

*К. И. Лохов, Э. М. Прасолов, Е. Ю. Акимова, Д. К. Лохов, С. А. Бушмин*

## **ИЗОТОПНО И ЭЛЕМЕНТНО ФРАКЦИОНИРОВАННЫЕ He, Ne И Ar ВО ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ МИНЕРАЛОВ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ С АНОМАЛЬНЫМ ИЗОТОПНО ЛЕГКИМ КИСЛОРОДОМ: ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ В ЭНДОГЕННОМ ФЛЮИДЕ ПО МЕХАНИЗМУ ТЕРМОДИФУЗИИ С КАСКАДИРОВАНИЕМ\***

Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Изучены изотопы гелия и аргона во флюидных включениях минералов корундсодержащих пород с аномальным изотопно легким кислородом Хитоострова (северная Карелия, Россия). Изотопный состав аргона показывает, что атмосферная компонента благородных газов отсутствует. Поэтому все ранее предложенные модели участия во флюиде поверхностных талых вод высокоширотных ледников являются несостоятельными. Установлено закономерное уменьшение величин отношений He/Ar и Ne/Ar от вмещающих пород к центру тела с корундовыми породами. Это указывает на то, что существовал поперечный термический градиент. Установлено, что изотопный состав гелия существенно отличен во вмещающих породах и в корундсодержащих, при этом наблюдается тренд корреляции обогащения легкими изотопами как гелия, так и кислорода. Это позволило впервые предложить и обосновать эндогенный механизм фракционирования изотопов кислорода и других химических элементов по механизму термической диффузии. Геологически обосновано существование эффекта каскадирования разделительных ячеек, что обуславливает существенные изотопные эффекты. Эффект каскадирования достигается за счет «флюидного насоса», в роли которого выступают амфиболизирующиеся габброиды на контакте с корундовыми породами. Предполагается, что данный механизм не является специфическим для случая корундсодержащих метасоматитов, которые являются частным случаем проявления такого сценария в процессах с участием эндогенных флюидных потоков в термоградиентных условиях. Библиогр. 33 назв. Ил. 10. Табл. 1.

*Ключевые слова:* корундовые метасоматиты, аномальный изотопно легкий кислород, изотопы гелия и аргона, термическая диффузия, термодиффузионный механизм разделения изотопов с каскадированием, природный флюидный насос.

*K. I. Lokhov, E. M. Prasolov, E. Yu. Akimova, D. K. Lokhov, S. A. Bushmin*

## **ISOTOPIC AND ELEMENTAL FRACTIONATED He, Ne AND Ar IN THE FLUID INCLUSIONS OF MINERALS FROM METAMORPHIC ROCKS OF THE NORTHERN KARELIA WITH ANOMALOUS ISOTOPIC LIGHT OXYGEN: ISOTOPIC FRACTIONATION IN ENDOGENOUS FLUID BY THERMODIFFUSION WITH CASCADING**

St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, 7/9, Universitetskayskaya nab., St. Petersburg, 199037, Russian Federation

The isotopes of helium and argon were studied in fluid inclusions of minerals from corundum rocks with anomalous light oxygen isotope composition (Khitostrov, Northern Karelia, Russia). Isotopic composition of argon shows that the atmospheric component of noble gases is missing. Therefore, all previously proposed models of participation in the fluid of the surface melt waters of the high latitude glaciers are incorrect. It was established a regular decrease of the values of the ratios He/Ar and Ne/Ar from the host rocks to the center of the body with corundum rocks. This indicates that there was a transverse thermal gradient. It is established that the isotopic composition of helium is significantly different in the host rocks and in corundum ones, in addition, there is a trend of correlation of enrichment by light isotopes for helium and oxygen. This allowed us to propose and substantiate an endogenous mechanism of fractionation of isotopes of oxygen and other chemical elements by the

\*Работа поддержана грантом СПбГУ 3.37.86.2011.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

mechanism of thermal diffusion. Geologically was justified existence of the cascading effect of the separation thermodiffusion cells, which lead to significant isotopic effects. Cascading is realized due to the “fluid pump”, in which role are acting amphibolizing gabbro in the contact with corundum metasomatites. It is assumed that the mechanism is not specific for the case corundum metasomatic rocks, which are a special case of manifestation of such a scenario in processes involving endogenous fluid flows in thermogradient conditions.

*Keywords:* corundum rocks, anomalous isotopic light oxygen, isotopes of helium and argon, thermal diffusion, thermodiffusion separation of isotopes with cascade, natural fluid pump.

## Введение

Корундсодержащие метасоматические породы Северной Карелии известны в пределах Беломорского подвижного пояса (БПП) и приурочены к глиноземистым гнейсам чупинской толщи (чупинскому тектоническому покрову) [1], где развиты в ряде локальных участков (Перусельга, г. Дядина, Хитоостров, Пулонга, Плотина, Варатское и др.). Эти проявления по простиранию не превышают первых сотен метров и связаны, предположительно, со сдвиговыми зонами. Метасоматические породы в них представлены плагиоклазитами (олигоклаз) с корундом, кианитом, гранатом, биотитом и ставролитом. Большинство исследователей считают, что эти породы образованы за счет выноса кремнезема из вмещающих глиноземистых гнейсов чупинской толщи. Подобные образования известны не только в пределах БПП, но и в некоторых других метаморфических комплексах России [2]. Однако только корундсодержащие метасоматиты БПП отличаются важной особенностью: в их минералах, как и в целом в породах, обнаружен ультралегкий изотопный состав кислорода, значение  $\delta^{18}\text{O}$  до  $-27\text{‰}$  [2–9]. Это обстоятельство делает их уникальными среди эндогенных образований. Такой изотопный состав кислорода выглядит аномальным на фоне значений  $\delta^{18}\text{O}$  для силикатных пород коры, большинство из которых лежит в интервале  $+6$  —  $+15\text{‰}$  и мантийных пород ( $+4$  —  $+5\text{‰}$ ) [10].

## Гипотезы, объясняющие феномен изотопно-легкого кислорода

Для объяснения наблюдаемого феномена были предложены различные гипотезы, и все они предполагают участие при образовании корундовых пород флюида со значительной долей талых ледниковых вод, имеющих экстремально изотопно-легкую метку по кислороду. Существующие гипотезы базируются на том факте, что единственным земным объектом, имеющим экстремально изотопно-легкий кислород ( $\delta^{18}\text{O} = -25$  —  $-35\text{‰}$ ), являются приполярные и высокоширотные ледники, которые, в свою очередь, формируются за счет экстремально изотопно-легких атмосферных осадков, образовавшихся благодаря тому, что по мере движения облаков от экватора к высоким широтам происходит исчерпание водяного пара облаков тяжелым изотопом кислорода за счет фазового разделения пар–жидкость и удаления более изотопно-тяжелой жидкости в атмосферные осадки [10]. Эти гипотезы можно разделить на три группы:

1. Просачивание талых ледниковых вод с поверхности на глубину около 20 км в область эндогенного минералообразования [3–5].

2. Подледный вулканизм, предшествовавший образованию метасоматитов [2, 6–7].

3. Участие в образовании флюида ультралегкого протолита, образованного за счет взаимодействия талых вод с основными интрузиями до метаморфических преобразований пород [8, 9].

Для анализа названных гипотез необходимо обратиться к имеющимся геологическим, петрологическим и геохронологическим данным. Тела корундсодержащих метасоматических пород занимают по отношению к вмещающим высокоглиноземистым породам четкое секущее положение и, как правило, приурочены к контактам с основными породами — друзитами возраста около 2450 млн лет [4, 8, 9]. Линейные размеры тел корундсодержащих пород не превышают первых сотен метров, ореал распространения изотопной аномалии во вмещающие породы такой же. Изотопные аномалии в корундовых метасоматитах выявлены в пределах БПП на весьма локальных и удаленных друг от друга участках. Для пород чупинской толщи возраст протолита оценивается примерно в 2900 млн лет, а возраст регионального метаморфизма амфиболитовой фации — 1800–1900 млн лет (U-Pb по цирконам) [4, 5, 11], схожие оценки возраста метаморфизма получены K-Ar методом по слюдам и амфиболам [7, 12]. В пределах погрешности измерения возраст метаморфизма гнейсов чупинской толщи совпадает с возрастом корундсодержащих пород с аномально легким кислородом. Эти данные указывают на формирование рассматриваемых пород на регрессивном этапе свекофеннского метаморфизма при падении P-T параметров ниже пиковых: 750–770 °C, 5–6 кбар [3–5, 6–9]. Формирование корундсодержащих метасоматитов происходило вблизи флюидопроницаемых зон сдвиговых деформаций (ЗСД) [8] при температуре 720–760 °C (Zr-рутиловый термометр [5]), однако во вмещающих гнейсах температура была ниже — около 600 °C (Ti-Zr термометр по циркону [9]). Следовательно, в пределах флюидопроницаемой зоны с аномально легким изотопным составом кислорода существовал поперечный локальный градиент температуры порядка 100 °C/100 м. Градиенты температуры такого порядка были установлены при бурении Кольской сверхглубокой скважины на глубине 8–11 км [13]. Оценка P-T-параметров формирования корундсодержащих пород указывает на их образование в эндогенных условиях на глубине около 20 км.

