С), спуррита (Ca₅Si₂O₈(CO₃), 2.70 мас. % С), тиллеита (Ca₅Si₂O₇(CO₃)₂, 4.92 мас. % С) и мейонита (Ca₄Al₆Si₆O₂₄(CO₃), 1.28 мас. % С), отобранных вручную под бинокулярным микроскопом из образцов, предварительно охарактеризованных посредством петрографического анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и количественного рентгенофазового анализа (метод Ритвельда) [Sokol et al., 2021; Девятярова и др., 2021; Сокол и др., 2022]. В выборку вошли:

- 1) исходные и частично рекристаллизованные мергелистые известняки нижнекочумдекской под-свиты (валовые пробы и монофракции кальцита);
- 2) валовые пробы волластонитовых мраморов и монофракции кальцита из них;
- 3) валовые пробы спурритовых мраморов;
- 4) монофракции кальцита и спуррита из мраморов, а также кальцит и тиллеит;
- 5) кальцит из мраморов с гранатом, условно квалифицированных на этом основании как скарны;
- 6) скаполит (мейонит) из жил на контакте с секущей долеритовой дайкой;
- 7) кальцит из известняков со следами перекристаллизации силикатных прослоев (с порами, крупными сульфидами и иногда сgrossуляром).

Монофракции кальцита и спуррита были извлечены из восьми образцов. Пять образцов (РТ-93, -102, -106, -107, -109) — это наиболее высокотемпературные мраморы 2-й зоны со свежими мервинитом и спурритом. Мраморы зоны 3 (обр. РТ-92, -94, -97) содержат обильные симплектиты, заместившие мервинит. Из них для изотопного анализа были отобраны крупные зерна спуррита-I ранней генерации (см. доп. материалы, рис. S1, B). Монофракцию тиллеита удалось выделить только из одного образца волластонитового мрамора (РТ-88).

В качестве образцов сравнения для мраморизованных известняков Кочумдекского ореола были взяты их стратиграфические эквиваленты без видимых признаков рекристаллизации — известняки из основания нижнекочумдекской подсвиты на р. Столбовая. Образцами сравнения для кочумдекских мраморов с редкими силикат-карбонатами Са выступили высокотемпературные скарны месторождения Фука (Fuka), Япония [Satish-Kumar et al., 2011], откуда были проанализированы блоки лилового спуррита и серого тиллеита, а также кальцита из поздних прожилков и гнезд. Коллекция образцов этого месторождения предоставлена профессором И.В. Пековым (МГУ, г. Москва).

Основной массив изотопных данных получен к.г.-м.н. О.П. Изох и к.х.н. А.Н. Пыряевым в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск). Измерения были выполнены на масс-спектрометре MAT 253 Thermo FinniganTM (Германия) с интерфейсом пробоподготовки Gas Bench II (Thermo FinniganTM (Германия)), термостатом для разложения пород при температуре 70 °С и автосамплером. Все измерения проводились согласно официальной методике [GasBench..., 2004]. Определение изотопного состава С и О проводили в углекислом газе, выделяемом при разложении карбонат-содержащего материала под действием заранее приготовленной и дегазированной безводной ортофосфорной кислоты. Разложение карбонатов проводилось из навесок в 50—100 мкг в течение 2—24 ч в закрытых борсиликатных виалах (LabcoTM, Великобритания) после продувки гелием марки 6.0 до полного удаления следов двуокиси углерода. Необходимым условием для проведения измерений было завершение реакции разложения карбонатных фаз. Выделяемый газ доставлялся в масс-спектрометр с помощью опции GasBench II. Измерения и обработка данных проводились в программном комплексе ISODAT 3.0. Измерения выполнялись относительно международных стандартов МАГАТЭ: NBS-18 и NBS-19 (<https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx>). Погрешность измерения изотопного состава углерода и кислорода стандартов не превышала 0.1 и 0.2 ‰ (2 σ) соответственно. Все результаты представлены относительно V-PDB для углерода и относительно V-SMOW для кислорода. Измерения выполняли, как минимум, дважды для проверки сходимости результатов. В случае большого разброса значений (более 0.2 ‰ по углероду и более 0.3 ‰ по кислороду) проводились дополнительные измерения для набора статистики и отбраковки значений, вызванных случайными отклонениями.

Расчетное определение изотопных характеристик углерода и кислорода кислоторастворимой карбонатной составляющей валовых проб мраморов (табл. 1) было выполнено на основании изотопного

Таблица 1. Изотопный состав С и О карбонатной составляющей кочумдекских мраморов и монофракций кальцита из них

Образец	Анализируемый материал	Доля в пробе, мас. %		$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$, ‰
		Cal	Spu		
Волластонитовые мраморы, зона 4					
PK-11-1	Cal	87	0	– 1.1	+ 23.2
»	»	100	0	– 1.1	+ 23.6
PK-11-1A	»	71	0	– 1.0	+ 23.3
PK-12-1	»	81	0	– 1.2	+ 21.8
»	»	100	0	– 1.2	+ 22.4
PK-12-1A	»	82	0	– 1.3	+ 22.2
PT-90	»	65	0	– 1.3	+ 23.3
PT-86	»	62	0	– 1.4	+ 22.6
»	»	100	0	– 1.4	+ 22.8
PT-110	»	63	0	– 1.5	+ 23.1
»	»	100	0	– 1.7	+ 22.9
Среднее для кальцита ($n = 11$)				– 1.3	+ 22.8
SD				0.2	0.5
Минимум				– 1.7	+ 21.8
Максимум				– 1.0	+ 23.6
Спуррит-монтчеллитовые мраморы, зона 3					
PT-91	Cal + Spu (вал)	46	31	– 1.5	+ 23.6
PT-92	»	61	22	– 1.0	+ 23.6
PT-94	Cal + Spu (вал) ³	49	27	– 1.4	+ 24.0
PT-97	»	60	21	– 1.2	+ 24.2
PT-92	Cal	100	0	– 1.5	+ 23.6
PT-94	»	100	0	– 1.4	+ 23.8
PT-97	»	100	0	– 1.2	+ 24.1
Среднее для кальцита ($n = 3$)				– 1.4	+ 23.8
SD				0.2	0.3
Минимум				– 1.5	+ 23.6
Максимум				– 1.2	+ 24.1
Спуррит-мервинитовые мраморы, зона 2					
PT-93 ¹	Cal + Spu (вал) ³	32	39	– 1.8	+ 24.3
»	»	32	39	– 2.0	+ 23.3
PT-102 ¹	»	23	47	– 1.2	+ 23.3
»	»	23	47	– 1.2	+ 23.6
PT-106	Cal + Spu (вал)	54	20	– 1.3	+ 23.6
PT-107	»	73	18	– 2.0	+ 23.5
PT-109	Cal + Spu (вал) ³	58	21	– 1.9	+ 24.4
»	»	58	21	– 1.6	+ 23.7
PT-93	Cal ²	100	0	– 1.7	+ 23.5
»	Cal	100	0	– 1.9	+ 22.4
PT-102	Cal ²	100	0	– 1.0	+ 22.1
»	Cal	100	0	– 1.1	+ 22.4
PT-103	Cal ²	100	0	– 1.5	+ 24.1
PT-106	Cal	100	0	– 1.1	+ 23.1
PT-107	»	100	0	– 1.8	+ 23.0
PT-109	Cal ²	100	0	– 1.7	+ 24.2
»	Cal	100	0	– 1.5	+ 23.5
Среднее для кальцита ($n = 9$)				– 1.5	+ 23.1
SD				0.4	0.7
Минимум				– 1.9	+ 22.1
Максимум				– 1.0	+ 24.2

Примечание. Доля кальцита и спуррита в пробе приведены по данным количественного рентгенофазового анализа (мас. %). Здесь и далее: n — число проб, по которым произведено усреднение; SD — стандартное отклонение. Сокращения названия минералов см. в разделе «Материалы и методы».

¹Состав преимущественно силикатных прослоев.

²Определения выполнены в Центральной научной лаборатории Университета Тасмании (г. Хобарт, Австралия), прочие определения — в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

³Расчетные величины.

состава углерода и кислорода (CO_3)-групп спуррита и кальцита, измеренного для соответствующих монофракций, и известного соотношения между кальцитом и спурритом в породе.

Процентное содержание этих минералов в породе было определено посредством количественного рентгенофазового анализа.

Дублирующие определения изотопного состава С и О кальцита и спуррита были выполнены в Центральной научной лаборатории Университета Тасмании. Монофракции разлагали в ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) при температуре 70 °С в течение 2 ч. Образовавшийся газ CO_2 очищали и измеряли на масс-спектрометре MultiFlow - Isoprime100. Точность измерений составила 0.1 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и 0.2 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ (1 σ). Использованные стандарты: NBS19, NBS18, ANU-M1 и ANU-PRM2. Результаты измерений представлены относительно V-PDB ($\delta^{13}\text{C}$) и V-SMOW ($\delta^{18}\text{O}$).

