

УДК 550.41

ГЕОХИМИЯ И Sr-Nd ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА АПАТИТА ИЗ КОРУНДСОДЕРЖАЩИХ МЕТАСОМАТИТОВ БЕЛОМОРСКОГО ПОДВИЖНОГО ПОЯСА

© 2024 г. Е. Ю. Акимова^а, *, А. Б. Кузнецов^б, **, Г. В. Константинова^б, С. Г. Скублов^{б, в, с}, ***

^аИнститут наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^сСанкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: e.akimova@spbu.ru

**e-mail: antonbor9@mail.ru

***e-mail: skublov@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.03.2024 г.

После доработки 04.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Исследованы геохимические характеристики (REE, редкие элементы) и изотопный состав Sr и Nd апатита из корундсодержащих метасоматитов проявления Хитоостров (Беломорский подвижный пояс), а также ассоциирующих с ними плагиоклазитов и вмещающих пород – гранатовых амфиболитов и кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи. Апатиты из корундсодержащих метасоматитов и кианит-гранат-биотитовых гнейсов обогащены средними REE и имеют отрицательную Eu-аномалию ($Eu/Eu^* 0.20–0.35$). Апатит из корундсодержащих пород отличается от апатита из гнейсов чупинской толщи повышенным содержанием Sr, LREE, пониженным содержанием HREE, а также пониженными $^{87}Sr/^{86}Sr(t)$ и $\epsilon_{Nd}(T)$: $0.70865–0.70896$ и -9.3 ± 0.2 против 0.72533 и -8.1 соответственно. Апатит из гранатовых амфиболитов обогащен средними REE без Eu-аномалии ($Eu/Eu^* 0.98$), характеризуется пониженным значением $\epsilon_{Nd}(T) = -9.3$ и самым низким отношением $^{87}Sr/^{86}Sr(t)$ 0.70560 . Оценка Sm-Nd возраста апатита составляет 1.80 ± 0.15 млрд лет и согласуется со временем свекофеннского метаморфизма в Беломорском подвижном поясе. Геохимические особенности апатита и величины отношений $^{87}Sr/^{86}Sr(t)$ свидетельствуют о том, что метасоматическая переработка кианит-гранат-биотитовых гнейсов осуществлялась под влиянием нижнекорового флюида и сопровождалась привнесом LREE и выносом HREE. Несколько более низкая величина Eu-аномалии и повышенные отношения Ce vs Th , REE vs La/Sm являются отражением того, что апатит из корундсодержащих метасоматитов формировался в более окислительной обстановке, чем апатит вмещающих пород. Ни в корундсодержащих метасоматитах и плагиоклазитах, ни во вмещающих породах не выявлено каких-либо Sr-изотопных и REE-геохимических следов взаимодействия с метеорными водами.

Ключевые слова: апатит, корунд, редкоземельные элементы, редкие элементы, изотопы стронция, изотопы неодима, метасоматоз, флюиды

DOI: 10.31857/S0016752524100016, EDN: IMBJJM

ВВЕДЕНИЕ

Акцессорный апатит широко распространен как в корундсодержащих метасоматитах Хитоострова — самого крупного проявления корундсодержащих пород в Беломорском подвижном поясе, — так и в ассоциирующих с ними плагиоклазитах и во вмещающих породах: кианит-гранат-биотитовых гнейсах и гранатовых амфиболитах.

Корундсодержащие породы Беломорского пояса привлекают внимание исследователей, в первую очередь, в связи со спорным генезисом. Некоторые авторы считают корундсодержащие породы Беломорского пояса глиноземистыми метаморфическими породами (Лебедев и др., 1974; Крылов и др., 2011), другие поддерживают гипотезу метасоматического генезиса пород с корундом (Терехов, Левицкий, 1991; Серебряков, 2004 и ссылки в них). В пользу метасоматической природы корундсодержащих пород свидетельствует наличие закономерной минеральной зональности, интерпретируемой как метасоматическая (Серебряков, 2004). Данные термодинамического моделирования процесса формирования корундсодержащих пород (проявление Хитоостров) показали, что эти породы — метасоматиты, которые сформировались путем десиляции кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи с привносом натрия и выносом калия во время свекофеннского этапа регионального метаморфизма (Акимова, Кольцов, 2022). Однако источник флюида, вызвавшего метасоматическое преобразование кианит-гранат-биотитовых гнейсов, остается невыясненным.

Спорным также остается и генезис плагиоклазитов, пространственно ассоциирующих с корундсодержащими породами. Плагиоклазиты могут представлять собой тыловые зоны в метасоматической зональности корундсодержащих пород, но нельзя исключать, что они сформировались в результате десиляции лейкосом, присутствовавших в протолите корундсодержащих метасоматитов.

Корундсодержащие породы проявления Хитоостров в Беломорском поясе характеризуются уникальным изотопным составом кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ в них достигает -27‰ , $\Delta^{17}\text{O}$ до -14‰ , а δD опускается до -235‰), поэтому ряд исследователей предполагает участие метеорных вод в процессе минералообразования. Существуют разнообразные гипотезы о происхождении аномалии изотопного состава кислорода:

1. Аномалия изотопного состава кислорода унаследована от протолита корундсодержащих пород — своеобразных кор выветривания, обогащенных легким изотопом кислорода вследствие взаимодействия с метеорными водами. Далее породы кор выветривания были захоронены вместе

с захваченным метеорным флюидом и подверглись свекофеннскому метаморфизму, который мало повлиял на изотопный состав кислорода и химический состав пород (Крылов и др., 2011, 2012; Herwartz et al., 2015 и ссылки там).