Для реализации первой гипотезы необходимо допустить просачивание поверхностных талых ледниковых вод на глубину около 20 км без какого-либо взаимодействия с вмещающими породами. Такую гипотезу однозначно можно считать несостоятельной, поскольку известно, что подземные воды по кислороду систематически более изотопно-тяжелые по сравнению с метеорными водами на той же широте, так как при субповерхностных температурах происходит изотопный обмен по кислороду между подземной водой и силикатными минералами осадочных пород, причем на шкале времени — в сотни лет, а пространства — в сотни метров [10].

Реализация первой, а также второй гипотез предполагает, что район БПП в палеопротерозое находился в высокоширотной зоне, а это противоречит палеомагнитным данным [14], кроме того, в пределах чупинской толщи БПП палеопротерозойские вулканы неизвестны [1].

Подробная критика первых двух гипотез уже высказывалась авторами третьей гипотезы [8], предполагающей, что протолит рассматриваемых образований был образован в результате взаимодействия контактовых частей основных интрузий с талыми водами высокоширотных ледников в приповерхностных условиях. Так

как известные аномалии приурочены к основным интрузиям с возрастом около 2450 млн лет, то измененные породы с аномально легким изотопным составом кислорода были захоронены в осадочных породах палеопротерозойского рифта с возрастом около 2450 млн лет, из чего следует вывод о глобальном оледенении этого времени (эффект “snowball” или “slushball”). Согласно этой гипотезе, захороненные поверхностные талые воды были законсервированы в измененных участках основных пород в период с 2450 до 1900 млн лет назад, т. е. в течение примерно 500 млн лет, без какого-либо изотопного обмена с силикатными минералами осадочных пород (см. критику первой гипотезы). И только во время палеопротерозойского метаморфизма из этих гипотетических источников, имевших распространение в пределах всего БПП, были сформированы сфокусированные потоки флюидов, приведших к формированию весьма локальных изотопных аномалий в корундсодержащих породах. Авторы третьей гипотезы проанализировали возможность формирования обсуждаемых аномалий в эндогенных условиях по механизмам кинетических эффектов, релеевского истощения флюида, термической диффузии [9], однако пришли к выводу, что эти эффекты могли иметь лишь незначительный вклад. Они предполагают, что изотопная аномалия не связана с метаморфическими или метасоматическими процессами, а носит унаследованный характер, т. е. образована в результате взаимодействия талых поверхностных вод с основными интрузиями возраста в приповерхностных условиях. С нашей точки зрения, постулаты третьей гипотезы сомнительны, поскольку предполагают кратковременный вывод основных интрузий в близповерхностные условия, их низкотемпературное изменение и снова погружение на значительную глубину. Кроме того, локальные изотопные аномалии зон изменения интрузий (что выражается для основных пород в хлоритизации темноцветных минералов и развитии гидрослюд по плагиоклазам) если и существовали, то были бы уничтожены уже на проградной стадии свекофеннского метаморфизма амфиболитовой фации. При этом облегчение изотопного состава кислорода в региональном флюидном потоке было бы ничтожным.

### Методика изучения изотопов гелия и аргона

Выявить роль эндогенных и поверхностных талых вод, имевших связь с атмосферным резервуаром, возможно с помощью исследования геохимии изотопов благородных газов, в частности аргона и гелия, для которых изотопные отношения в поверхностных и эндогенных объектах различаются как минимум на порядок величины [15, 16].

Для установления присутствия поверхностной компоненты во флюиде мы изучили образцы корундсодержащих пород Хитоострова с аномальным изотопным составом кислорода, а также вмещающих пород с аномальными и обыкновенными значениями  $\delta^{18}\text{O}$ . Подробные геологические схемы Хитоострова опубликованы в [3–8], упрощенно геологическое строение участка показано в [8] (рис. 1). Корундсодержащие породы (метасоматиты) находятся в флюидопроницаемой ЗСД, откуда были отобраны два образца пород с «аномально» легким кислородом. Вблизи контакта с метасоматитами находится интрузивное тело феррогаббро (образец габбро с «нормальным» изотопным составом кислорода), с зоной амфиболитов по габбро, непосредственно на контакте, откуда отобран образец амфиболита с «ано-



Рис. 1. Схема строения участка Хитоостров по [8]

Условные обозначения: 1 — глиноземистые гнейсы чупинской толщи, 2 — интрузивное тело феррогаббро, 3 — зона амфиболзации феррогаббро, 4 — корундсодержащие метасоматиты. Пунктирными линиями показаны зоны разломов, стрелками — направление сдвиговых деформаций.

мально» легким кислородом. Два образца глиноземистых гнейсов с «нормальным» изотопным составом кислорода были отобраны в непосредственной близости от ЗСД и на удалении нескольких сотен метров. Описание образцов и предварительные результаты исследования опубликованы в [17] и указывают на отсутствие компоненты поверхностных вод.

Изучение летучих компонентов из флюидных включений (ФВ) дает информацию о газах, захваченных при минералообразовании, последующие термальные события не приводят к миграции газов во включения или из них при температуре менее 500–600 °С [18, 19], за исключением космогенного гелия, часть которого может мигрировать из нарушенных при спалляции участков минералов во включения [20]. Данные по К-Аг датированию слюд и амфиболов из пород Хитоострова показывают, что в пределах погрешности измерений их возраст совпадает с U-Pb возрастом по метаморфическим оболочкам цирконов, следовательно, после кристаллизации рассматриваемых пород произошел быстрый сброс температуры до значений ниже температур закрытия биотита и амфибола, т.е. менее 450 °С. Это обстоятельство показывает, что не было диффузионного сброса благородных газов из решетки минералов во включения со времени кристаллизации минералов, таким образом, изотопные соотношения гелия и аргона отражают параметры флюида при кристаллизации минералов пород.

Анализ изотопного состава аргона и гелия из газово-жидких микровключений, содержащихся в минералах пород, был произведен в ЦИИ ВСЕГЕИ по методике

вакуумного дробления для извлечения захваченных газов из флюидных включений и измерений на изотопном газовом статическом масс-спектрометре Micromass NG-5400 по методике [21]. После очистки выделенных газов от химически активных газов осуществлялось криогенное разделение фракций He+Ne и Ar+Kr+Xe на активированном угле при температуре жидкого азота. В выделенных фракциях были выполнены измерения изотопного отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , элементного  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  и изотопного отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  соответственно. Коррекция на масс-дискриминацию и оценка количества газов осуществлены на основании сравнения с атмосферным стандартом благородных газов. Интенсивности пиков ионных токов  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$  и  $^{40}\text{Ar}$  измерены с помощью коллектора Фарадея с погрешностью не более 10%. Изотопное отношение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  измерено при помощи коллектора Фарадея с погрешностью не более 1%, интенсивность ионного тока  $^3\text{He}$  определена при помощи детектора Дейли, погрешность измерения изотопного отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  не более 10%.

### Геохимия изотопов гелия и аргона

Результаты изотопных анализов приведены в таблице. В качестве значений изотопного состава кислорода приводятся величины, ранее определенные для этих пород и приведенные в [8].

#### Гелий и аргон в ФВ пород Хитоострова

Порода	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	$^4\text{He}$ , $10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$ , $10^{-6}$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}$ , $10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
Габбро	+5,7	1,54	0,09	440	0,41	3,90	8186
Амфиболит по габбро	-5,5	7,06	0,07	805	1,05	7,00	7718
Метасоматит	-7,3	0,72	0,26	131	0,12	6,20	4532
Метасоматит	-9,0	1,62	0,25	328	0,12	13,90	4895
Гнейс	+8,8	1,54	0,19	478	0,21	7,90	5832
Гнейс	+8,1	48,10	0,10	353	6,20	8,20	5247

Поскольку образцы, за исключением метасоматитов, были отобраны с поверхности, для изотопа  $^3\text{He}$  были сделаны оценки возможного вклада космогенной компоненты. С учетом темпа генерации космогенного гелия в усредненной силикатной породе [20] и времени экспозиции существующего ледникового рельефа Северной Карелии около 20 тыс. лет (а реально время экспозиции поверхности почти в два раза менее за счет экранирующего действия снежного покрова) максимально возможное количество космогенного  $^3\text{He} < 1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{г}$ . Таким образом, изменение отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  за счет возможного вклада космогенной компоненты составило менее 10%. Для образцов метасоматитов нет необходимости осуществлять коррекцию на космогенный гелий, поскольку они были отобраны из горной выработки, регулярно обновляемой добытчиками корунда.