Валовой состав газов, захваченных минералами в процессе роста, был определен методом беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с ударным разрушением образца на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific (USA) DSQ II MS/Focus GC по методике [Tomilenko et al., 2015; Sokol et al., 2017; Бульбак и др., 2020]. Было проанализировано четыре пары кальцита и спуррита из кочумдекских мраморов (PT-93, -94, -97, -102), кальцит из известняка (PK-3-3), плагиоклаз и клинопироксен из габброидов (PK-17-2) кочумдекского траппа, а также спуррит и тиллеит из скарнов Фуки. Микрофрагменты минерала (объемом до 0.06 см³) помещались пинцетом в устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой. Минерал прогревался при $T = 140\text{--}160$ °С в течение 133 мин в токе гелия. Разделение газовой смеси производилось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND. Она вводилась через термостатируемый (270 °С) кран (Valco, USA) в аналитическую колонку, скорость потока He составляла 1.7 мл/мин, температура ГХ-МС соединительной линии — 300 °С. Колонка выдерживалась 2 мин при $T = 70$ °С, затем нагревалась со скоростью 25 °С/мин до температуры 150 °С, а далее до 290 °С со скоростью 5 °С/мин и удерживалась при этой температуре 100 мин. Старт анализа газовой смеси был синхронизирован с моментом разрушения образца. Масс-спектры по полному ионному току получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Интерпретация данных выполнена с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.73. Относительные концентрации компонентов были определены методом нормировки; за 100 % была принята сумма площадей всех зарегистрированных пиков. Поскольку площади пиков пропорциональны количеству зарегистрированных частиц (ионов), относительные концентрации в первом приближении можно рассматривать как молярные доли компонентов в газовой смеси. Площади пиков были определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с использованием Qual Browser 1.4 SR1 из пакета программ Xcalibur.

В статье использованы сокращения названий минералов по [Warr, 2021]: Ab — альбит, Ak — акерманит, An — анортит, Bdi — бредигит, Cal — кальцит, CSHs — гидросиликаты кальция, Di — диопсид, Djr — джерфшерит, Dol — доломит, En — энстатит, Fs — ферросилит, Gh — геленит, Ki — килхоанит, Mll — мелилит, Mtc — монтчеллит, Mw — мервинит, Ort — ортоклаз, Per — периклаз, Po — пирротин, Prv — перовскит, Rnk — ранкинит, Rsv — расвумит, Spr — спуррит, Tly — тиллеит, Wo — волластонит.

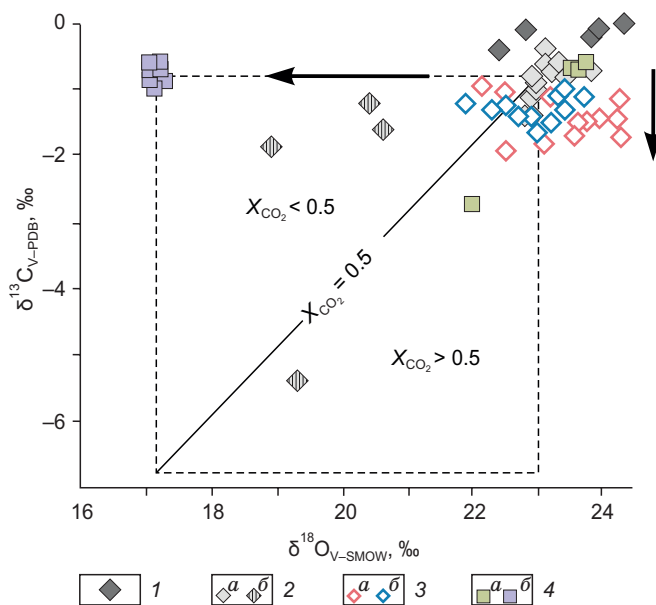
РЕЗУЛЬТАТЫ

Изотопный состав С и О в кальците и карбонат-силикатах из пород Кочумдекского ореола.

В координатах $\delta^{18}\text{O}$ — $\delta^{13}\text{C}$ составы мраморизованных мергелистых известняков нижнекочумдекской подсвиты (протолита мраморов) образуют компактный кластер. Амплитуда колебаний $\delta^{13}\text{C}$ в этих породах не превышает 1 ‰ и не выходит за пределы «нормально-морского» интервала значений $\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 2$ ‰ [Campbell, 2006; Покровский и др., 2018]. Средняя величина $\delta^{13}\text{C} = -0.8 \pm 0.3$ ‰ (рис. 2; см. доп. материалы, https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_table%20S2.pdf, табл. S2). Их стратиграфический эквивалент из основания силурийского разреза на р. Столбовая характеризуется средней величиной $\delta^{13}\text{C} = -0.2$ ‰. Интервалы значений $\delta^{18}\text{O}$ для мраморизованных известняков р. Кочумдек и мергелистых известняков р. Столбовая фактически совпадают (от + 22.7 до + 23.7 ‰ и от + 22.3 до + 23.8 ‰ соответственно). Малочисленность изученной выборки неизмененных известняков заставила нас привлечь информацию об одновозрастных осадках смежных территорий. Из них изотопными методами оказались охарактеризованы только нижнесилурийские глинистые известняки мойероканской свиты из разреза на р. Мойеро [Покровский и др., 2018]. Их величины $\delta^{13}\text{C}$ (от -0.2 до 0.0 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (от + 23.7 до + 24.2 ‰) близки к значениям, присущим известнякам р. Столбовая (см. рис. 2). Поле изотопных характеристик кальцитов из волластонитовых мраморов смещено относительно составов протолита в область более низких величин $\delta^{13}\text{C}$ (среднее — 1.3 ± 0.2 ‰), тогда как средние величины $\delta^{18}\text{O}$ ($+ 22.8 \pm 0.5$ ‰) в них фактически совпадают. Интервалы $\delta^{13}\text{C}$, характеризующие кальциты из спурритовых (от -1.9 до -1.0 ‰; среднее -1.4 ± 0.3 ‰) и волластонитовых мраморов перекрываются целиком, а интервалы $\delta^{18}\text{O}$ частично

Рис. 2. Изотопный состав О и С в кальците и (CO₃)-группах мейонита из пород Кочумдекского контактового ореола в проекции на диаграмму [Baumgartner, Valley, 2001].

Изотопный состав мергелистых известняков из основания силурийского разреза на р. Мойеро, по данным [Покровский и др., 2018]. 1 — мергелистые известняки из основания силурийского разреза (реки Столбовая и Мойеро); 2 — мергелистые известняки мраморизованные (а) и с рекристаллизованными метapelитовыми прослоями (б) из Кочумдекского ореола; 3 — кальцит из спурритовых (а) и волластонитовых (б) мраморов; 4 — мраморы с гранатом (а) и мейонит из скаполитовых жил (б).



(см. табл. 1; рис. 2). Единичные пробы кальцита из спурритовых парагенезисов обладают более тяжелым изотопным составом кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ до $+24.2$ ‰), что смещает среднюю величину $\delta^{18}\text{O}$ до $+23.3 \pm 0.7$ ‰. В сравнении с кальцитом (CO₃)-группы спуррита отчетливо обогащены ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}$ от $+25.1$ до $+27.4$ ‰). В мервинитовых парагенезисах также просматривается тенденция к их обеднению ^{13}C , тогда как в монтichelлитовых парагенезисах величины $\delta^{13}\text{C}$ кальцита и спуррита совпадают ($\Delta\delta^{13}\text{C} = +0.1$ ‰) (табл. 2). Как следствие, поле изотопных характеристик валовых проб наиболее высокотемпературных мраморов, содержащих около 20 мас. % спуррита, смещено по оси $\delta^{18}\text{O}$ вплоть до $+24.4$ ‰ (см. доп. материалы, https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_p.%20S4.pdf, рис. S4).

Типичный для контактовых ореолов тренд обеднения (CO₃)-содержащих минералов изотопом ^{18}O на Кочумдеке удалось выявить только при сопоставлении изотопных характеристик кальцита из мраморов/известняков и (CO₃)-групп жильного скаполита ($\Delta\delta^{18}\text{O} \approx +6$ ‰). Мейонит (Ca₄Al₆Si₆O₂₄(CO₃)) характеризуется значениями $\delta^{18}\text{O}$ в диапазоне от $+17.0$ до $+17.3$ ‰ (см. рис. 2; доп. материалы, https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_table%20S3.pdf, табл. S3). Промежуточную позицию на этом тренде занимают единичные пробы кальцита из рекристаллизованных прослоев в мраморизованных известняках ($\delta^{18}\text{O}$ от $+18.9$ до $+20.6$ ‰). Изотопные составы углерода жильного скаполита и кальцита известняков при этом остаются близкими (см. рис. 2; табл. 2; доп. материалы, табл. S3). Только единичные пробы кальцита из зон рекристаллизации и из «скарна» обладают более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (от -5.3 до -1.9 ‰).