2. Корундсодержащие породы представляют собой переработанное во время свекофеннского метаморфизма фумарольное поле, существовавшее под ледником, т.е. протолит корундсодержащих пород — гидротермальные породы (Высоцкий и др., 2014 и ссылки там).

3. Протолит корундсодержащих пород — продукт гидротермальной переработки гнейсов метеорными водами, прогретыми интрузиями габброидов во время рифтогенеза 2.45 млрд лет назад (Bindeman, Serebryakov, 2011; Bindeman et al., 2014; Zakharov et al., 2017, 2019).

4. Альтернативные гипотезы предполагают участие в процессе минералообразования специфического глубинного флюида, обедненного тяжелым изотопом кислорода вследствие эндогенных процессов (Дубинина и др., 2012; Акимова и др., 2017).

Одним из методических подходов к определению генезиса пород и установлению источника метасоматического флюида является исследование геохимических (REE, редкие элементы) и Sr-Nd изотопных характеристик апатита. Геохимическая и Rb-Sr, Sm-Nd и U-Pb изотопная систематика акцессорного апатита используется для определения времени и условий его образования в осадочных, магматических и метаморфических породах (Spear, Pyle, 2002; Саватенков и др., 2003; Левский и др., 2009; Овчинникова и др., 2008, 2013; Bruand et al., 2017; Henrich et al., 2018; O'Sullivan et al., 2020; Stüeken et al., 2021 и ссылки в них). В метаморфических породах апатит является маркером степени метаморфизма (Henrich et al., 2019), а апатит из метасоматических пород несет ценную информацию об источниках, составе и эволюции флюидов (Spear, Pyle, 2002; Harlov, 2015; Zhao et al., 2015; Zirner et al., 2015; Mao et al., 2016; Adlakha et al., 2018; Li et al., 2022a, b). Апатит способен сохранять геохимические метки участия метеорных поверхностных вод в минералообразовании (Xiqiang et al., 2020).

Эта работа представляет комплексное изотопно-геохимическое исследование апатита из корундсодержащих пород и ассоциирующих с ними плагиоклазитов Хитоострова, где аномалия изотопного состава кислорода и водорода выражена наиболее явно. Отметим, что в литературе имеются лишь единичные данные об изотопном составе Sr в апатите из метаморфических пород Беломорского подвижного пояса (Саватенков и др., 2003; Левский и др., 2009), а данные для корундсодержащих пород отсутствуют.