Расчет относительного количества мантийного гелия в смеси: мантийный гелий ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ ) — атмосферный гелий ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ ) — коровый

гелий ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 2 \cdot 10^{-8}$ ), при введении поправки за атмосферный гелий по элементному отношению  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ , по методике [22] формально дает для метасоматитов порядка 2% мантийной компоненты, для остальных пород — менее 0,5%. Очевидно, что изотопное отношение  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  в метасоматитах повышено по сравнению с вмещающими породами. Повышение в породах величины изотопного отношения  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  возможно за счет нуклеогенного гелия: реакции ядер лития с тепловыми нейтронами, генерируемыми при распаде урана и тория:  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He}$ . В глиноземистых гнейсах наблюдается наибольшая концентрация  $\text{Li} = 50$  ppm, при минимальных  $\text{U} < 0,01$  ppm,  $\text{Th} < 1$  ppm, в метасоматитах, габбро и амфиболитах концентрация лития на три порядка меньше,  $\text{Li} < 0,05$  ppm, но больше концентрация урана и тория:  $\text{U} < 1$  ppm,  $\text{Th} < 15$  ppm [8]. Эти данные показывают, что за геологическое время если и был существенный вклад нуклеогенного  ${}^3\text{He}$ , то он должен лучшим образом проявиться в породах с наибольшей концентрацией лития, в то время как наибольшие величины отношений  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ , наоборот, наблюдаются в метасоматитах с очень низким содержанием лития. Следовательно, не могло быть существенного вклада нуклеогенного гелия, и вариации отношения  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  с ним не связаны. Геологическое положение рассматриваемых пород не позволяет сделать вывод об участии мантийной компоненты во флюиде проницаемой зоны, а если таковое и предположить, то, согласно рассмотренным выше гипотезам, необходимо допустить взаимодействие талых вод высокоширотных ледников с породами верхней мантии.

Для уточнения возможной модели смешения поверхностных талых вод и эндогенного флюида мы рассчитали ряд линий смешения (для аргона — рис. 2, для гелия — рис. 3). Для оценки концентрации благородных газов во флюиде поверхностного генезиса были взяты данные об их растворимости в воде [15, 16] (например, для  ${}^{36}\text{Ar}$   $2,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/мольН<sub>2</sub>О при 250 °С, случай дегазированной воды с наименьшей концентрацией аргона и гелия с атмосферной изотопной меткой). Получить усредненные оценки концентрации Ar и He в эндогенных флюидах сложнее. Мы исходили из того, что в эндогенных породах коры величина отношений  ${}^3\text{He}/{}^{36}\text{Ar} = 0,001 - 0,1$  [15, 16];  $\text{CO}_2/{}^{36}\text{Ar} = 10^9 - 10^{10}$  [23, 24]; в метаморфических породах БПП величина  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,05 - 0,15$  [25, 26], тогда расчетная концентрация во флюиде  ${}^{36}\text{Ar}$   $2,5 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/мольН<sub>2</sub>О,  ${}^3\text{He}$   $2,5 \cdot 10^{-9} - 2,5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/мольН<sub>2</sub>О. По аргону это согласуется с приведенной выше оценкой его концентрации в поверхностных водах, поскольку концентрация благородных газов в эндогенных флюидах может быть только ниже, чем в воде, за счет уменьшения их растворимости и эффекта дегазации воды при повышении температуры. По гелию картина обратная: за счет эффекта диссипации из атмосферы Земли его концентрация в поверхностных водах существенно ниже, чем в эндогенных флюидах. Приведенные выше оценки параметров для метаморфических флюидов обладают некой неопределенностью, поэтому линии смешения рассчитаны для диапазона оценок концентрации во флюиде для аргона  $10^{-7} - 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/мольН<sub>2</sub>О, для гелия —  $10^{-9} - 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/мольН<sub>2</sub>О соответственно. Для талой воды была принята величина  $\delta^{18}\text{O} = -40$ ‰, для метаморфического флюида  $\delta^{18}\text{O} = +7$ ‰, притом, что метаморфические минералы, главным образом кварц и плагиоклаз, приблизительно на 2–3‰ изотопно тяжелее флюида при температуре порядка 700–750 °С [10]. Последнее допущение справедливо для чисто водного флюида, при увеличении мольной доли углекислого газа коэффициент

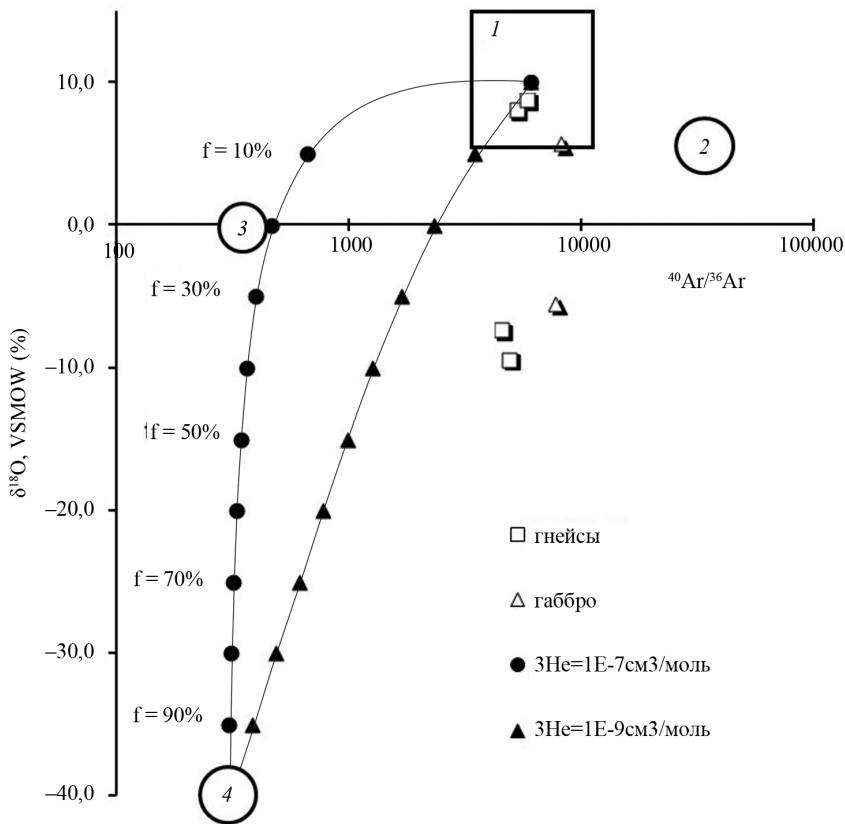


Рис. 2. Экспериментальные данные для аргона и расчетные линии смешения поверхностных и эндогенных флюидов:  $f$  — фактор смешения (относительное количество талой воды). Поля составов: 1 — метаморфические породы коры, 2 — верхняя мантия, 3 — океаническая вода, 4 — ледники высоких широт

разделения изотопов в системе «кварц — водный флюид» уменьшается и становится менее единицы при мольной доле углекислого газа  $X_{\text{CO}_2} > 0,2$  [27]. В данном случае, по видимому, величина  $X_{\text{CO}_2} < 0,1$ , поскольку в породах не наблюдается зон карбонатизации.

Линии смешения были рассчитаны по известным уравнениям для изотопного состава аргона и гелия:

$$\delta^{18}\text{O}(m) = \delta^{18}\text{O}(w) \cdot f + \delta^{18}\text{O}(ef) \cdot (1 - f),$$

$$R(m) = \frac{R(w) \cdot C(w) \cdot f + R(ef) \cdot C(ef) \cdot (1 - f)}{C(w) \cdot f + C(ef) \cdot (1 - f)},$$

где  $(m)$  — смешение;  $(w)$  — поверхностная вода;  $(ef)$  — эндогенный флюид;  $R$  — изотопное отношение гелия, аргона;  $C$  — концентрация гелия, аргона.