Изотопный состав С и О в парах спуррит—кальцит. Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ в кальците из мервинитовых мраморов составило -1.5 ‰ (от -1.9 до -1.0 ‰). Углерод спуррита в этих ассоциациях легче ($\delta^{13}\text{C}_{\text{сп.}} = -2.2$ ‰; от -3.5 до -1.4 ‰). Различия $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{спу-кал}}$ в индивидуальных парах спуррит—кальцит варьирует от -1.8 до -0.2 ‰ (среднее -0.7 ‰) (см. табл. 2; рис. 3). Среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ в кальците из этих же пород составило $+23.0$ ‰ (разброс от $+22.1$ до $+24.2$ ‰). Кислород, входящий в состав (CO₃)-групп спуррита, существенно тяжелее: среднее значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{спу}} = +26.4$ ‰; разброс от $+25.1$ до $+27.4$ ‰. Величина $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{спу-кал}}$ в индивидуальных парах варьирует от $+2.0$ до $+4.2$ ‰ (среднее $+3.4$ ‰).

В мраморах зоны 3 с обильными Spu-Mtc симплектитамиды средний изотопный состав углерода кальцита и спуррита ранней генерации не отличается; различия $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{спу-кал}}$ в парах спуррит—кальцит также не значимы ($\leq +0.1$ ‰) (см. табл. 2; рис. 3). При этом эффект утяжеления изотопного состава кислорода (CO₃)-групп спуррита-I сохраняется: среднее значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{спу}} = +25.6$ ‰ в сравнении с кальцитом (среднее значение $\delta^{18}\text{O} = +23.9$ ‰). Различия величин $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{спу-кал}}$ в индивидуальных парах не превышает $+2.1$ ‰ (среднее $+1.7$ ‰).

Значения $\delta^{13}\text{C}$ тиллеита и кальцита из мраморов Кочумдека близки ($\delta^{13}\text{C} = -1.6$ и -1.9 ‰ соответственно). Эффект обогащения (CO₃)-групп карбонат-силиката Са изотопом ^{18}O в сравнении с кальцитом ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Тл-кал}} = +1.2$ ‰) в данном случае также отмечен (см. табл. 2). Однако его природа неясна, он, в частности, может оказаться результатом изотопного сдвига при кислотном разложении. Нам удалось проанализировать лишь одну пробу тиллеита, что недостаточно для надежных выводов. Литературные данные об этом минерале нам неизвестны.

Соотношения Н₂О и СО₂ во флюидной фазе: результаты ГХ-МС анализа. Методом ГХ-МС с ударным разрушением образца из кальцита мраморизованных известняков нижнекочумдекской подсети (РК-3-3) была извлечена газовая фаза с достаточно высокой долей $X_{\text{CO}_2} = 0.3$.

Таблица 2. Изотопный состав С и О (CO₃)-групп в сосуществующих парах спуррит—кальцит и тиллеит—кальцит из мраморов Кочумдекского контактового ореола

Образец	Минерал	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}, \text{‰}$	$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Spu—Cal/Tly—Cal}}, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}, \text{‰}$	$\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Spu—Cal/Tly—Cal}}, \text{‰}$
Волластонитовые мраморы, зона 4					
PT-88	Кальцит	– 1.9	+ 0.3	+ 21.5	+ 1.2
	Тиллеит	– 1.6		+ 22.7	
Спуррит-монтichelлитовые мраморы, зона 3					
PT-92	Кальцит	– 1.5	+ 0.1	+ 23.6	+ 2.1
	Спуррит	– 1.4		+ 25.7	
PT-94	Кальцит	– 1.4	+ 0.1	+ 23.8	+ 1.9
	Спуррит	– 1.3		+ 25.7	
PT-97	Кальцит	– 1.2	0.0	+ 24.1	+ 1.5
	Спуррит	– 1.2		+ 25.6	
Среднее для кальцита ($n = 3$)		– 1.4	+ 0.1	+ 23.9	+ 1.7
SD		0.2		0.3	
Минимум		– 1.5		+ 23.6	
Максимум		– 1.2		+ 24.1	
Среднее для спуррита ($n = 3$)		– 1.3		+ 25.6	
SD		0.1		0.1	
Минимум		– 1.4		+ 25.6	
Максимум		– 1.2		+ 25.7	
Спуррит-мервинитовые мраморы, зона 2					
PT-93	Кальцит ¹	– 1.7	– 0.5	+ 23.5	+ 3.9
	Спуррит ¹	– 2.3		+ 27.4	
	Кальцит	– 1.9	– 0.2	+ 22.4	+ 4.2
	Спуррит	– 2.1		+ 26.6	
PT-102	Кальцит ¹	– 1.0	– 0.8	+ 22.1	+ 4.0
	Спуррит ¹	– 1.8		+ 26.1	
	Кальцит	– 1.1	– 0.3	+ 22.4	+ 3.8
	Спуррит	– 1.4		+ 26.2	
PT-106	Кальцит	– 1.1	– 0.6	+ 23.1	+ 2.0
	Спуррит	– 1.7		+ 25.1	
PT-109	Кальцит ¹	– 1.7	– 1.8	+ 24.2	+ 2.7
	Спуррит ¹	– 3.5		+ 26.9	
	Кальцит	– 1.5	– 0.9	+ 23.5	+ 3.0
	Спуррит	– 2.4		+ 26.5	
Среднее для кальцита ($n = 7$)		– 1.5	– 0.7	+ 23.0	+ 3.4
SD		0.4		0.8	
Минимум		– 1.9		+ 22.1	
Максимум		– 1.0		+ 24.2	
Среднее для спуррита ($n = 7$)		– 2.2		+ 26.4	
SD		0.7		0.7	
Минимум		– 3.5		+ 25.1	
Максимум		– 1.4		+ 27.4	

¹Определения выполнены в Центральной научной лаборатории Университета Тасмании (г. Хобарт, Австралия), прочие определения – в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

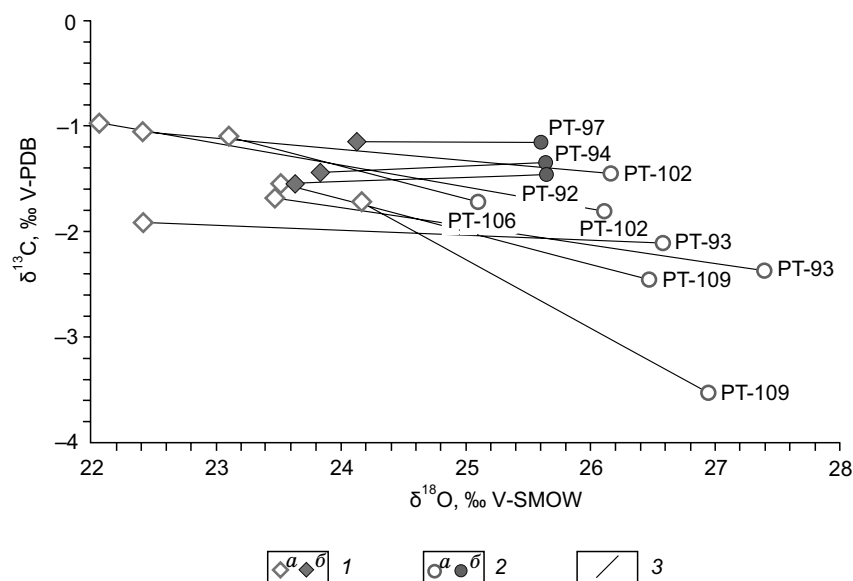


Рис. 3. Изотопный состав О и С (CO₃)-групп в сосуществующих парах спуррит—кальцит из мраморов Кочумдекского контактового ореола.

Аналитические данные приведены в табл. 2. 1 — кальцит из Spu-Mw (а) и Spu-Mtc (б) мраморов; 2 — спуррит из Spu-Mw (а) и Spu-Mtc (б) мраморов; 3 — сосуществующие пары спуррит—кальцит.

Газ, законсервированный в кальцитах мервинитового парагенезиса (PT-93, -94 и -102), оказался наиболее богат CO₂ ($X_{\text{CO}_2} = 0.4—0.6$). В кальците из мрамора (PT-97) с ретроградным монтichelлитом доминирует вода ($X_{\text{CO}_2} = 0.1$). В составе газов, извлеченных из спуррита, преобладает вода (X_{CO_2} до 0.01). Вероятнее всего, она не является первичной. Спуррит, обладающий высокой гидравлической активностью, в контакте с влагой достаточно легко преобразуется в гидросиликаты Са (см. доп. материалы, рис. S1, D-F), которые быстро разлагаются с выделением воды именно в том температурном интервале (150—300 °C), где и осуществляется ГХ-МС анализ. В дальнейших построениях учитывались только составы газов, захваченных кальцитом.