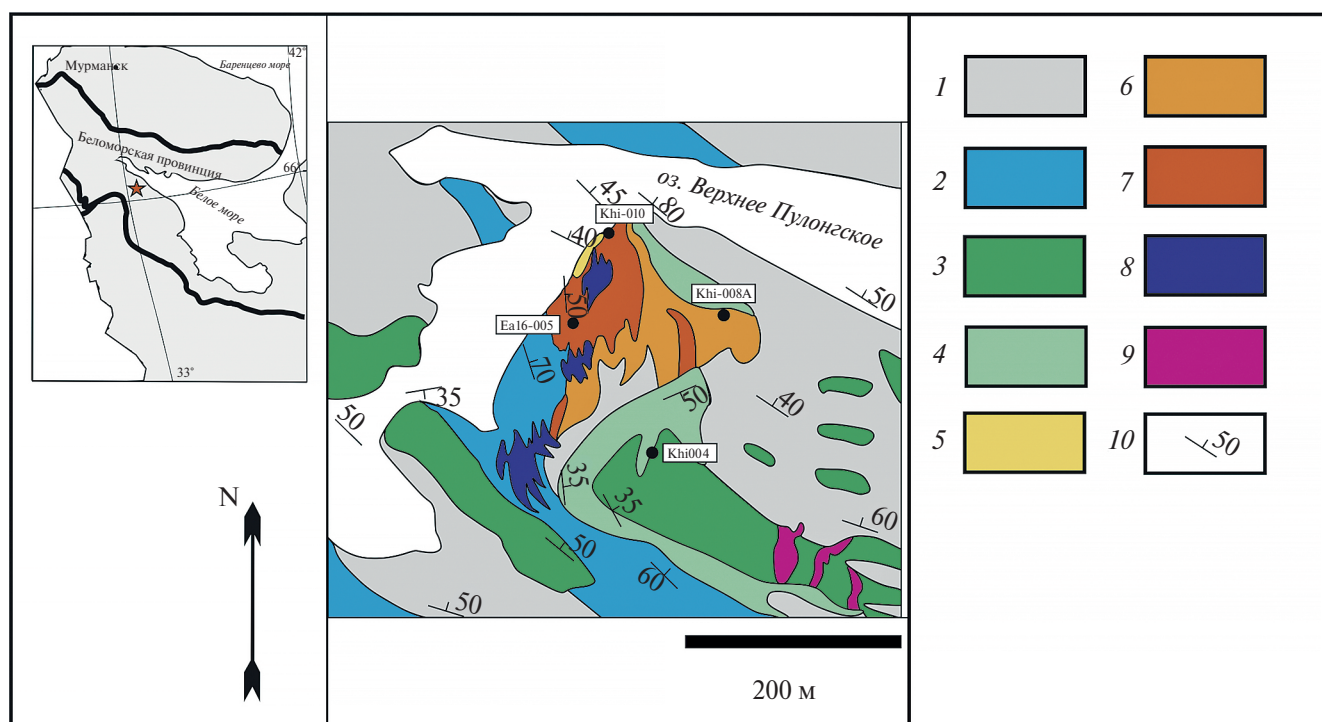


Рис. 1. Схема геологического строения проявления Хитоостров (по Bindeman et al, 2014, с изменениями) с точками отбора образцов. 1 – мигматизированные гранат-биотитовые гнейсы; 2 – мигматизированные кианит-гранат-биотитовые гнейсы; 3 – метагаббро; 4 – мигматизированные гранатовые амфиболиты; 5 – породы метасоматических зон 1 (парагенезис $Pl + Grt + Bt + Ky$), 3а (парагенезис $Pl + Grt + Bt + Crn$) (схема метасоматической зональности корундсодержащих пород приведена в (Акимова, Кольцов, 2022)); 6 – породы зон 2 (парагенезис $Pl + Grt + Bt + St$), 3б (парагенезис $Pl + Grt + Cam + St$); 7 – породы зоны 4 (парагенезис $Pl + Grt + Cam + Crn$); 8 – плагиоклазиты; 9 – пегматиты; 10 – элементы залегания. На врезке красной звездочкой показано положение проявления Хитоостров в пределах Беломорской провинции Фенноскандинавского щита.

ГЕОЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ ПОРОД ПРОЯВЛЕНИЯ ХИТООСТРОВ

Проявление корунда Хитоостров расположено вблизи юго-западной оконечности Верхнепулонгского озера, к северу от пос. Чупа Лоухского р-на республики Карелия. Породы с корундом образуют сложное линзообразное тело вблизи контакта мигматизированных кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи с мигматизированными гранатовыми амфиболитами, которые окружают тела коронитовых метагаббро (рис. 1).

Вмещающие *гранатовые амфиболиты* (образец KHi-004) характеризуются ориентированной (гнейсовидной) текстурой, порфиробластовой, среднезернистой, неравномернозернистой структурой. Минеральный состав сильно варьирует вследствие интенсивной мигматизации. Среди главных минералов можно выделить: кальциевый амфибол (магнезиальная роговая обманка) – 40–60 %, плагиоклаз (олигоклаз) – 20–40 %, гранат (альмандин) – 10–20 %, кварц – 0–10 %, биотит – единичные зерна. Кальциевый амфибол и гранат идиоморфны. Иногда встречается клинопироксен (порфиробласты до 1 см и более). Местами присутствует эпидот. Акцессорные минералы представлены апатитом, цирконом, титанитом, непрозрачными рудными минералами.

Вмещающие мигматизированные *кианит-гранат-биотитовые гнейсы* (образец Ch-1) характеризуются полосчатой, гнейсовидной текстурой, гранобластовой или порфиробластовой, мелко-среднезернистой, неравномернозернистой структурой. Минеральный состав сильно варьирует вследствие интенсивной мигматизации. Среди главных минералов можно выделить: биотит – железистый флогопит (20–50 %), плагиоклаз – олигоклаз (15–25 %), гранат – альмандин (10–25 %), кварц (15–35 %) и кианит (до 10 %). Кианит, гранат и биотит идиоморфны. Мусковит встречается в подчиненном количестве. Присутствуют акцессорные апатит, рутил, циркон, непрозрачные рудные минералы. На Хитоострове и вокруг него кианит-гранат-биотитовые гнейсы затронуты мощной

флюидной переработкой, выразившейся в обеднении пород тяжелым изотопом кислорода (Bindeman et al., 2014). Поэтому для сравнения были отобраны вмещающие кианит-гранат-биотитовые гнейсы чупинской толщи за пределами проявления (образец Ch-1, 1048-й км трассы Р-21 Кола, координаты: 66.376723° с. ш., 32.750242° в. д. в датуме WGS84).

Корундсодержащие породы (образцы Khi-008A, Khi-010, Ea16-005II) — крайне неоднородны, их текстура меняется от массивной до полосчатой и пятнистой. Структура крупно-среднезернистая, неравномернозернистая (особенно сильно варьирует размер зерен граната — примерно от 1 мм до 1 см), гранобластовая до порфиробластовой при наличии крупных зерен корунда, ставролита, граната. Среди главных минералов, как правило, преобладает плагиоклаз (олигоклаз-андезин), но количество его крайне непостоянно — от 10 до 80 %. Количество кальциевого амфибола (ряда чермакит-санагаит) варьирует от 10 до 40 %. Характерны также биотит — железистый флогопит (5–15 %) и гранат (около 20 %). Кианит, как правило, отсутствует, но зато появляются крупные кристаллы корунда. Присутствует редкий минерал натрожедрит (Серебряков, 2004). Эпизодически встречается ставролит, зачастую — в составе плагиоклаз-ставролитовых симплектитов вокруг кианита. Гранат, биотит, амфиболы идиоморфны. Размеры порфиробластов ставролита — до 2 см, присутствуют удлиненные кристаллы корунда розового цвета размером до 6 см в длину. В основной массе породы они часто окружены скоплениями кальциевого амфибола и граната. Обычно зерна корунда пронизаны сетью трещин, заполненных диаспором. Также иногда в корунде присутствуют включения парагонита, отсутствующего в матрице породы. В небольшом количестве в породах присутствуют акцессорные минералы — апатит, пирит, рутил и ильменит. Среди реакционных структур присутствуют корунд-плагиоклазовые и натрожедрит-корунд-плагиоклазовые симплектиты вокруг зерен ставролита, срастания биотита и кальциевого амфибола. Отмечаются незначительные вторичные изменения: хлоритизация биотита и амфиболов, развитие мусковита по биотиту, пелитизация плагиоклаза.