Расчетные линии смешения метаморфического флюида и поверхностных вод проходят вне экспериментальных точек, что исключает участие каких-либо поверх-



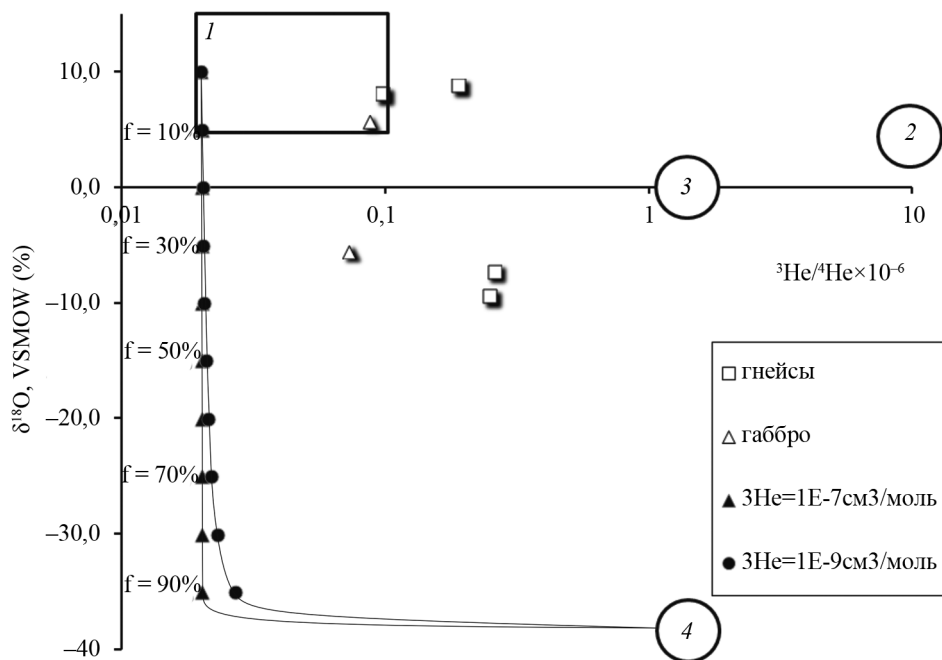


Рис. 3. Экспериментальные данные для гелия и расчетные линии смешения поверхностных и эндогенных флюидов. Условные обозначения — на рис. 2

ностных вод, в том числе и талых ледниковых, в образовании флюида с «аномально легким» кислородом. То же относится и к гипотетическим дометаморфическим зонам изменений с участием талых вод в основных интрузиях. Изотопные данные указывают на участие в образовании корундовых пород эндогенного флюида, который по какой-то причине был обеднен тяжелым изотопом кислорода.

Для изучения возможных эндогенных механизмов разделения изотопов рассмотрим упрощенную схему флюидопроницаемой зоны, температура флюида в которой выше, чем температура вмещающих пород. Тогда за счет градиента температур должны возникать зоны с внешней конвекцией флюида во вмещающих породах (рис. 4) [28]. По такой схеме во вмещающих породах на регрессивном этапе будет наблюдаться порододоминирующий режим (крайне низкое отношение флюид/порода). Его отличие от флюидодоминирующего режима при метаморфизме, для реализации которого требуется флюидный поток, заключается в том, что изотопное равновесие устанавливается не между кристаллизующимися минералами породы, а между поверхностными участками минералов и флюидом (подобно сценарию с подземными водами). При падении темпера-

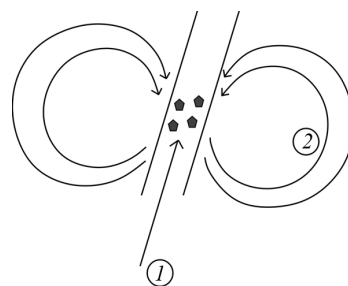


Рис. 4. Схема циркуляции флюидов с внешней конвекцией по отношению к проницаемой зоне по [28]

Условные обозначения: 1 — горячий флюид в проницаемой зоне, 2 — внешняя конвекция флюидов во вмещающих породах

туры от пиковых условий метаморфизма (около 700–750 °С) до температуры образования корундсодержащих метасоматитов (около 600–670 °С) возрастает коэффициент разделения изотопов в системах «силикат — водный флюид» и силикаты становятся примерно на 0,5–1‰ тяжелее по кислороду относительно водного флюида [10]. При фильтрации остаточного флюида сквозь породы по системам трещин или по границам минеральных индивидов будет осуществляться исчерпание флюида по тяжелому изотопу кислорода (подобно сценарию с облаками). Однако при рассмотренной схеме невозможно обеспечить облегчение остаточного флюида более, чем на 0,5–1‰, поскольку пройдя через некоторый объем породы и будучи облегченным на эту величину, в следующем объеме породы флюид будет уже в равновесии с ней.

Рассмотрение полученных данных по гелию и аргону позволило установить потери гелия относительно аргона в горячей флюидопроницаемой зоне ЗСД и эффект фракционирования его изотопов. Уменьшение величины отношения  ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$  происходит за счет потерь гелия из флюидной системы в проницаемой зоне (рис. 5). Во вмещающих гнейсах, на удалении более 1 км от ЗСД, величина  ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar} = 6,2$  (гнейс  $\delta^{18}\text{O} = +8,1\text{‰}$ ), что соответствует равновесному отношению радиогенных изотопов гелия и аргона в относительно древних породах [16]. При приближении к ЗСД даже в гнейсе без изменения изотопного состава кислорода ( $\delta^{18}\text{O} = +8,3\text{‰}$ ) эта величина уменьшается уже в 30 раз, а в метасоматитах с аномально легким изотопным составом кислорода — еще более. Примечательно, что в амфиболите по габбро с аномально легким изотопным составом кислорода, на контакте с метасоматитами величина  ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$ , напротив, возрастает по сравнению с исходным неамфиболитизированным габбро, таким образом, зона амфиболитизации является концентратором гелия, диффундировавшего из центральной части ЗСД. Потери метасоматитами гелия относительно исходных гнейсов подтверждают существование термического градиента, поперечного флюидопроницаемой ЗСД.

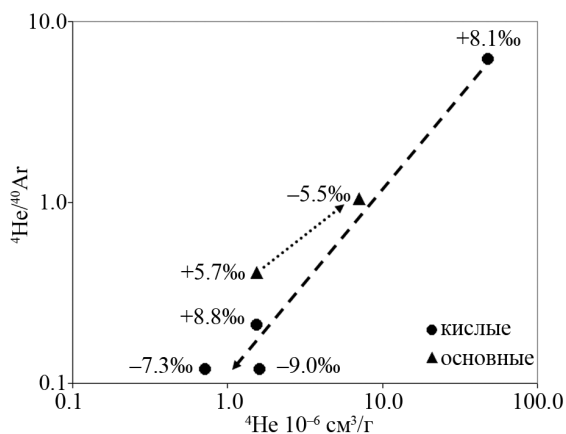


Рис. 5. Зависимость отношения  ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$  от количества  ${}^4\text{He}$

Пунктирной стрелкой на рис. 5–7 показано изменение параметров флюида от вмещающих пород к центральной части ЗСД с метасоматитами

Зависимость на рис. 6. показывает, что потери гелия из центральной части ЗСД сопровождаются увеличением изотопного отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , а в зоне амфиболитизации, напротив, концентрируется гелий с более низкой величиной изотопного отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , причем эффект изотопного фракционирования на гелии достигает 100 % (около 1000 ‰) (см. таблицу). Рис. 7 иллюстрирует согласованное изменение параметров гелия и аргона во флюиде: увеличение изотопного отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  при уменьшении элементного отношения  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ . Изотопный состав гелия и кислорода коррелирован: в центральной, более горячей части проницаемой зоны концентрируются более легкие изотопы ( $^3\text{He}$  и  $^{16}\text{O}$ ), а в краевой, более холодной части — тяжелые изотопы ( $^4\text{He}$  и  $^{18}\text{O}$ ). Изотопный эффект для гелия существенно больший, чем для кислорода, таким образом эффект изотопного фракционирования является масс-зависимым и не имеет отношения к равновесному изотопному обмену в системе «флюид — порода».