В минералах из кочумдекских мраморов был обнаружен широкий спектр сложных органических соединений, среди которых преобладают кислородсодержащие: спирты, кетоны, эфиры, альдегиды, карбоновые кислоты, фураны. В ряде проб суммарное содержание соединений отдельных гомологических серий превышает таковое азота. Это заставляет рассматривать в качестве их главных источников почвенные газы и сложную конденсированную органику. Данное обстоятельство ограничило возможности прямого количественного сопоставления полученных результатов и, в частности, не позволило оперировать величинами относительных %. При построении петрогенетической решетки (см. рис. 1) были использованы мольные отношения между H₂O и CO₂. Анализ монофракций плагиоклаза и клинопироксена из габбро, слагающего кровлю кочумдекского траппа (PK-17-2), выявил преимущественно водный состав законсервированной в них флюидной фазы (H₂O = 84—85 отн. %; CO₂ = 4—8 отн. %; $X_{\text{CO}_2} = 0.04—0.08$), в которой также были диагностированы серосодержащие соединения с преобладанием SO₂ (3—9 отн. %) и молекулярный азот (≈ 4 отн. %).

Спуррит и тиллеит из скарнов Фуки содержат практически чистый водный флюид (H₂O = 96—98 отн. %, CO₂ = 0.1—0.5 отн. %) с заметным вкладом соединений серы и азота (SO₂ = 1—3 отн. %, NH₃ ≈ 0.1 отн. %) и следовыми количествами кислородсодержащих органических соединений. Для тиллеита величина X_{CO_2} составила 0.05; для спуррита — 0.14.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности фракционирования изотопов С и О в метакarbonатных породах в варианте контактового метаморфизма, близкого к изохимическому. Понимание того, в какой степени в природных процессах изотопный состав углерода и кислорода контролируется фазовыми превращениями (минералообразующими реакциями), принципиально важно для верной интерпретации истории развития контактовых ореолов, распознавания источников флюидов, оценки масштабов и направлений распространения флюидопотоков [Baumgartner, Valley, 2001]. По образному выражению З. Шарпа [Sharp,

2017, Chapter 12, p. 12-1], в процессах метаморфизма, где фазовыми превращениями главным образом управляет смена термодинамических параметров, «геохимия стабильных изотопов лишь пассивно следует за более энергичными минеральными реакциями». В своей работе мы проанализировали результаты петрологических исследований высокотемпературных метакарбонатных пород Кочумдекского ореола (в частности, модальную минералогию) и данные, характеризующие изотопный состав С и О исходных и новообразованных (CO₃)-содержащих фаз.

Оценка полноты протекания реакций метаморфогенной декарбонатизации осадков была выполнена на базе количественного минерального состава главных групп пород: протолита (мраморизованных мергелистых известняков), волластонитовых и спурритовых мраморов. Два основных парагенезиса кочумдекских мраморов значимо различаются по набору и количеству (CO₃)-содержащих минералов (см. доп. материалы, табл. S1). Волластонитовые мраморы, возникшие при $T \geq 725$ °С, в качестве главных продуктов декарбонатизации содержат волластонит ($X_{\text{ср.}} = 13$ мас. %) и мелилит ($X_{\text{ср.}} = 12$ мас. %). В этих мраморах кальцит обычно является единственным карбонатом, а тиллеит (< 4 мас. %) присутствует лишь в единичных образцах. Количество кальцита в волластонитовых парагенезисах снижается до 67 мас. % (от исходных 75 мас. %), что эквивалентно потере в форме CO₂ примерно 0.1 ресурса углерода мраморизованных известняков. Такой потере CO₂ отвечает смещение значения $\delta^{13}\text{C}$ кальцита $\Delta\delta^{13}\text{C} = -0.5$ ‰ (средняя величина, табл. 1; см. доп. материалы, табл. S2).

Для оценки изотопного состава суммы всех порций углекислоты, покинувшей систему в процессе метаморфизма известняков до уровня волластонитовых мраморов, было использовано уравнение материального баланса изотопов углерода:

$$1.0 \times \delta^{13}\text{C}(\text{CaCO}_{3(\text{I})}) \rightarrow 0.9 \times \delta^{13}\text{C}(\text{CaCO}_{3(\text{II})}) + 0.1 \times \delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2),$$

где CaCO_{3(I)} — исходный кальцит известняков; CaCO_{3(II)} — кальцит волластонитовых мраморов; CO₂ — суммарный высвобождаемый газообразный диоксид углерода. Изотопный состав углерода, покинувший систему в форме CO₂, был рассчитан путем подстановки в уравнение известных значений $\delta^{13}\text{C}$, характеризующих кальцит до и после частичной декарбонатизации исходного осадка, и составил $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +3.7$ ‰. Для волластонитовых мраморов разница в изотопном составе углерода между газообразной углекислотой и оставшимся в системе кальцитом ($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$) составила +5.0 ‰. Согласно теоретической кривой фракционирования углерода в системе CaCO₃—CO₂, при температуре 700 °С значение $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3} \approx +3.3$ ‰, а экспериментально определенные величины $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$ варьируют от +1.8 до +4.8 ‰ [Chacko et al., 1991]. С учетом погрешности определения изотопного состава углерода и использования в расчетах средних величин, полученное нами значение сопоставимо как с теоретическим, так и с экспериментальными результатами [Chacko et al., 1991], характеризующими изотопные сдвиги в системе CaCO₃—CO₂, вызванные декарбонатизацией.

В мраморах зон 2 и 3 наряду с кальцитом ($X_{\text{ср.}} = 54\text{--}55$ мас. %) присутствует еще одна карбонат-содержащая фаза — спуррит ($X_{\text{ср.}} = 22\text{--}25$ мас. %). Образование этих пород происходило при температуре выше 875 °С и сопровождалось потерей ≈ 0.2 исходного ресурса углерода в ходе реакций декарбонатизации и синтеза силикатов Са и Са-Мг (см. доп. материалы, табл. S1). Смещение величины $\delta^{13}\text{C}$ кальцита спурритовых мраморов относительно такового в мраморизованных известняках составило $\Delta\delta^{13}\text{C} = -0.6$ и -0.7 ‰. Отсутствие экспериментальных данных о фракционировании углерода между кальцитом, спурритом и CO₂ не позволяет в данном случае составить полное уравнение материального баланса изотопов углерода и вынуждает использовать ряд допущений. Согласно полученным нами данным, в наиболее высокотемпературном мервинитовом парагенезисе фракционирование углерода между спурритом и кальцитом составляет -0.8 ‰ (средняя величина). Для минералов монтицеллитового парагенезиса этот эффект не был выявлен ($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Spu-Cal}} \leq +0.1$ ‰). Малая величина $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Spu-Cal}}$, содержание спуррита в мраморах (≈ 0.5 от количества кальцита) и соотношение элементарного углерода в этих фазах ($2.7:12 = 0.225$) позволяют в первом приближении записать уравнение материального баланса изотопов углерода для спурритовых мраморов в варианте, составленном для волластонитового парагенезиса:

$$1.0 \times \delta^{13}\text{C}(\text{CaCO}_{3(\text{I})}) \rightarrow 0.8 \times \delta^{13}\text{C}(\text{CaCO}_{3(\text{II})}) + 0.2 \times \delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2).$$

Здесь CaCO_{3(I)} и CaCO_{3(II)} — кальцит протолита и мраморов соответственно; CO₂ — суммарный высвобождаемый газообразный диоксид углерода. Для этой системы расчетные значения составили: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +2.0$ ‰ и $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3} = +3.5$ ‰. Согласно [Chacko et al., 1991], при 900 °С теоретическое значение величины $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$ составляет +2.4 ‰, а экспериментальные варьируют от +2.2 до +4.2 ‰. Таким образом, значение $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$, характеризующее спуррит-мервинитовые мраморы, близко к оценкам [Chacko et al., 1991], полученным для реакции высокотемпературной декарбонатизации CaCO₃.

Средние величины $\delta^{18}\text{O}$ в кальцитах из мраморизованных известняков ($+23.0 \pm 0.3\text{‰}$), волластонитовых ($+22.8 \pm 0.5\text{‰}$) и спуррит-мервинитовых мраморов ($+23.1 \pm 0.7\text{‰}$) фактически совпадают. Несколько большее среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ ($+23.8 \pm 0.3\text{‰}$) было определено для кальцитов из спуррит-мантичеллитовых мраморов. В этом случае прямое сопоставление данных об изменении изотопного состава кислорода карбонатсодержащих фаз в полиминеральных метаморфических породах с результатами, полученными для модельной системы $\text{CaCO}_3\text{—CO}_2$ [Chacko et al., 1991], представляется нам некорректным. В мраморах наряду с кальцитом и спурритом присутствуют обильные и разнообразные силикаты, изотопный состав кислорода которых остается неизвестным. Эти минералы также способны были участвовать в изотопном обмене кислорода с карбонатами.