Плагиоклазиты (образец Ea16-005I) характеризуются пятнистой текстурой, гранобластовой, средне-крупнозернистой, неравномернозернистой структурой. Главным минералом является олигоклаз (обычно — слабо зональный), количество которого в породах более 90 %. В больших количествах могут встречаться гранат, биотит, кальциевый амфибол, мусковит, циркон, рутил, апатит, непрозрачные рудные минералы. Реакционных структур в плагиоклазитах не наблюдается. Вторичные изменения: пелитизация и серицитизация плагиоклаза.

Апатит в качестве акцессорного минерала наиболее обилен в корундсодержащих породах, а также присутствует в гранатовых амфиболитах, мигматизированных кианит-гранат-биотитовых гнейсах и плагиоклазитах.

МЕТОДИКА

Морфология зерен и состав апатита в различных типах пород были изучены на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) с комплектом стандартных образцов в ИГГД РАН (аналитик О. Л. Галанкина). На этом приборе также определено содержание F и Cl в апатите. Рамановские спектры апатита получены в ИГГД РАН при помощи рамановского спектрального анализатора РамМикс М532 с микроскопом Olympus BX43.

Для геохимического и изотопного анализа было осуществлено выделение мономинеральной фракции апатита из корундсодержащих и вмещающих пород Минералогической группой ИГГД РАН. Чистота мономинеральных фракций контролировалась ручным отбором под бинокуляром.

Анализ содержаний редких и редкоземельных элементов (REE) производился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре ELAN-DRC-6100 по стандартной методике в Центральной лаборатории Института Карпинского (ранее ВСЕГЕИ). При этом относительная погрешность определения элементов не превышала 5–10 %. Для построения спектров распределения REE состав апатитов был нормирован на PAAS (Pourmand et al., 2012), а для прочих геохимических построений — на состав хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Результаты анализов приведены в табл. 1.

При изучении Rb-Sr и Sm-Nd систематики ислетерые образцы апатита растворялись в 1N HCl. К полученному раствору добавляли смешанный индикатор $^{87}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ и $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$. Rb и Sr выделяли ионообменным способом на катионите Dowex AG50Wx8 (Кузнецов и др., 2021). Выделение суммы РЗЭ проводили ионообменным способом на катионите Dowex AG50Wx8 (200–400 меш) в 5N HCl в качестве элюента. Выделение Nd из суммы редкоземельных элементов проводили на смоле Ln Resin (EiChrom) в 0.3N растворе соляной кислоты, выделение Sm — на той же смоле в 0.7N растворе соляной кислоты (Горохов и др., 2007). Концентрации Rb, Sr Sm и Nd определяли масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления (Горохов и др., 1998, 2016). Изотопный состав Rb, Sr, а также Sm, Nd измеряли на многоколлекторном масс-спектрометре Triton

ТИ (ИГГД РАН) в статическом режиме. Средние значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартных образцах NIST SRM-987 и EN-1, нормированные к отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$, составляли в период работы соответственно 0.710281 ± 0.000004 (2σ , $n = 26$) и 0.709211 ± 0.000005 (2σ , $n = 20$). Результаты представлены в таблице 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфология и химический состав апатита

Апатит во всех исследованных породах представлен мелкими округлыми зернами размером около 0.2 мм (рис. 2а). Большинство изученных зерен по составу являются F-апатитом, однако несколько точек попадает в поле OH-апатита (рис. 2б). Последнее нуждается в дополнительной проверке, поскольку содержание OH^- расчетное. Хлор (до 0.4 ф.к.) отмечен только в апатите из гранатовых амфиболитов (образец Khi-004). На рамановских спектрах видно, что в апатите в заметных количествах присутствуют $(\text{CO}_3)^{2-}$ группы, причем, судя по интенсивности соответствующих полос поглощения, в апатите из корундсодержащих пород содержание CO_2 несколько выше, чем в апатите из вмещающих гнейсов (рис. 3).

Геохимия редких и редкоземельных элементов в апатите

Апатит из корундсодержащих пород на фоне вмещающих пород (гнейсов и амфиболитов) выделяется повышенным содержанием Pb (до 13.1 ppm в корундсодержащих породах против 5.63 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах и 4.35 ppm в гранатовых амфиболитах), Th (до 44.9 ppm в корундсодержащих породах против 3.85 ppm

в кианит-гранат-биотитовых гнейсах и 3.50 ppm в гранатовых амфиболитах), U (до 60.9 ppm в корундсодержащих породах против 19.6 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах и 18.9 ppm в гранатовых амфиболитах). От апатита из вмещающих гнейсов его отличает также повышенное содержание Sr, Nb, пониженное содержание Cr, Mn, Ba, Y (табл. 1).