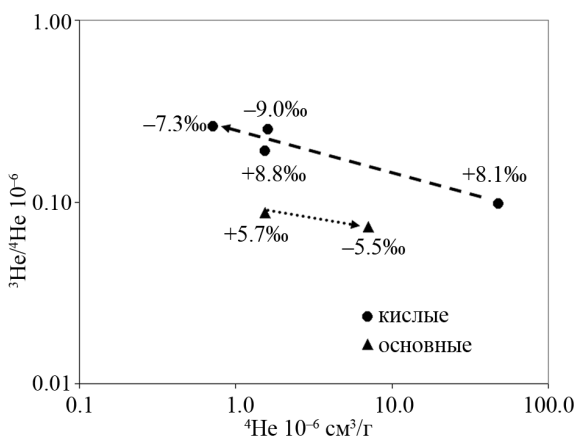


Рис. 6. Зависимость изотопного отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  от количества  $^4\text{He}$

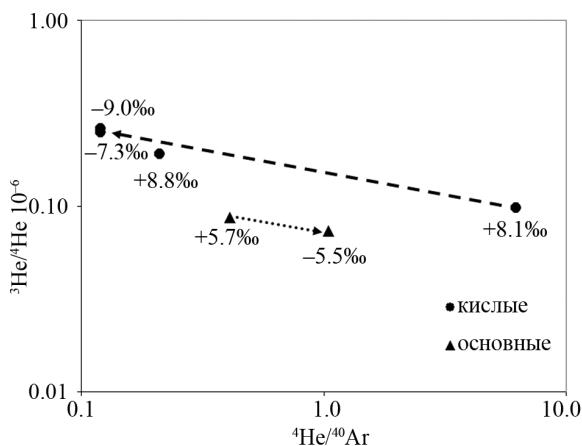


Рис. 7. Зависимость изотопного отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  от отношения  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$

## Модель термодиффузии во флюидопроницаемой зоне

Полученные данные позволяют предполагать, что изотопное и элементное фракционирование в флюидной системе осуществлялось по механизму термической диффузии (эффект Соре). Его сущность заключается в разделении соединений согласно их молекулярной массе за счет градиента температуры в системе, что

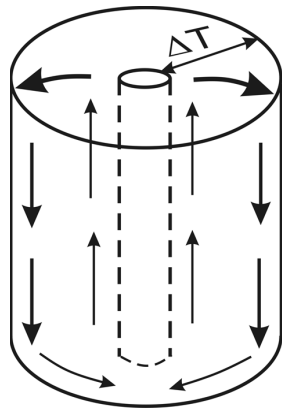


Рис. 8. Термодиффузионная ячейка. Более легкие молекулярные соединения (тонкие стрелки) тяготеют к горячей центральной зоне, более тяжелые (жирные стрелки) — к холодным краевым зонам.  $\Delta T$  — разность температуры между центром и краем

как раз и есть случай рассматриваемой флюидопроницаемой ЗСД. Схема термодиффузионной ячейки для разделения соединений или изотопов приведена на рис. 8, в центральной горячей зоне концентрируются легкие изотопы, а в краевых холодных — тяжелые. Термодиффузионный эффект разделения изотопов, или молекулярных соединений различной массы, описывается в терминах неравновесной термодинамики [29, 30] и представляет собой, по сути, кинетический изотопный эффект. Коэффициент разделения изотопов в термодиффузионных ячейках зависит от многих факторов, большинство из которых определено эмпирически [31], в частности от относительной разности масс изотопов и градиента температуры:

$$\alpha = 1 + \gamma \cdot \Delta T / T,$$

где  $\alpha$  — коэффициент разделения изотопов;  $\gamma$  — коэффициент термодиффузии, константа Соре (зависит в том числе от относительной разности масс изотопов);  $\Delta T$  — градиент температуры;  $T = (T_1 + T_2) / 2$  — средняя температура термодиффузионной ячейки.

Помимо относительной разности масс коэффициент термодиффузии зависит от давления газа в системе (увеличивается при увеличении давления) и от проницаемости среды (увеличивается при уменьшении проницаемости). В технических устройствах для разделения изотопов приходится искать компромисс между увеличением коэффициента разделения изотопов и производительностью ячейки, для чего максимально возможно увеличивают градиент температуры, повышают давление и для регулирования проницаемости среды применяют так называемые пористые насадки [29, 31]. В рассматриваемом природном объекте градиент температуры не превышает 100 °С, однако реализованы условия высоких (а по меркам технических устройств для разделения изотопов — сверхвысоких) давлений и пористой среды. Такая система разделения будет обладать повышенным коэффициентом разделения изотопов, но крайне низкой производительностью, что компенсируется продолжительностью эндогенных процессов.

В экспериментах с природными минералами и породами существенно проявляется эффект термодиффузии. Так, в эксперименте по дегидратации глаукофанового сланца на контакте с оливином при 25 кбар и термическом градиенте около 300 °С были обнаружены эффекты облегчения изотопного состава кислорода примерно на 2‰ на горячем конце экспериментальной ампулы (1000 °С) и утяжеление на такую же величину на холодном (720 °С) [32]. При обсуждении этого эффекта

авторы исследования, среди прочих возможных механизмов фракционирования изотопов кислорода, рассмотрели и механизм термической диффузии, однако сделали вывод о кинетическом изотопном эффекте при реакции водного флюида с минералами как о ведущем механизме фракционирования изотопов.

С помощью устройств для термодиффузионного разделения изотопов получены моноизотопы кислорода, водорода, неона, гелия, с коэффициентом обогащения до 95–97%. Однако в единичной термодиффузионной ячейке для легких элементов коэффициент разделения изотопов близок к единице:  $\alpha = 1,005$ , т. е. изотопный состав легких элементов в единичной ячейке не отличается более, чем на 5%. Для увеличения коэффициента разделения применяется каскадирование ячеек, осуществляется перенос легких и тяжелых фракций между последовательно соединенными ячейками при помощи насосов [29, 33]. Примерная схема каскада приведена на рис. 9, и, по-видимому, именно этот случай может быть реализован природой, хотя в технических устройствах тяжелые фракции не удаляются из системы, а подаются на вход предыдущих ячеек колонны. При таком каскадировании необходимая степень разделения определяется простым соотношением [33]:

$$q = \alpha^n,$$

где  $q$  — требуемая степень разделения изотопов;  $\alpha$  — коэффициент разделения изотопов единичной ячейки;  $n$  — число ступеней разделения.

Например, для получения разности изотопного состава кислорода исходного и прошедшего разделительный каскад водного флюида в 50%, что соответствует  $\alpha = 1,05$ , необходимо около 10 элементарных ячеек разделения ( $n = 10$ ).

*Геологический сценарий термодиффузии во флюидопроницаемой зоне.*

Для реализации в природе рассмотренного термодиффузионного механизма разделения изотопов с каскадированием элементарных разделительных ячеек требуется удаление флюида из холодной внешней зоны ЗСД, необходимы специфические «флюидные насосы». И такие флюидные насосы есть во всех проявлениях корундовых метасоматиов БПП, ими являются интрузивные тела габброидов, которые подвергаются амфиболизации на контакте с корундсодержащими плагиоклазитами, приуроченными к флюидопроницаемым ЗСД (см. обзор ссылок выше), что отличает их от корундсодержащих метасоматитов в других метаморфических комплексах, где аномалий по изотопному составу кислорода не наблюдается. Схематически природный каскад термодиффузионных разделительных ячеек приведен на рис. 10. При метасоматозе путем внешней конвекции флюид попадает в менее нагретые вмещающие породы, где предпочтительно оказываются более тяжелые изотопы в соответствии с вышеизложенным механизмом. Под воздействием

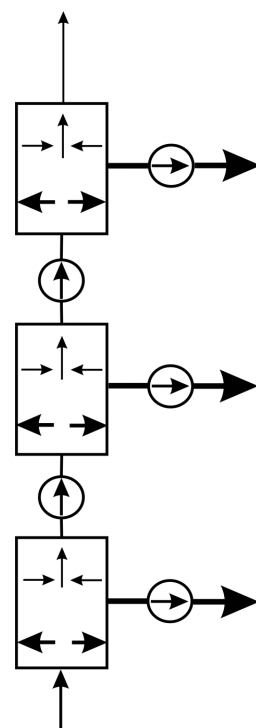


Рис. 9. Схема каскада из разделительных ячеек

Обозначения стрелок те же, что на рис. 8. Стрелки в кружках — перекачивающие насосы

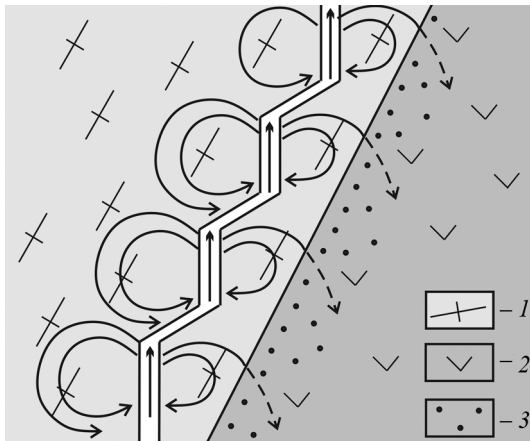


Рис. 10. Схема строения флюидопроницаемой зоны с каскадом термодиффузионных ячеек. Стрелками показана циркуляция флюидов внешней конвекции. Условные обозначения: 1 — гнейсы, 2 — габбро, 3 — зона амфиболизации габбро («флюидный насос»)

флюида происходит амфиболизация вмещающих габброидов, и развивающийся амфибол захватывает в кристаллическую решетку часть флюида в виде групп  $(OH)^-$ , обогащенных тяжелыми изотопами, т.е. служит аналогом насоса. При этом каждый более проницаемый участок ЗСД по вертикали служит отдельной ячейкой, где происходит разделение изотопов, поэтому в горных породах такой механизм осуществляется многократно, но в масштабах геологического времени его вклад оказывается существенным.