Различия в изотопных эффектах, выявленных для кислорода и углерода в реакциях высокотемпературной декарбонатизации, мы склонны объяснять с позиций [Baumgartner, Valley, 2001; Sharp, 2017]. Поскольку кислород является макрокомпонентом большинства горных пород, его доминирующим резервуаром в метаморфических реакциях всегда остается твердая фаза (порода), а потери этого элемента в процессах дегидратации и декарбонатизации незначительны. Полная дегидратация слоистых силикатов сопровождается потерей $< 10\%$ кислорода (максимальное смещение $\delta^{18}\text{O}$ породы в этом случае не превышает 1‰) [Baumgartner, Valley, 2001]. В предельном варианте реакции между стехиометричными (1:1) количествами CaCO_3 и SiO_2 с образованием волластонита (CaSiO_3) и потерей 40% кислорода в составе CO_2 значение $\delta^{18}\text{O}$, характеризующее вал породы, изменяется только на несколько промилле [Baumgartner, Valley, 2001; Sharp, 2017]. В реальных геологических системах даже при экстремально высоких температурах (до 900 °C), реакции метаморфогенной декарбонатизации зачастую не идут до конца, а соответствующее смещение величины $\Delta\delta^{18}\text{O}$ не превышает 1‰ [Matthews, Kolodny, 1978; Baumgartner, Valley, 2001]. Именно такая картина и была нами задокументирована в породах и минералах Кочумдекского контактового ореола.

Углерод, в отличие от кислорода, относится к числу второстепенных элементов даже в карбонатных породах (чистый известняк или мрамор содержат только 12 мас. \% элементарного углерода, что эквивалентно 47 мас. \% CO_2) и к числу примесных элементов в силикатных породах (обычно $< 1\text{ мас. \% C}$). В реакции метаморфической декарбонатизации фракционирование изотопов углерода между CaCO_3 и CO_2 максимально при умеренных температурах. Согласно [Chacko et al., 1991], максимум значения коэффициента фракционирования изотопов углерода между CaCO_3 и CO_2 ($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{—CaCO}_3} \approx +3.6\text{‰}$) зафиксирован для $T \approx 500\text{ °C}$; с ростом температуры величина $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{—CaCO}_3}$ снижается. Следовательно, сами по себе реакции высокотемпературной декарбонатизации не способны обеспечить резкие смещения величины $\delta^{13}\text{C}$, обычные для пород контактовых ореолов.

Такие смещения требуют либо высоких отношений флюид/порода в зоне реакции (иными словами, участия агента метасоматоза), либо присутствия богатых углеродом флюидов, контрастных по изотопному составу углерода преобразуемой толщ. Первый сценарий в природе обычен, тогда как последний крайне редок. До сих пор его реальность была убедительно обоснована только для пирогенных мраморов формации Хатрурим, где и кальцит и спуррит отличает аномально легкий изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от -20.0 до -14.5‰) (рис. 4). Его источником был углекислый газ — продукт полного сгорания углеводородов [Kolodny, Gross, 1974; Matthews, Kolodny, 1978].

В малоглубинных ореолах ($P < 1000\text{ бар}$) газообразные продукты реакций прогрессивной декарбонатизации протолита способны внести существенный вклад в состав флюида при соблюдении, как минимум, двух условий. Первое — внедрение в карбонатные толщи достаточно сухих базитовых магм, кристаллизация которых не сопровождается отделением значительного количества водного флюида. Второе — сохранение сплошности вмещающих осадков и отсутствие в метаморфических породах трещин и системы связанных пор. Соблюдение последнего условия резко ограничивает отток метаморфогенного флюида, что делает преобразуемые осадки квазизакрытой системой.

Слабодифференцированные долериты и габбро кузьмовского комплекса в целом отличает низкая флюидонасыщенность [Алексеев и др., 2010; Egorova, Latupov, 2013]. Крайне ограниченное развитие в Кочумдекском ореоле скарнов, отсутствие метасоматитов и гидротермальных изменений высокотемпературных пород (как магматических, так и метаморфических) прямо указывает на то, что магма Кочумдекского траппа обладала низкой флюидонасыщенностью. При этом, согласно данным ГХ-МС анализа, в составе флюида, отделившегося при ее кристаллизации, преобладала вода ($\text{H}_2\text{O} = 84\text{—}85\text{ отн. \%}$; $\text{CO}_2 = 4\text{—}8\text{ отн. \%}$; $X_{\text{CO}_2} = 0.04\text{—}0.08$).

Диаграмма [Baumgartner, Valley, 2001] позволяет, используя изотопные характеристики ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$) карбонатов, реконструировать генеральные особенности состава метаморфогенного флюида ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) (см. рис. 2). Абсолютное большинство точек, характеризующих изотопный состав О и С кальцита из мраморов и известняков Кочумдека, ложатся на короткий тренд снижения величины $\delta^{13}\text{C}$ с ростом температуры метаморфизма. Согласно [Baumgartner, Valley, 2001], такой тренд возникает при установлении высокотемпературных изотопных равновесий между карбонатами и флюидом, где доля CO_2 пре-

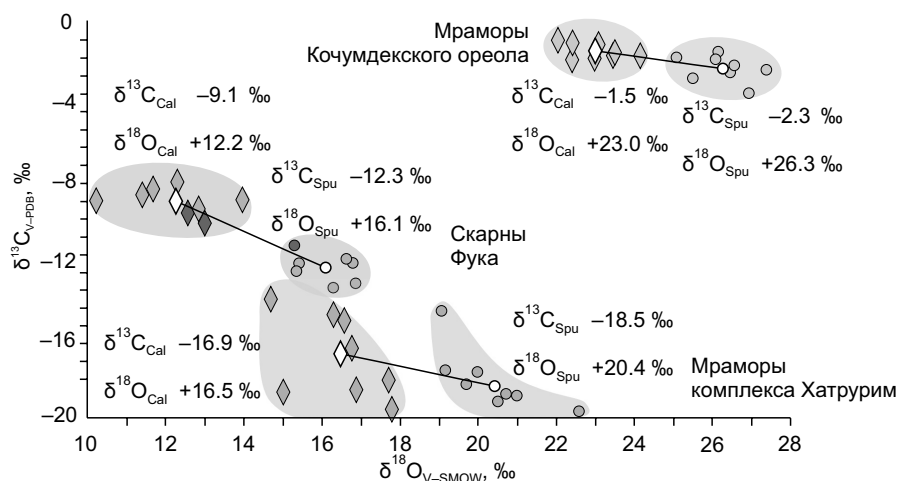


Рис. 4. Изотопный состав О и С для сосуществующих фаз, содержащих (CO₃)-группы (кальцит и спуррит), из мраморов Кочумдекского контактового ореола в сравнении с литературными данными для спурритовых скарнов месторождения Фука (Япония) [Satish-Kumar et al., 2011] (см. табл. 3) и для мраморов формации Хатрурим [Kolodny, Gross, 1974; Matthews, Kolodny, 1978].

Знаки с белой заливкой — средние значения изотопного состава кислорода и углерода для кальцита (Cal) и спуррита (Spu).

вышла 50 % ($X_{\text{CO}_2} > 0.5$). Для спуррит-мервинитовых мраморов Кочумдека этот вывод подтверждают результаты прямого ГХ-МС определения состава флюидной фазы, извлеченной из кальцита ($X_{\text{CO}_2} = 0.4\text{—}0.6$). Полученные данные позволяют заключить, что при пиковых параметрах метаморфизма осадков Кочумдекского ореола решающий вклад в состав флюида вносили газообразные продукты реакций декарбонизации. Согласно [Jamtveit et al., 1997; Jamtveit, Yardley, 1997; Baumgartner, Valley, 2001], ряд других критериев, а именно: постоянство изотопного состава С и О карбонатсодержащих фаз мраморов, систематические изменения величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в минералах из разных метаморфических зон и/или в парах углеродсодержащих фаз, также указывают на отсутствие значительного инфильтрационного потока из остывающего интрузива в карбонатные породы экзоконтакта. Все эти условия выполняются для метаморфогенных минералов Кочумдекского ореола (см. табл. 1, 2; доп. материалы, табл. S2; рис. 2, 3; доп. материалы, S4).

Для ореолов, осложненных скарнами и гидротермалитами, реконструированы иные однотипные тренды: их характеризует сначала снижение значения $\delta^{18}\text{O}$ при $\delta^{13}\text{C} \approx \text{const}$, а затем совместное снижение обеих величин [Valley, 1986; Jamtveit et al., 1992; Buick, Cartwright, 2000; Baumgartner, Valley, 2001; Satish-Kumar et al., 2011; Skora et al., 2011; Sharp, 2017; Hoefs, 2018]. Такая форма трендов обусловлена инфильтрацией больших объемов преимущественно водного ($X_{\text{CO}_2} \ll X_{\text{H}_2\text{O}}$) магматогенного (реже прогретого метеогенного) флюида в известняки/мраморы, которые до определенного рубежа сохраняют способность буферировать изотопную систему углерода и препятствуют смещению величины $\delta^{13}\text{C}$. В Кочумдекском ореоле на этот тренд ложатся только единичные точки изотопного состава С и О (CO₃)-групп жильных скаполитов и кальцита из рекристаллизованных известняков. Точки изотопных составов С и О кальцитов из большинства образцов, условно отнесенных к разряду скарнов (на основании присутствия в нихgrossуляра) попадают на границу полей мраморизованных известняков и мраморов (см. рис. 2; доп. материалы, табл. S3). Следовательно, вклад метасоматического агента в их образование также был минимальным (если был вообще) и превалирующим оставался буферирующий эффект преобразуемой толщи мергелистых известняков. Изотопные характеристики свидетельствуют в пользу метаморфической, а не метасоматической природы этих пород, чему не противоречат петрологические данные об верхнем пределе устойчивости grossуляровых гранатов [Grapes, 2011].