Апатит из плагиоклазитов выделяется повышенным содержанием U, пониженным содержанием Cr, Nb, Ba.

Апатит из кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи (рис. 4) характеризуется выпуклым спектром распределения REE (при нормировании на PAAS), наклон которого меняется от положительного в области LREE к отрицательному в области HREE, с выраженной отрицательной Eu-аномалией ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.2$). Апатит из гранатовых амфиболитов характеризуется менее выпуклым спектром распределения REE без отрицательной Eu-аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.98$), содержание всех REE, кроме Eu, в нем понижено по сравнению с апатитом из вмещающих гнейсов (REE в гранатовых амфиболитах 457 ppm против 935 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах).

Апатит из корундсодержащих пород Хитоострова по спектру распределения REE схож с апатитом из кианит-гранат-биотитовых гнейсов: здесь наклон спектра тоже меняется от положительного в области LREE к отрицательному в области HREE, присутствует выраженная отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu^* от 0.22 до 0.35). Но есть и отличия: апатит из корундсодержащих пород существенно обогащен LREE (от 1216 до 1507 ppm против 532 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах и 295 ppm в гранатовых амфиболитах) и обеднен

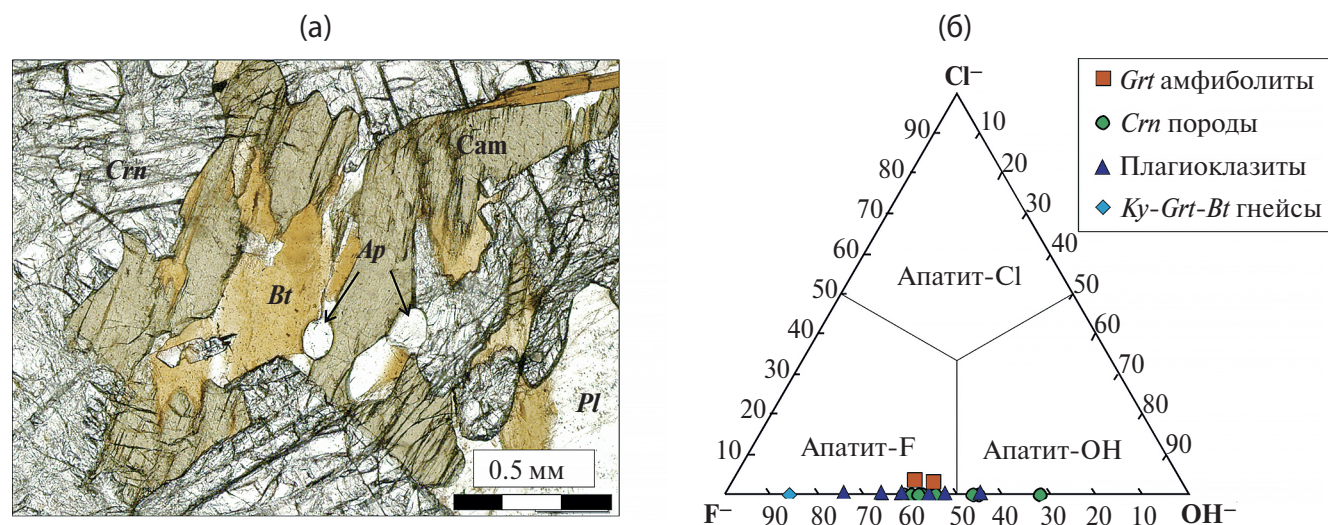


Рис. 2. Вид зерен апатита (Ap) в шлифе корундсодержащих пород (а) и химический состав апатита из различных вмещающих пород (б). Crn — корунд, Bt — биотит, Pl — плагиоклаз, Ky — кианит, Cam — кальциевый амфибол, Grt — гранат.