Предложенная схема позволяет описать все известные проявления корундовых метасоматитов в БПП в рамках единого процесса. Так, месторождения с незначительным эф-

фектом изотопной аномалии по кислороду на современном эрозионном срезе, возможно, являются разделительными ячейками внизу колонны разделительного каскада (Кий-остров, Дядина гора), а с максимально проявленным эффектом облегчения изотопного состава кислорода — верхними частями колонны разделительного каскада (Варацкое, Хитоостров). Данные [8, 9] показывают, что разность изотопного состава кислорода в центральных частях метасоматитов и амфиболизированных габброидов у контактов составляет порядка 2–5‰, и, таким образом, возможно предполагать, что в каждой элементарной природной термодиффузионной ячейке коэффициент разделения изотопов кислорода  $\alpha = 1,002–1,005$ .

Степень исчерпания исходного метаморфического водного флюида возможно рассчитать по формуле релеевского исчерпания:

$$\alpha_n = f^{1/\alpha - 1},$$

где  $f$  — степень сохранения исходного вещества;  $\alpha_n$  — наблюдаемое значение коэффициента разделения изотопов;  $\alpha$  — теоретическое значение коэффициента разделения изотопов в элементарной разделительной ячейке.

При величинах  $\alpha_n = 1,03$ ,  $\alpha = 1,005$  расчетная величина  $f = 0,001$ , при  $\alpha = 1,002$  — на порядок менее. Следовательно, можно полагать, что величина  $f = 0,0007 \pm 0,0003$ , т.е. в породе на момент кристаллизации минералов метасоматитов с предельно изотопно-легким кислородом осталось около 0,07% от исходного количества флюида в основании каскада разделительной колонны.

Исходя из концентрации  $^{40}\text{Ar}$  и изотопного отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в метасоматитах (см. таблицу), а также приведенных выше оценок отношений  $\text{CO}_2/^{36}\text{Ar} = 10^9 - 10^{10}$ ,  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,05 - 0,15$  в эндогенном флюиде, возможно оценить с точностью до порядка величины соотношение «водный флюид — порода (весовое)»  $W/R = (1-5) \cdot 10^{-5}$  в области кристаллизации пород с аномально легким кислородом.

Тогда на основании оценки  $f=0,0007$ , на входе разделительной колонны исходное соотношение  $W/R=0,01-0,06$ , т. е. 1–6 вес %  $H_2O$ . Исходя из того, что амфиболиты по габброидам в среднем содержат около 2,5–2,7 вес %  $H_2O$ , на один элементарный объем метасоматита должно приходиться от 0,5 до 2,5 объема амфиболита по габбро. Это соответствует геологической ситуации на объектах, как следует из геологических схем и разрезов [3, 7, 8]. Полученные оценки соотношения  $W/R$  основаны на количестве захваченного во включения аргона, и в абсолютном выражении существенно занижены, и характеризуют остаточный флюид после кристаллизации минералов.

Отсутствие изотопного равновесия между сосуществующими минералами корундовых метасоматитов, что следует из данных [8] и специально подчеркнуто в [6] (хотя здесь этот эффект интерпретирован особенностями динамики поступления талых вод во флюидную систему), также свидетельствует о термодиффузионном механизме, при котором в принципе даже локального термодинамического равновесия быть не может. Приведенные в [9] данные об изотопной зональности крупных кристаллов корунда (порядка 5‰) свидетельствуют не об изменении  $P$ - $T$ -параметров при минералообразовании, а об изменении режима термодиффузионного разделения во времени — вариациях константы  $S_{ore}$ , например, вследствие изменения пористости среды в процессе кристаллизации минералов метасоматитов. Тот факт, что в центральных участках кристаллов корунда содержится более изотопно-легкий кислород, чем в краевых, может свидетельствовать об уменьшении коэффициента разделения в термодиффузионной ячейке во времени из-за уменьшения поперечного термического градиента за счет прогрева вмещающих пород.

### Заключение

Для уточнения впервые предложенной схемы термодиффузионного разделения изотопов с каскадированием в природных условиях необходимы дальнейшие изотопные исследования этих объектов, хотя имеющиеся данные показывают на значимое облегчение изотопного состава водорода по слюдам и амфиболам в тех участках, где проявлен аномально изотопно-легкий кислород [6, 8]. Если предлагаемый механизм будет надежно обоснован при помощи изучения геохимии изотопов других химических элементов, то можно будет утверждать, что природа, помимо создания природного ядерного реактора (Окло, Габон), в то же время, около 2 млрд лет тому назад, создала и лабораторию по обогащению изотопов.

Следует отметить, что предлагаемая интерпретация наблюдаемых изотопных аномалий никак не связана именно со специфическими корундсодержащими метасоматитами. Она предполагает гораздо более общий случай для процессов во флюидопроницаемых зонах, когда есть вмещающие породы, которые могут служить «флюидными насосами» — зоны амфиболизации, ослюденения, карбонатизации и др. Поскольку термодиффузионный механизм приводит к разделению не только изотопов, но и любых соединений с различной молекулярной массой, следует ожидать нарушения классической метасоматической зональности, а также, возможно, и уточнить модели рудообразования в подобных объектах.

Авторы благодарны П. Я. Азимову (ИГГД РАН, С.-петербург) за отбор образцов для поиска атмосферной метки по аргону, а также Е. О. Дубининой (ИГЕМ РАН, Москва), И. Н. Биндеману (Oregon State University, USA) и А. Б. Верховскому (The Open University, UK) за конструктивное и полезное обсуждение возможных механизмов фракционирования изотопов в эндогенных условиях. Авторы благодарны рецензентам, их замечания позволили существенно улучшить первоначальный вариант рукописи.

## Литература

1. Miller Yu. V., Milkevich R. I. Tectonic cover-folded structure of the Belomorian Belt and its relations with the Karelian granite-greenschist region // *Geotectonics*. 1995. Vol. 6. P. 80–92.
2. Vysotskiy S. V., Nechaev V. P., Kissin A. Yu., Yakovenko V. V., Ignat'ev A. V., Velivetskaya T. A., Sutherland F. L., Agoshkov A. I. Oxygen isotopic composition as an indicator of ruby and sapphire origin: A review of Russian occurrences // *Ore Geology Reviews*. 2015. Vol. 68. P. 164–170.
3. Крылов Д. П. Аномальные отношения  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в корундсодержащих породах Хитоострова (Северная Карелия) // Доклады Академии наук. 2008. Т. 419, № 4. С. 533–536.
4. Крылов Д. П., Сальникова Е. Б., Федосеенко А. М., Яковлева С. З., Плоткина Ю. В., Анисимова И. В. Возраст и происхождение корундсодержащих пород о-ва Хитоостров, Северная Карелия // *Петрология*. 2011. Т. 19, № 1. С. 80–88.
5. Крылов Д. П., Глебовицкий В. А., Скублов С. Г., Толмачева Е. В. Редкоземельные и редкие элементы в разновозрастных цирконах из корундсодержащих пород Хитоострова (Северная Карелия) // Доклады Академии наук. 2012. Т. 443, № 3. С. 352–357.
6. Высоцкий С. В., Игнат'ев А. В., Яковенко В. В., Карабцов А. А. Аномально легкий изотопный состав кислорода минералов корундоносных образований северной Карелии // Доклады Академии наук. 2008. Т. 423, № 1. С. 85–88.
7. Высоцкий С. В., Игнат'ев А. В., Левицкий В. И., Будницкий С. Ю., Веливецкая Т. А. Новые данные по стабильным изотопам минералов корундоносных образований Северной Карелии (Россия) // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439, № 1. С. 95–98.
8. Bindeman I. N., Serebryakov N. S. Geology, Petrology and O and H isotope geochemistry of remarkably  $^{18}\text{O}$  depleted Paleoproterozoic rocks of the Belomorian Belt, Karelia, Russia, attributed to global glaciation 2.4 Ga // *Earth and Planetary Science Letters*. 2011. Vol. 306. P. 163–174.
9. Bindeman I. N., Serebryakov N. S., Schmitt A. K., Vazquez J. A., Guan Y., Azimov P. Ya., Astafiev B. Yu., Palandri J., Dobrzhinetskaya L. Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in  $^{18}\text{O}$  Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia // *Geosphere*. 2014. Vol. 10. P. 308–339.
10. Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry*. 5-th ed. Berlin: Springer, 2004. 244 p.
11. Серебряков Н. С., Астафьев Б. Ю., Воинова О. А., Пресняков С. Л. Первое локальное Th-U-Pb датирование циркона метасоматитов Беломорского подвижного пояса // Доклады Академии наук. 2007. Т. 413, № 3. С. 388–392.
12. Будинский С. Ю. Новая калий-аргоновая геохронология редких и уникальных геологических и археологических объектов: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Владивосток, 2013. 22 с.
13. Кольская сверхглубокая: научные результаты и опыт исследования / гл. ред. В. П. Орлов, П. П. Лавров. М., 1998. 255 с.
14. Лубнина Н. В. Перемагничивание пород Восточно-Европейского кратона // *Вестник краунц. науки о земле*. 2009. № 2. Вып. 14. С. 19–28.
15. Верховский А. Б., Шуколюков Ю. А. Элементное и изотопное фракционирование благородных газов в природе. М.: Наука, 1991. 294 с.
16. Озима М., Подосек Ф. Геохимия благородных газов. Л.: Недра, 1987. 343 с.
17. Лохов К. И., Азимов П. Я., Акимова Е. Ю., Прасолов Э. М., Бушмин С. А., Глебовицкий В. А. Изотопы гелия и аргона во флюидных включениях в минералах корундсодержащих метасоматитов и вмещающих породах чупинской толщи (Беломорский подвижный пояс, Хитостров): ограничения на модели генезиса флюида с аномально изотопно-легким кислородом // Тез. докл. XII Всерос.