По нашему мнению, уникальный режим практически «чистого» термометаморфизма уровня спуррит-мервинитовой фации в Кочумдекском контактовом ореоле обусловило сочетание таких факторов, как низкая флюидонасыщенность расплава и осадков; малая проницаемость осадков и мраморов; отсутствие хрупких деформаций при продвижении магматического клина вследствие амортизации пород свода [Сокол и др., 2022]. Остановимся несколько более подробно на характеристиках проницаемости. Из-за высоких скоростей реакционных взаимодействий между твердыми фазами и флюидом в силикатно-карбонатном матриксе, равновесия в карбонатных породах при параметрах спуррит-мервинитового метаморфизма устанавливаются максимум за сотни часов [Перцев, 1977; Heinrich et al., 2004]. В итоге

практически непроницаемый «экран» из монолитных мраморов должен был сформироваться на контакте с траппом за пренебрежимо малое по геологическим меркам время. В течение всего периода становления контактового ореола (первые годы) [Сокол и др., 2019] остывающий силл и вышележащая осадочная толща были фактически разделены флюидоупором — горизонтом мраморов (мощностью до 3.0 м) с минимальной закрытой пористостью и проницаемостью. По экспериментальным данным [Шмонов и др., 2002], при прогреве известняка до температуры выше 500 °С порода, преобразованная в мрамор, становится фактически непроницаемой ($k < 10^{-23}$ м²).

Изотопное фракционирование С и О между кальцитом и карбонат-силикатами Са. На сегодня процесс изотопного фракционирования С и О между кальцитом и карбонат-силикатами Са не изучен экспериментально, а его механизм не расшифрован. В литературе удалось обнаружить лишь два объекта, для которых ранее было выполнено определение изотопного состава О и С (СО₃)-групп сосуществующих кальцита и карбонат-силикатов Са — это высокотемпературные скарны Фуки (спуррит и скаполит) [Satish-Kumar et al., 2011] и пирогенные породы формации Хатрурим (спуррит) [Kolodny, Gross, 1974; Matthews, Kolodny, 1978]. Для образцов из скарнов Фуки нами были выполнены дополнительные измерения (табл. 3). Величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, характеризующие спуррит и кальцит, попали в диапазон, ранее определенный [Satish-Kumar et al., 2011]. Авторы последней работы пришли к выводу об установлении изотопного равновесия между спурритом и кальцитом в скарнах и заключили, что обнаруженные изотопные эффекты (резко облегченный изотопный состав углерода и более тяжелый состав кислорода (СО₃)-групп спуррита в сравнении с кальцитом) (см. рис. 4) не согласуются с простой моделью декарбонатизации. Они предполагали влияние на изотопные системы О и С карбонат-силикатов сторонних флюидов, а также обмен изотопов кислорода между силикатным и карбонатным структурными модулями полианионных минералов [Satish-Kumar et al., 2011].

Малое число работ, посвященных карбонат-силикатам, легко объяснимо, поскольку все они (за исключением скаполита — мейонита) в природе редки и, как правило, образуют микрозернистые агрегаты с кальцитом, что крайне затрудняет изотопный анализ индивидуальных фаз. Крупная зернистость кочумдекских мраморов предоставила нам уникальный шанс пополнить базу таких изотопных определений. Охарактеризованные объекты относятся к различным генетическим типам, однако все они сформировались в условиях низких давлений и высоких температур. Для спурритовых мраморов формации Хатрурим наиболее вероятная температура образования составляет 720—800 °С при $P_{\text{общ}} < 25$ бар [Gross, 1977; Matthews, Kolodny, 1978]. Для скарнов Фуки температурные интервалы образования различных парагенезисов, рассчитанные с помощью программы «THERMOCALC» для $P_{\text{общ}} = 1$ кбар, достаточно широки [Satish-Kumar et al., 2004]. Однако определенные нами величины X_{CO_2} (0.05 — для тиллеита и 0.14 — для спуррита) позволяют их сузить: $T = 780\text{—}830$ °С для тиллеитовых парагенезисов и 900—950 °С для спурритовых. Температуры образования кочумдекских мраморов в целом соответствуют обозначенным диапазонам. Близость температур формирования сопоставляемых объектов в сочетании с низкими коэффициентами фракционирования С и О при таких параметрах [Chacko et al., 1991] оставляет мало шансов на то, чтобы использовать изотопные характеристики сосуществующих

Таблица 3. Изотопный состав С и О (СО₃)-групп кальцита и спуррита из мраморов месторождения Фука, Япония (по литературным и авторским данным)

Анализируемый материал	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}, \%$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}, \%$	Анализируемый материал	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}, \%$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}, \%$
Кальцит ¹	– 10.2	+ 13.0	Спуррит ¹	– 11.2	+ 15.3
»	– 9.7	+ 12.6	Спуррит	– 12.5	+ 15.4
Кальцит	– 8.4	+ 11.7	»	– 12.1	+ 15.4
»	– 9.0	+ 10.2	»	– 13.1	+ 16.9
»	– 8.7	+ 11.4	»	– 13.4	+ 16.3
»	– 9.5	+ 12.8	»	– 11.9	+ 16.6
»	– 8.1	+ 12.3	»	– 12.1	+ 16.8
»	– 9.0	+ 14.0			
Среднее	– 9.1	+ 12.2	Среднее	– 12.3	+ 16.1
SD	0.7	1.1	SD	0.7	0.7
Минимум	– 10.2	+ 10.2	Минимум	– 13.4	+ 15.3
Максимум	– 8.1	+ 14.0	Максимум	– 11.2	+ 16.9

¹ Определения выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, прочие определения — по данным [Satish-Kumar et al., 2011].

кальцита и карбонат-силикатов Са в качестве изотопных геотермометров, как это предполагали сделать [Satish-Kumar et al., 2011].

В мервинитовых ассоциациях Кочумдека, мраморах Хатрурима и скарнах Фуки обнаружены сходные тенденции фракционирования углерода — спуррит богаче ^{12}C , чем сосуществующий с ним кальцит (см. табл. 2, 3; рис. 4). Аналогичный эффект [Satish-Kumar et al., 2011] отмечали также и для мейонитового скаполита в ассоциации с кальцитом и связали его с декарбонатизацией и удалением из системы значительного количества изотопно-тяжелого CO_2 . Однако в спуррит-монтичеллитовых мраморах и скаполитовых жилах Кочумдека этот эффект обнаружен не был, что можно объяснить высокой буферной емкостью преобразуемой карбонатной толщи в отношении углерода.

Для всех сопоставляемых объектов просматривается единая направленность фракционирования изотопов кислорода между спурритом и кальцитом — (CO_3) -группы спуррита обогащены тяжелым кислородом (см. табл. 2, 3; рис. 4). Средняя величина $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Spu-Cal}} = +3.9\text{‰}$ для пары спуррит-кальцит из скарнов Фуки сопоставима с таковой, определенной для спуррит-мервинитовых мраморов Кочумдека ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Spu-Cal}} = +3.3\text{‰}$). Для мраморов формации Хатрурим средняя величина $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{Spu-Cal}}$ составляет $+3.9\text{‰}$. Самым легким изотопным составом кислорода (CO_3) -групп обладает скарновый спуррит ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ср.}} = +16.1\text{‰}$) (см. рис. 4), что отражает участие потоков сторонних инфильтрирующих флюидов в образовании крупных тел метасоматитов на месторождении Фука [Satish-Kumar et al., 2004, 2011]. Для (CO_3) -групп спуррита из пирогенных мраморов величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{ср.}}$ выше и составляет $+20.4\text{‰}$. Этот факт [Matthews, Kolodny, 1978] объясняют участием атмосферного кислорода (с $\delta^{18}\text{O} = +23.0\text{‰}$) в реакциях высокотемпературного окисления/горения органической компоненты осадков с образованием CO_2 . Это предположение подтверждает и резко облегченный состав углерода ($\delta^{18}\text{C} = -18.5\text{‰}$) в спуррите из мраморов Хатрурим. Самым тяжелым изотопным составом кислорода обладают (CO_3) -группы спуррита из мраморов Кочумдека ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ср.}} = +26.3\text{‰}$), имеющих метаосадочную природу.