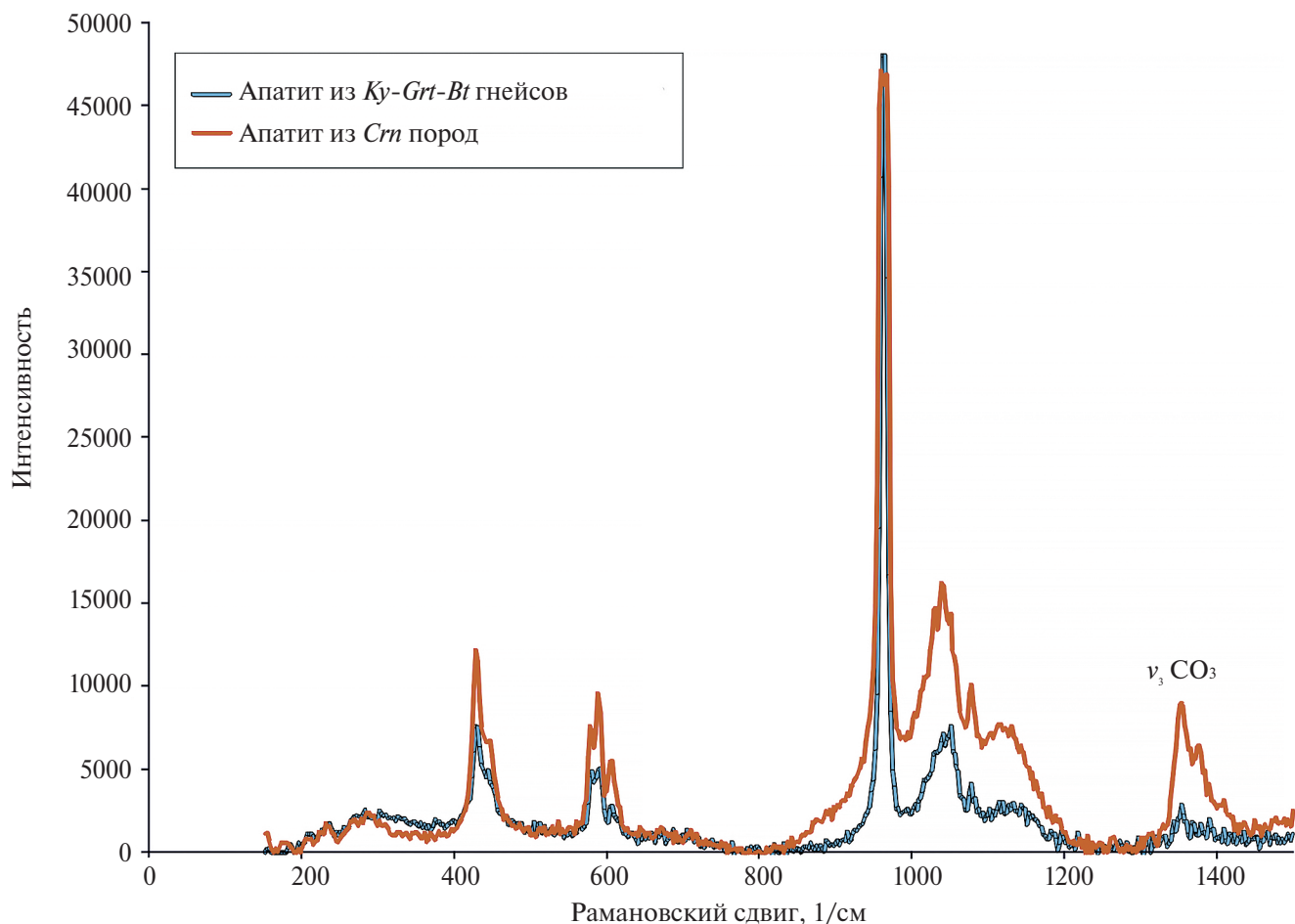


Рис. 3. Рамановские спектры апатита из корундсодержащих пород и вмещающих гнейсов. Положение пика $\nu_3 \text{CO}_3$ — по данным (Antonakos et al., 2007).

HREE (HREE+Y в корундсодержащих породах от 333 до 488 ppm против 862 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах).

Апатит из плагиоклазитов по спектру распределения REE схож с апатитом из корундсодержащих пород, но при этом он характеризуется еще более выраженным обогащением LREE (до 4320 ppm), и содержит больше HREE (до 630 ppm). Величина Eu-аномалии сопоставима с таковой в апатите из корундсодержащих пород: $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.32$.

Rb-Sr и Sm-Nd изотопная систематика апатита

Апатиты из корундсодержащих пород, гранатовых амфиболитов и плагиоклазитов характеризуются низким содержанием Rb (0.36–0.71 ppm) и невысоким содержанием Sr (231–325 ppm). Напротив, апатит из кианит-гранат-биотитового гнейса обогащен Rb до 3.63 ppm, при пониженном содержании Sr до 184 ppm. Столь низкие концентрации стронция резко отличаются от таковых в докембрийских и современных осадочных апатитах (1200–2500 ppm,

McArthur, Walsh, 1985; Овчинникова и др., 2008, 2013; Маслов, 2017). Измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатитах из корундсодержащих пород и плагиоклазитов варьирует в пределах 0.70873–0.70916. Наиболее низкое отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ установлено в апатите из гранатового амфиболита — 0.70574, а максимальное — в апатите из кианит-гранат-биотитового гнейса — 0.72680 (табл. 2).

Наиболее низкие концентрации Sm (11.1 ppm) и Nd (42.4 ppm) отмечаются в апатите из гранатового амфиболита, тогда как в апатите из корундсодержащих пород, кианит-гранат-биотитового гнейса и плагиоклазита они очень высокие, соответственно 126–415 ppm и 243–1618 ppm (табл. 2). В координатах $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ — $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ фигуративные точки всех апатитов образуют линейную зависимость, отвечающую возрасту 1800 ± 150 млн лет (СКВО = 65) (рис. 5). Исключение из расчета апатита из плагиоклазита не приводит к заметному изменению возраста, но погрешность уменьшается (1810 ± 70 млн лет, СКВО = 16). Полученная

Таблица 1. Содержание редких и редкоземельных элементов (ppm) в апатите из корундсодержащих и вмещающих пород проявления Хитоостров