петрографического совещания «Петрография магматических и метаморфических горных пород», Петрозаводск 15–18 сентября 2015 г. Петрозаводск, 2015. С. 127–130.

18. Буйкин А. И., Верховский А. Б., Сорохтина Н. В., Козарко Л. Н. Состав и источники летучих и благородных газов во флюидных включениях в пироксенитах и карбонатитах Себлявского массива, Кольский полуостров // Петрология. 2014. Т. 22, № 5. С. 546–560.

19. Hopp J., Trieloff M., Altherr R. Neon isotopes in mantle rocks from the Red Sea region reveal large-scale plume-lithosphere interaction // Earth and Planetary Science Letters. 2004. Vol. 219. P. 61–76.

20. Gosse J. C., Phillips F. M. Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application // Quaternary Science Reviews. 2001. Vol. 20. P. 1475–1560.

21. Прасолов Э. М., Лохов К. И., Крупеник В. А. Изотопный состав гелия и аргона в галите // Палеопротерозойская Онежская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минералогия) / отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: Изд. Карельского научного центра РАН, 2011. С. 248–250.

22. Прасолов Э. М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: Недра, 1990. 284 с.

23. Likhov K. I., Levsky L. K. Carbon and primary helium and argon isotopes consequences in the upper mantle rocks // Geochemistry International. 1993. Vol. 31. N 5. P. 4–27.

24. Likhov K. I., Levsky L. K. Carbon and heavy noble gas isotopes in metamorphic fluids // Geochemical International. 1996. Vol. 33. N 3. P. 23–31.

25. Седова И. С., Семенов А. П., Лохов К. И., Красоткин С. И. Взаимосвязь флюидного и химического состава полимиктитов района Тупой губы оз. Ковдозеро (СЗ Беломорье) // Доклады Академии наук. 1995. Т. 345, № 2. С. 226–229.

26. Седова И. С., Байкова В. С., Лохов К. И., Клепинин С. Л. Особенности распределения флюидных компонентов в некоторых интрузивных породах Балтийского щита (район острова Поньгом-Наволоок) // Зап. ВМО. 1999. Ч. СХХVIII. № 5. С. 34–47.

27. Dubinina E. O., Aranovich L. Y., Van Reenen D. D., Avdeenko A. S., Varlamov D. A., Shaposhnikov V. V., Kurdyukov E. B. Involvement of fluids in the metamorphic processes within different zones of the Southern Marginal Zone of the Limpopo complex, South Africa: An oxygen isotope perspective // Precambrian Research. 2015. Vol. 256. P. 48–61.

28. Козлов А. В., Лохов К. И., Капитонов И. Н., Токарев И. В., Левский Л. К. Изотопно-геохимические индикаторы флюидного режима гидротермальных систем (на примере хрусталеобразующих систем Приполярного Урала) // Записки ВМО. 2004. Ч. СХХХIII, № 1. С. 3–22.

29. Джонс К., Ферри В. Разделение изотопов методом термодиффузии. М.: Изд-во иностранной литературы, 1947. 168 с.

30. Eslamian M. Advances in thermomdiffusion and thermophoresis (Soret effect) in liquid mixtures. Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT), 2, 043001 (2011). P. 1–20.

31. Аунг П. П. Разделение изотопов легких элементов методом газовой термодиффузии: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2010. 22 с.

32. Дубинина Е. О., Перчук А. Л., Корепанова О. С. Изотопно-кислородные эффекты при дегидратации глаукофанового сланца: экспериментальные данные при *P-T*-параметрах зоны субдукции // Доклады Академии наук, 2012. Т. 444. № 5. С. 1–5.

33. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 437 с.

## References

1. Miller, Yu. V., Milkevich, R. I. Tectonic cover-folded structure of the Belomorian Belt and its relations with the Karelian granite-greenschist region. *Geotectonics*, 1995, vol. 6, pp. 80–92.

2. Vysotskiy S. V., Nechaev V. P., Kissin A. Yu., Yakovenko V. V., Ignat'ev A. V., Velivetskaya T. A., Sutherland F. L., Agoshkov A. I. Oxygen isotopic composition as an indicator of ruby and sapphire origin: A review of Russian occurrences, *Ore Geology Reviews*, 2015, vol. 68, pp. 164–170.

3. Krylov D. P. Anomāl'nye otnosheniia  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  v korundsoderzhashchikh porodakh Khitoostrova (Severnaia Kareliia) [Anomalous  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in corundum bearing rocks of the Khitoostrov (Northern Karelia)]. *Doklady Akademii nauk [Reports of the Academy of Sciences]*, 2008, vol. 419, no. 4, pp. 533–536. (In Russian)

4. Krylov D. P., Saĭnikova E. B., Fedoseenko A. M., Iakovleva S. Z., Plotkina Iu. V., Anisimova I. V. Vozrast i proiskhozhdenie korundsoderzhashchikh porod o-va Khitoostrov, Severnaia Kareliia [Age and origin of corundum bearing rocks of the Khitoostrov island, Northern Karelia]. *Petrologiia [Petrology]*, 2011, vol. 19, no. 1, pp. 80–88. (In Russian)