Обнаруженную закономерность мы попытались рассмотреть с позиций структурной обусловленности фракционирования изотопов. Поскольку химическая связь с участием тяжелых изотопов более сильная и характеризуется меньшей длиной [Hansen, 2015], сумма валентных усилий, приходящихся на атомы в соответствующих структурах, должна превышать их формальные валентности. Однако средние значения сумм валентных усилий, рассчитанных для структур спуррита, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$ ($\text{Ca}^{2+} — 2.01$, $\text{Si}^{4+} — 3.95$, $\text{C}^{4+} — 3.96$, $\text{O}^{2-} — 1.99$) и тиллеита, $\text{Ca}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{CO}_3)_2$ ($\text{Ca}^{2+} — 2.04$, $\text{Si}^{4+} — 3.99$, $\text{C}^{4+} — 4.02$, $\text{O}^{2-} — 2.01$), оказались близки к формальной валентности атомов или даже ниже. Таким образом, особенности структур карбонат-силикатов Са, вероятнее всего, не были решающими при сепарации изотопов О и С в процессе синхронного роста этих минералов. На данном этапе мы вынуждены ограничиться констатацией обнаруженного факта обогащения кислорода (CO_3) -групп карбонат-силикатов Са изотопом ^{18}O в сравнении с кальцитом. Объяснение ему еще предстоит найти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Малые различия между величинами $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ кальцитов из кочумдекских мергелистых известняков и возникших по ним мраморов и модальная минералогия сопоставляемых пород согласованно указывают на невысокую степень метаморфогенной декарбонатизации (10—20 %) карбонат-мергелистых осадков нижнекочумдекской подсвиты в процессах контактового метаморфизма спуррит-мервинитового уровня.

Для углерода величины $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$ близки к значениям, теоретически рассчитанным для равновесных условий протекания реакции декарбонатизации в системе $\text{CaCO}_3-\text{CO}_2$ при температурах $\approx 700\text{ °C}$ и $\approx 900\text{ °C}$ [Chacko et al., 1991].

В противоположность отчетливой минералогической зональности пород ореола по мере продвижения вглубь преобразуемых осадков от контакта с магматическим телом не было обнаружено отчетливых фронтов изменения изотопных характеристик CaCO_3 . Малый диапазон различий между величинами $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, выявленный при сопоставлении известняков и мраморов Кочумдекского ореола, доказывает отсутствие сколько-нибудь значимого воздействия на породы ореола потоков сторонних флюидов магматогенной или метеогенной природы.

Соотношение между величинами $\delta^{13}\text{C}$ фаз протолита, метаморфических и жильных образований отражает высокую буферную емкость преобразуемой карбонатной толщи как главного депо углерода. В отношении кислорода ее буферирующий эффект исчезал (или ослабевал) в локальных проницаемых участках с высоким отношением водный флюид/порода.

Для пар спуррит—кальцит, возникших в различных высокотемпературных и низкобарических минералообразующих системах (контактные мраморы Кочумдека (Восточная Сибирь), пирогенные мраморы формации Хатрурим (Израиль) и скарны Фука (Япония)) выявлена единая направленность фракционирования изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и близкие по величинам изотопные эффекты.

Прямые ГХ-МС определения состава газов, законсервированных в кальците из мервинитовых парагенезисов кочумдекских мраморов, выявили высокую долю в них углекислоты ($X_{\text{CO}_2} = 0.4\text{—}0.6$).

Авторы выражают свою искреннюю благодарность академику В.В. Ревердатто, инициировавшему исследование Кочумдекского ореола, а также к.г.-м.н. В.Ю. Колобову за предоставленную коллекцию образцов. Авторы благодарят д.г.-м.н. В.Н. Реутского, и к.г.-м.н. О.П. Изох (ИГМ СО РАН) за консультации по вопросам изотопной геохимии, к.г.-м.н. С.Н. Кох (ИГМ СО РАН) за консультационную помощь. Авторы глубоко признательны анонимным рецензентам за выполненный ими детальный анализ рукописи, замечания и предложения. Их опыт, квалификация и рекомендации были нам исключительно полезны.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№122041400176-0 и №122041400171-5) при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-05-00216.

Дополнительные материалы:

https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_p.%20S1.pdf

https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_p.%20S2.pdf

https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_p.%20S3.pdf

https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_p.%20S4.pdf

https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_table%20S1.pdf

https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_table%20S2.pdf

https://sibran.ru/journals/Suppl_Sokol_table%20S3.pdf

ЛИТЕРАТУРА

Азимов П.Я. Особенности роста кристаллов в сплошных средах (метаморфических и метасоматических породах) // Федоровская сессия (Санкт-Петербург, 28—30 мая 2006 г.). Тезисы докладов. СПб, 2006, с. 53—57.

Алексеев В.Д., Аляев В.А., Бармин В.А., Белолипецкая Л.И., Божко В.В., Варганов А.С., Егоров В.Н., Егоров А.С., Кажая О.Д., Качевский Л.К., Москалев В.А., Певзнер В.С., Радюкевич Н.М., Румянцев Н.Н., Суслова С.В., Шор Г.М. Государственная геологическая карта Российской Федерации м-ба 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Ангара-Енисейская. Лист Р-46—Северо-Енисейский. Объяснительная записка. СПб, Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2010, 470 с.

Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Сазонов А.М., Шапаренко Е.О., Рябуха М.А., Хоменко М.О., Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский край, Россия) по данным беспиризовой газовой хромато-масс-спектрометрии // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (11), с. 1535—1560, doi: 10.15372/GiG2020145.

Газеев В.М., Гурбанова О.А., Задов Е.А., Гурбанов А.Г., Лексин А.Б. Минералогия скарнированных известковых ксенолитов вулкана Шади-хох (Кельский вулканический район Большого Кавказа) // Вестник Владикавказского научного центра, 2012, № 2, с. 23—33.

Десятникова А.С., Сокол Э.В., Кох С.Н., Хворов П.В. Монтчеллит-спурритовые симплектиты: свидетельства регрессивного этапа развития контактового ореола на р. Кочумдек, бассейн р. Подкаменная Тунгуска // ЗРМО, 2021, т. 150, № 3, с. 79—97, doi: 10.31857/S0869605521030035.

Дубинина Е.О., Баскина В.А., Авдеев А.С. Природа рудообразующих растворов Дальнегорского месторождения: изотопные и геохимические параметры измененных вмещающих пород // Геология рудных месторождений, 2011, т. 53, № 1, с. 65—82.

Илюхин В.В., Кузнецов В.Л. Гидросиликаты Са: синтез монокристаллов и кристаллохимия. М., Наука, 1979, 184 с.

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

Покровский Б.Г., Служеникин С.Ф., Кривошук Н.А. Условия взаимодействия норильских трапповых интрузий с вмещающими породами по изотопным (О, Н, С) данным // Петрология, 2005, т. 13, № 1, с. 56—80.

Покровский Б.Г., Зайцев А.В., Дронов А.В., Буякайте М.И., Тимохин А.В., Петров О.Л. Геохимия изотопов С, О, S, Sr и хемотратиграфия отложений ордовика в разрезе р. Мойеро, север Сибирской платформы // Литология и полезные ископаемые, 2018, № 4, с. 310—336, doi: 10.7868/S0024497X18040031.

Порядин В.С., Струнин Б.М., Турчин А.В., Комаров В.В., Файнер Ю.Б. Государственная геологическая карта СССР м-ба 1: 200 000. Серия Туруханская. Лист Р-46—XIV. Объяснительная записка. Красноярское территориальное геологическое управление, 1977, 82 с.