Элемент	Породы						Предел обнаружения
	<i>Ky-Grt-Bt</i> гнейс	<i>Grt</i> амфиболит	<i>Crn</i> порода	<i>Crn</i> порода	<i>Crn</i> порода	<i>Bt-Grt</i> плагноклазит	
	Ch-1	Khi-004	Ea16-005II	Khi-008A	Khi-010	Ea16-005I	
Cr	159	24	68.2	18.2	108	1.39	1
Mn	201	132	41	68.9	71.3	132	—
Sr	124	267	251	252	260	302	1
Y	462	246	155	116	193	269	0.1
Nb	0.87	96.6	8.5	53.5	34.4	1.62	0.5
Ba	45.4	12.3	23.6	23.6	33.9	10.1	3
La	179	91.1	460	549	646	2392	0.01
Ce	255	143	760	636	784	2925	0.01
Pr	334	191	1045	748	963	3105	0.01
Nd	413	229	1259	916	1182	2891	0.01
Sm	660	293	1007	1209	1392	1902	0.005
Eu	137	269	271	216	302	466	0.005
Gd	735	254	555	745	910	1036	0.01
Tb	832	281	329	321	521	572	0.005
Dy	535	215	159	122	231	291	0.01
Ho	337	170	110	68	128	182	0.005
Er	224	125	69.5	47.7	75.5	132	0.01
Tm	160	89.4	49.8	36.1	51	102	0.005
Yb	129	65.9	43.8	42	48.2	95.9	0.01
Lu	104	46.9	34.6	35.4	41.3	76	0.005
Hf	2.12	8.23	1.99	9.2	3.41	4.7	0.01
Ta	0.12	15.4	0.42	0.76	0.6	0.19	0.1
Pb	5.63	4.35	9.04	13.1	7.72	11	1
Th	3.85	3.5	2.28	44.9	16.2	27.5	0.1
U	19.6	18.9	58.1	42.2	60.9	105	0.1
LREE	532	295	1431	1216	1507	4320	—
REE	935	457	1625	1432	1802	4681	—
HREE+Y	865	408	349	333	488	630	—
Sr/Y	0.27	1.09	1.62	2.17	1.35	1.12	—
La/Sm	0.42	0.48	0.71	0.7	0.72	1.95	—
Mn/Sr	1.62	0.49	0.16	0.27	0.27	0.44	—
Eu/Eu*	0.2	0.98	0.35	0.22	0.26	0.32	—
Ce/Ce*	0.99	1.02	1.01	0.98	0.98	1.06	—

Примечания. Содержание Mn в ppm рассчитано, исходя из содержаний MnO, % (данные рентгенофлуоресцентного анализа). $Eu/Eu^* = Eu/(Sm/2 + Gd/2)$, $Ce/Ce^* = Ce/(La/2 + Pr/2)$, в обеих формулах использовано хондрит-нормированное содержание элементов.