5. Krylov D.P., Glebovitskii V.A., Skublov S.G., Tolmacheva E.V. Redkozemel'nye i redkie elementy v raznovozrastnykh tsirkonakh iz korundsoderzhashchikh porod Khitoostrova (Severnoia Kareliia) [Rare earth and rare elements in different age zircons from corundum bearing rocks of the Khitoostrov (Northern Karelia)]. *Doklady Akademii nauk [Reports of the Academy of Sciences]*, 2012, vol. 443, no. 3, pp. 352–357. (In Russian)
6. Vysotskii S.V., Ignat'ev A.V., Iakovenko V.V., Karabtsov A.A. Anomal'no legkii izotopnyi sostav kisloroda mineralov korundonosnykh obrazovaniu severnoi Karelii [Anomalous light isotopic composition of oxygen in minerals from corundum bearing rocks of the Northern Karelia]. *Doklady Akademii nauk [Reports of the Academy of Sciences]*, 2008, vol. 423, no. 1, pp. 85–88. (In Russian)
7. Vysotskii S.V., Ignat'ev A.V., Levitskii V.I., Budnitskii S.Iu., Velivetskaia T.A. Novye dannye po stabil'nym izotopam mineralov korundonosnykh obrazovaniu severnoi Karelii (Rossiia) [The new data on stable isotopes in minerals of corundum bearing rocks of the Northern Karelia (Russia)]. *Doklady Akademii nauk [Reports of the Academy of Sciences]*, 2011, vol. 439, no. 1, pp. 95–98. (In Russian)
8. Bindeman I.N., Serebryakov N.S. Geology, Petrology and O and H isotope geochemistry of remarkably 18O depleted Paleoproterozoic rocks of the Belomorian Belt, Karelia, Russia, attributed to global glaciation 2.4 Ga. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, vol. 306, pp. 163–174.
9. Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K., Vazquez J.A., Guan Y., Azimov P.Ya., Astafiev B.Yu., Palandri J., Dobrzhinetskaya L. Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in 18O Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia. *Geosphere*, 2014, vol. 10, pp. 308–339.
10. Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry. 5-th ed.* Berlin, Springer, 2004. 244 p.
11. Serebriakov N. S., Astaf'ev B. Iu., Voinova O. A., Presniakov S. L. Pervoe lokal'noe Th-U-Pb datirovanie tsirkona metasomatitov Belomorskogo podvizhnogo poiasa [First local Th-U-Pb dating of zircons from metamatics of the Blomorian mobile belt]. *Doklady Akademii nauk [Reports of the Academy of Sciences]*, 2007, vol. 413, no. 3, pp. 388–392. (in Russian)
12. Budinskii S.Iu. *Novaia kalii-argonovaia geokhronologiya redkikh i unikal'nykh geologicheskikh i arkhologicheskikh ob'ektov.* Authoref. dis. ... kand. geol.-min. nauk [New potassium — argon geochronology of rare and unique geological and archaeological objects. Thesis of PhD]. Vladivostok, 2013. 22 p.
13. *Kol'skaia sverkhglubokaia: nauchnye rezul'taty i opyt issledovaniia [Kola superdeep drill, scientific results and experience of the study].* Eds V.P.Orlov, P.P.Laverov. Moscow, 1998. 255 p. (In Russian)
14. Lubnina N. V. Peremagnichivanie porod Vostochno-Evropetskogo kratona [Remagnetization of the rock of the Easter-European craton]. *Vestnik kraunts. nauki o zemle [Vestnik kraunz, Earth sciences]*, 2009, no. 2, issue 14, pp. 19–28. (In Russian)
15. Verkhovskii A.B., Shukoliukov Iu. A. *Elementnoe i izotopnoe fraksionirovanie blagorodnykh gazov v prirode [Elemental and isotopic fractionation of rare gases in nature].* Moscow, Nauka Publ., 1991. 294 p. (In Russian)
16. Ozima M., Podosek F. *Geokhimiia blagorodnykh gazov [Geochemistry of noble gases].* Leningrad, Nedra Publ., 1987. 343 p. (In Russian)
17. Lokhov K.I., Azimov P.Ia., Akimova E.Iu., Prasolov E.M., Bushmin S.A., Glebovitskii V.A. Izotopy geliia i argona vo fluidnykh vklucheniakh v mineralakh korundsoderzhashchikh metasomatitov i vmeshchaiushchikh porodakh chupinskoj tolshchi (Belomorskii podvizhnyi poias, Khitostrov): ogranicheniia na modeli genezisa fluida s anomal'no izotopno legkim kislorodom [Isotopes of helium and argon in fluid inclusions from minerals of corundum bearing metasomatics and host rocks of the Chupa sequence (Belomorian mobile belt, Karelia): limitations on the formation models on genesis of the fluid with anomalous isotopic light oxygen]. *Tez. dokl. XII Vseros. petrograficheskogo soveshchaniia «Petrografiia magmaticheskikh i metamorficheskikh gornykh porod», Petrozavodsk 15–18 sentiabria 2015 g.* [Abstracts of XII Russian petrographical conference. Petrozavodsk 15–18 September 2015]. Petrozavodsk, 2015, pp. 127–130. (In Russian)
18. Buikin A.I., Verkhovskii A.B., Sorokhtina N.V., Kogarko L.N. Sostav i istochniki letuchikh i blagorodnykh gazov vo fluidnykh vklucheniakh v piroksenitakh i karbonatitakh Sebl'iyavrskogo massiva, Kol'skii poluostrov [Composition and sources of the volatiles and rare gases in the fluid inclusions in pyroxenites and carbonates of the Sebyavr massive, Kola peninsula]. *Petrologiia [Petrology]*, 2014, vol. 22, no. 5, pp. 546–560. (In Russian)
19. Hopp J., Trieloff M., Altherr R. Neon isotopes in mantle rocks from the Red Sea region reveal large-scale plume-lithosphere interaction. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, vol. 219, pp. 61–76.
20. Gosse J.C., Phillips F.M. Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application. *Quaternary Science Reviews*, 2001, vol. 20, pp. 1475–1560.
21. Prasolov E.M., Lokhov K.I., Krupenik V.A. Izotopnyi sostav geliia i argona v galite [Isotopic composition of helium and argon in halite]. «Paleoproterozoiskaia Onezhskaia struktura» (geologiya,

tektonika, glubinnoe stroenie i mineralogiia) [Paleoprotherozoic Onega structure (geology, tectonics, deep structure and mineralogy)]. Eds L.V.Glushanin, N.V.Sharov, V.V.Shchiptsov. Petrozavodsk, Publisher Karelian Research Centre of RAS, 2011, pp. 248–250. (In Russian)

22. Prasolov E. M. *Izotopnaia geokhimiia i proiskhozhdenie prirodnykh gazov* [Isotopic geochemistry and origin of the natural gases]. Leningrad, Nedra Publ., 1990. 284 p. (In Russian)

23. Lokhov K. I., Levsky L. K. Carbon and primary helium and argon isotopes consequences in the upper mantle rocks. *Geochemistry International*, 1993, vol. 31, no. 5, pp. 4–27.

24. Lokhov K. I., Levsky L. K. Carbon and heavy noble gas isotopes in metamorphic fluids. *Geochemical International*, 1996, vol. 33, no. 3, pp. 23–31.

25. Sedova I. S., Semenov A. P., Lokhov K. I., Krasotkin S. I. Vzaimosviaz' fluidnogo i khimicheskogo sostava polimigmatitov raiona Tupoi guby oz. Kovdozero (SZ Belomor'e) [Correlation of the fluid and chemical compositos of polymigmatites of the Tupaya guba, Kovdozero lake (NW Belomorian)]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 1995, vol. 345, no. 2, pp. 226–229. (In Russian)

26. Sedova I. S., Baikova V. S., Lokhov K. I., Klepinin S. L. Osobennosti raspredeleniia fluidnykh komponentov v nekotorykh intruzivnykh porodakh Baltiiskogo shchita (raion ostrova Pongom-Navolok) [Peculiarities of distribution of fluid components in some intrusive rocks of the Baltic shield (island Pongom-Navolok region)]. *Zap. VMO* [Notes WMO], 1999, ch. CXXVIII, no. 5, pp. 34–47. (In Russian)

27. Dubinina E. O., Aranovich L. Y., Van Reenen D. D., Avdeenko A. S., Varlamov D. A., Shaposhnikov V. V., Kurdyukov E. B. Involvement of fluids in the metamorphic processes within different zones of the Southern Marginal Zone of the Limpopo complex, South Africa: An oxygen isotope perspective. *Precambrian Research*, 2015, vol. 256, pp. 48–61.

28. Kozlov A. V., Lokhov K. I., Kapitonov I. N., Tokarev I. V., Levskii L. K. Izotopno-geokhimicheskie indikatory fluidnogo rezhima gidrotermal'nykh sistem (na primere khrustaleobrazuiushchikh sistem Pripoliarnogo Urala) [Isotopic geochemical indicators of the fluid regime of hydrothermal systems (on the example of quartz forming systems of the Subpolar Urals)]. *Zapiski VMO* [Notes WMO], 2004, ch. CXXXIII, no. 1, pp. 3–22. (In Russian)

29. Dzhons K., Ferri V. *Razdelenie izotopov metodom termodiffuzii* [Isotope separation by thermodiffusion]. Moscow, Foreign literature Publ., 1947. 168 p. (In Russian)

30. Eslamian M. *Advances in thermodiffusion and thermophoresis (Soret effect) in liquid mixtures. Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT)*, 2, 043001 (2011), pp. 1–20.

31. Aung P. P. *Razdelenie izotopov legkikh elementov metodom gazovoi termodiffuzii*. Authoref. diss. ... kand. khim. nauk [Isotopic separation of light elements by the method of gas thermodiffusion. Thesis of PhD]. Moscow, 2010, 22 p. (In Russian)

32. Dubinina E. O., Perchuk A. L., Korepanova O. S. Izotopno-kislorodnye efekty pri degidratatsii glaukofanovogo slantsa: eksperimental'nye dannye pri R-T-parametrakh zony subduktzii [Isotopic oxygen effects at dehydration of glaukofane schist: experimental data at P-T parameters of subduction zone]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 2012, vol. 444, no. 5, pp. 1–5. (In Russian)

33. Rozen A. M. *Teoriia razdeleniia izotopov v kolonnakh* [The theory of isotope separation in columns]. Moscow, Atomizdat Publ., 1960, 437 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 22 декабря 2015 г.

#### Контактная информация:

Лохов Кирилл Игоревич — кандидат геолого-минералогических наук; k.lokhov@spbu.ru

Прасолов Эдуард Михайлович — доктор геолого-минералогических наук, профессор;

Edward\_Prasolov@vsegei.ru

Акимова Екатерина Юрьевна — бакалавр; 79052513147@yandex.ru

Лохов Дмитрий Кириллович — магистр; dlkhv@yandex.ru

Бушмин Сергей Алексеевич — кандидат геолого-минералогических наук; s.a.bushmin@ipgg.ru

Lokhov K. I. — PhD; k.lokhov@spbu.ru

Prasolov E. M. — Doctor of Geological and Mineralogical Sciences; Edward\_Prasolov@vsegei.ru

Akimova E. Yu — bachelor; st022265@student.spbu

Lokhov D. K. — master; dlkhv@yandex.ru

Bushmin S. A. — PhD; s.a.bushmin@ipgg.ru