- Расцветаева Р.К.** Триклинный афвиллит и другие островные гидросиликаты кальция // *Природа*, 2022, № 1, с. 29—38.
- Ревердатто В.В.** Проявления высокотемпературного контактового метаморфизма известняков в бассейне р. Подкаменной Тунгуски // *Докл. АН СССР*, 1964а, т. 155, № 1, с. 104—107.
- Ревердатто В.В.** Метаморфизм в контактах Анакитского траппового массива на р. Нижней Тунгуске // *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии*, 1964б, т. 2, вып. 30, с. 97—168.
- Ревердатто В.В.** Фации контактового метаморфизма. М., Недра, 1970, 271 с.
- Савельева В.Б., Ушаповская З.Ф., Нартова Н.В.** О килхоанитовой породе из Приольхонья (Западное Прибайкалье) // *ЗРМО*, 1992, т. 121, № 3, с. 111—117.
- Сибелев О.С.** Декомпрессионные симплектиты в апоэклогитах гридинской зоны меланжа (Беломорский подвижный пояс) // *Геология и полезные ископаемые Карелии*, 2010, т. 13, с. 66—72.
- Сокол Э.В., Полянский О.П., Семенов А.Н., Ревердатто В.В., Кох С.Н., Девятиyarova А.С., Колотов В.Ю., Хворов П.В., Бабичев А.В.** Контактный метаморфизм на р. Кочумдек (бассейн р. Подкаменная Тунгуска, Восточная Сибирь): свидетельства режима течения расплава // *Геология и геофизика*, 2019, т. 60 (4), с. 456—471, doi: 10.15372/GiG2019088.
- Сокол Э.В., Козьменко О.А., Девятиyarova А.С., Кох С.Н., Полянский О.П., Филиппова К.А.** Изохимический метаморфизм в Кочумдекском контактовом ореоле (Восточная Сибирь): геохимические свидетельства и геологическая обусловленность // *Геология и геофизика*, 2022, т. 63 (6), с. 801—829, doi: 10.15372/GiG2021153.
- Тесаков Ю.И.** Опыт выделения лито-, био-, эко-, хроностратиграфических и биогеоценотических подразделений (на примере силура Восточной Сибири) // *Новости палеонтологии и стратиграфии*. Вып. 13. Приложение к журналу «Геология и геофизика», 2009, т. 50, с. 13—128.
- Тесаков Ю.И.** О валидности силурийских свит, выделенных на северо-западе Сибирской платформы по материалам промысловой геофизики // *Новости палеонтологии и стратиграфии*. Вып. 19. Приложение к журналу «Геология и геофизика», 2014, т. 55, с. 5—37.
- Тесаков Ю.И.** Силурийский бассейн Восточной Сибири. Т. 4. История бассейна (на биогеоценотической основе). Новосибирск, ИНГТ СО РАН, 2015, 415 с.
- Тесаков Ю.И., Предтеченский Н.Н., Бергер А.Я., Хромых В.Г., Базарова Л.С., Боголепова О.К., Волкова К.Н., Игнатович М.М., Курушин Н.И., Латыпов Ю.Я., Лопушинская Т.В., Машкова Т.В., Шешегова Л.И., Губанов А.П., Елкин Е.А., Заславская Н.М., Зинченко Вл.Н., Ковалевская Е.О., Кулик Г.Д., Москаленко Т.А., Обут А.М., Певзнер В.С., Сенников Н.В., Стукалина Г.А.** Опорный разрез реки Мойеро силура Сибирской платформы. Новосибирск, Наука, 1985, 175 с.
- Туровцев Д.М.** Контактный метаморфизм норильских интрузий. М., Научный мир, 2002, 319 с.
- Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жариков А.В.** Флюидная проницаемость пород земной коры. М., Научный мир, 2002, 216 с.
- Baumgartner L.P., Valley J.W.** Stable isotope transport and contact metamorphic fluid flow // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2001, v. 43 (1), p. 415—467, doi: 10.2138/gsrmg.43.1.415.
- Buick I.S., Cartwright I.** Stable isotope constraints on the mechanism of fluid flow during contact metamorphism around the Marulan Batholith, NSW, Australia // *J. Geochem. Explor.*, 2000, v. 69—70, p. 291—295, doi: 10.1016/S0375-6742(00)00027-3.
- Campbell K.A.** Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2006, v. 232, p. 362—407, doi: 10.1016/j.palaeo.2005.06.018.
- Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N., Goldsmith J.R.** Oxygen and carbon isotope fractionations between CO₂ and calcite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55 (10), p. 2867—2882, doi: 10.1016/0016-7037(91)90452-B.
- Egorova V., Latypov R.** Mafic-ultramafic sills: New insights from M- and S-shaped mineral and whole-rock compositional profiles // *J. Petrol.*, 2013, v. 54 (10), p. 2155—2191, doi: 10.1093/petrology/egt045.
- GasBench II** Operating manual. Published by Product Marketing, Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany. Copyright©. Thermo Electron Corporation, 2004, 223 p.
- Golovin A.V., Goryainov S.V., Kokh S.N., Sharygin I.S., Rashchenko S.V., Kokh K.A., Sokol E.V., Devyatiyarova A.S.** The application of Raman spectroscopy to djerfisherite identification // *Raman Spectrosc.*, 2017, v. 48 (11), p. 1574—1582, doi: 10.1002/jrs.5210.
- Grapes R.** *Pyrometamorphism*, 2nd ed. Berlin, Springer, 2011, 365 p.
- Gross Sh.** The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel. *Geol. Surv. Isr. Bull.*, 1977, v. 70, 80 p.
- Hansen P.E.** Isotope effects on chemical shifts in the study of intramolecular hydrogen bonds // *Molecules*, 2015, v. 20, p. 2405—2424, doi: 10.3390/molecules20022405.

Heinrich W., Churakov S.S., Gottschalk M. Mineral-fluid equilibria in the system CaO–MgO–SiO₂–H₂O–CO₂–NaCl and the record of reactive fluid flow in contact metamorphic aureoles // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2004, v. 148, p. 131–149, doi: 10.1007/s00410-004-0598-7.

Hoefs J. Stable isotope geochemistry, 8th ed. Berlin, Springer, 2018, 437 p.

Jamtveit B., Grorud H.F., Bucher-Nurminen K. Contact metamorphism of layered carbonate-shale sequences in the Oslo Rift. II: Migration of isotopic and reaction fronts around cooling plutons // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 114 (1), p. 131–148, doi: 10.1016/0012-821X(92)90156-P.

Jamtveit B., Yardley B.W. Fluid flow and transport in rocks: an overview // *Fluid Flow and Transport in Rocks: Mechanisms and Effects*. London, 1997, Ch. 1, p. 1–14, doi: 10.1007/978-94-009-1533-6_1.

Jamtveit B., Dahlgren S., Austrheim H. High-grade contact metamorphism of calcareous rocks from the Oslo Rift, Southern Norway // *Am. Mineral.*, 1997, v. 82, p. 1241–1254, doi: 10.2138/am-1997-11-1219.

Kerrick D.M. Contact metamorphism. *Ser. Rev. Mineral.* Washington, D.C., Mineral. Soc. Am., 1991, 847 p.

Kolodny Y., Gross S. Thermal metamorphism by combustion of organic matter: isotopic and petrologic evidence // *J. Geol.*, 1974, v. 82 (4), p. 489–506.

Lazic B., Armbruster T., Savelyeva V.B., Zadov A.E., Pertsev N.N., Dzierzanowski P. Galuskinite, Ca₇(SiO₄)₃(CO₃), a new skarn mineral from the Birkhin gabbro massif, Eastern Siberia, Russia // *Mineral. Mag.*, 2011, v. 75 (5), p. 2631–2648, doi: 10.1180/minmag.2011.075.5.2631.

Matthews A., Kolodny Y. Oxygen isotope fractionation in decarbonation metamorphism: the Mottled Zone event // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1978, v. 39, p. 179–192, doi: 10.1016/0012-821X(78)90154-1.

Obata M. Kelyphite and symplectite: textural and mineralogical diversities and universality, and a new dynamic view of their structural formation // *New Frontiers in Tectonic Research - General Problems, Sedimentary Basins and Island Arcs*. InTech, 2011, p. 93–122.

Pekov I.V., Chukanov N.V., Britvin S.N., Kabalov Y.K., Göttlicher J., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Krivovichev S.V., Schüller W., Ternes B. The sulfite anion in ettringite-group minerals: a new mineral species hielscherite, Ca₃Si(OH)₆(SO₄)(SO₃)·11H₂O, and the thaumasite–hielscherite solid-solution series // *Mineral. Mag.*, 2012, v. 76 (5), p. 1133–1152, doi: 10.1180/minmag.2012.076.5.06.

Reference products for environment and trade, <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/StableIsotopes.aspx> Не открывается (accessed: 15.02.2022).

Satish-Kumar M., Yoshida Y., Kusachi I. The role of aqueous silica concentration in controlling the mineralogy during high temperature contact metamorphism: A case study from Fuka contact aureole, Okayama, Japan // *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 2004, v. 99, p. 328–338, doi: 10.2465/jmps.99.328.

Satish-Kumar M., Yoshida Y., Wada H. Carbon and oxygen isotope measurement of carbonate molecule in spurrite [Ca₅Si₂O₈(CO₃)] // *Geosci. Rep.* Shizuoka Univ., 2011, v. 38, p. 27–32, doi: 10.51053/shizuoka.38.0_27.

Sharp Z. Principles of stable isotope geochemistry, 2nd ed., 2017, 385 p.

Skora S., Baumgartner L.P., Vennemann T.W. Modelling changes in stable isotope compositions of minerals during net transfer reactions in a contact aureole: Wollastonite growth at the northern Hunter Mountain Batholith (Death Valley National Park, USA) // *Chem. Geol.*, 2011, v. 289 (3–4), p. 197–209, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.07.023.

Sokol A.G., Palyanov Yu.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanova G.A. Carbon and nitrogen speciation in nitrogen-rich C–O–H–N fluids at 5.5–7.8 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2017, v. 460, p. 234–243, doi: 10.1016/j.epsl.2016.11.050.

Sokol E.V., Deviatiiarova A.S., Kokh S.N., Reutsky V.N., Abersteiner A., Philippova K.A., Artemyev D.A. Sulfide minerals as potential tracers of isochemical processes in contact metamorphism: case study of the Kochumdek aureole, East Siberia // *Minerals*, 2021, v. 11 (1), p. 17, doi: 10.3390/min11010017.

Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C // *High Temp.-High Pressures*, 2015, v. 44 (6), p. 451–465.

Valley J.W. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // *Rev. Mineral. Geochem.*, 1986, v. 16, p. 445–489, doi: 10.1515/9781501508936-018.

Valley J.W. Stable isotope thermometry at high temperatures // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2001, v. 43, p. 365–413, doi: 10.2138/gsrng.43.1.365.

Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineral. Mag.*, 2021, v. 85 (3), p. 291–320, doi: 10.1180/mgm.2021.43.