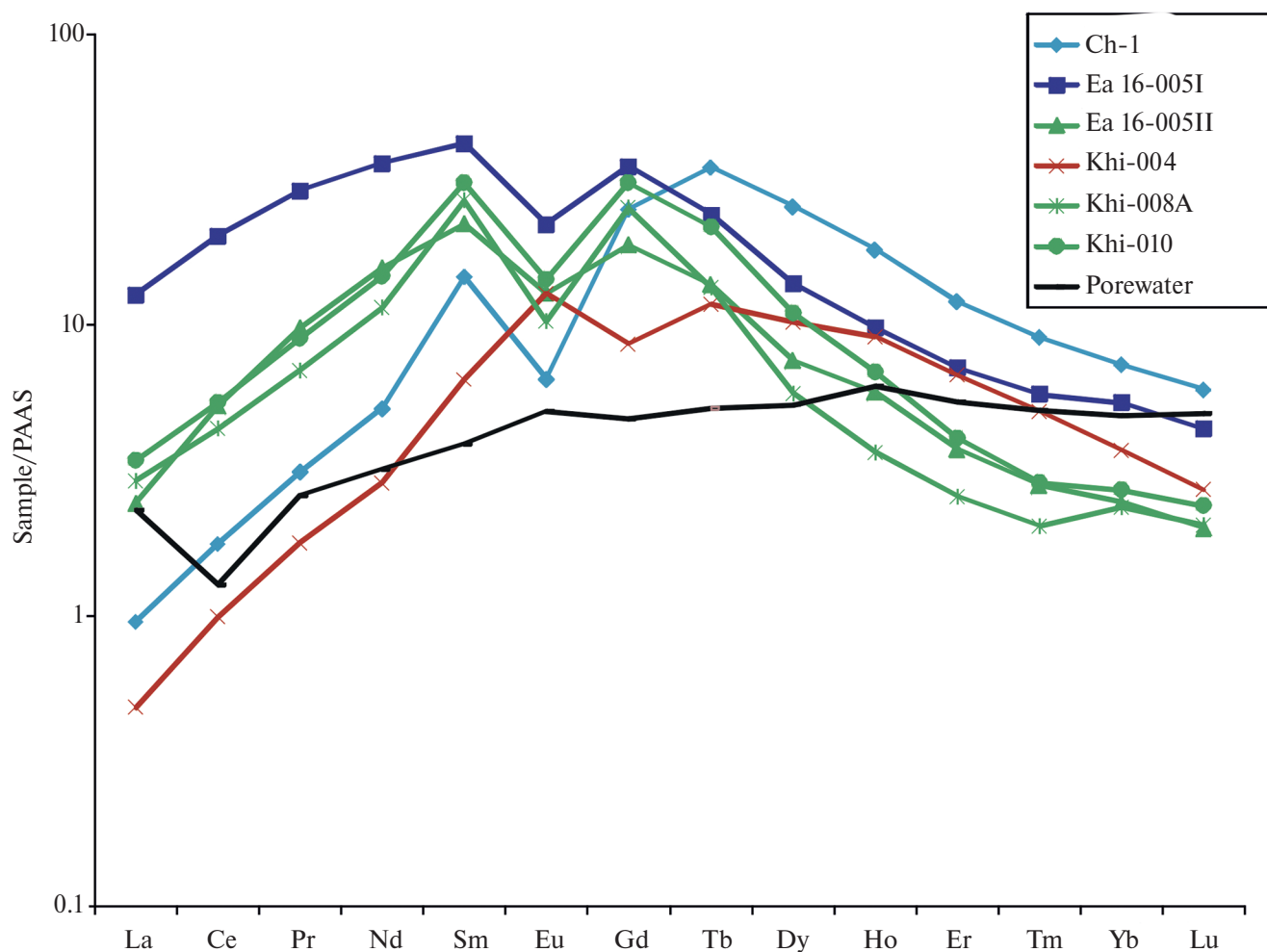


Рис. 4. PAAS-нормированные спектры распределения REE в апатите из корундсодержащих метасоматитов (зона 2 – Khi-008A, зона 4 – Khi-010, Ea16-005II), плагиоклазитов (Ea16-005I) и гранатовых амфиболитов (Khi-004) проявления Хитоостров, кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи (Ch-1). Для сравнения нанесен также состав поровых вод донных морских осадков (Porewater) по (Deng et al., 2017).

Таблица 2. Rb-Sr и Sm-Nd изотопные данные для апатита

Образец	Порода	Rb, ppm	Sr, ppm	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (t)	Sm, ppm	Nd, ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\varepsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ 1.78Ga
Ch-1	1	3.63	184	0.0573	0.72680	0.72533	126	243	0.3147	0.513606	–8.1
Ea16-005I	2	0.36	319	0.0033	0.70873	0.70865	345	1420	0.1969	0.512305	–6.6
Ea16-005II	3	0.52	283	0.0053	0.70880	0.70867	349	1618	0.1487	0.511596	–9.4
Khi-004	4	0.61	325	0.0054	0.70574	0.70560	11.1	42.4	0.1269	0.511353	–9.2
Khi-008A	3	0.64	231	0.0080	0.70893	0.70872	236	490	0.2904	0.513258	–9.3
Khi-010	3	0.71	261	0.0079	0.70916	0.70896	415	1295	0.1937	0.512138	–9.1

Примечания. Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ и значение $\varepsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ рассчитано в предположении возраста апатита 1.80 млрд лет. Порода: 1 – *Ky-Grt-Bt* гнейс, 2 – *Bt-Grt* плагиоклазит, 3 – *Cm* порода, 4 – *Grt* амфиболит по габбро.

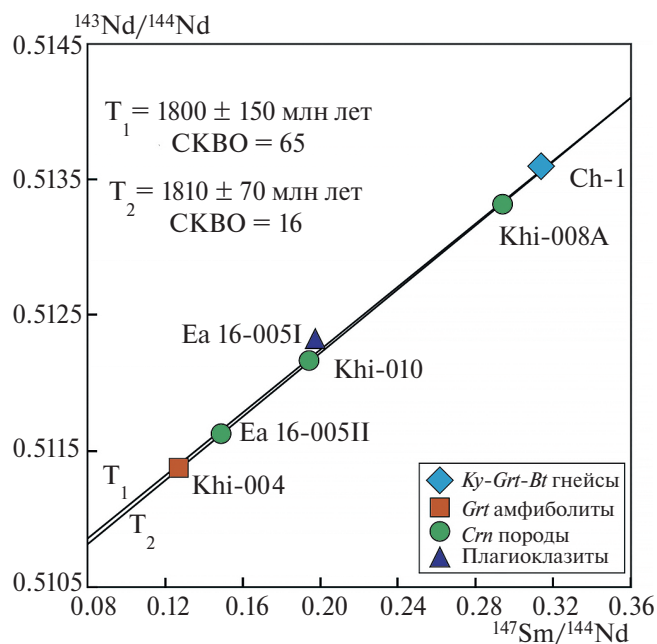


Рис. 5. Sm-Nd диаграмма для апатита (табл. 2). T_1 — линейная зависимость, рассчитанная с использованием всех точек; T_2 — после исключения точки апатита из плагноклазита (Ea16-005I).

оценка возраста — 1800 млн лет — использована при вычислении первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ и значения $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ в апатитах (табл. 2). Наличие общей линейной зависимости точек на Sm-Nd диаграмме допускает возможность отнесения изученных апатитов к одной возрастной группе. В том случае, если бы апатит из корундсодержащих пород подвергся более поздней эпигенетической/метасоматической перекристаллизации или взаимодействовал с разными флюидами на разных участках, то линейная зависимость не наблюдалась бы.

Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ в апатите из гранатового амфиболита — 0.70560, в апатите из корундсодержащих пород и плагноклазита оно варьирует в пределах 0.70865–0.70896, а в апатите из кианит-гранат-биотитового гнейса составляет 0.72533. Максимальное значение $\epsilon_{\text{Nd}}(T) = -6.6$ отмечается в апатите из плагноклазита, а в апатитах из кианит-гранат-биотитового гнейса, гранатового амфиболита и корундсодержащих пород это значение понижается от -8.1 до -9.4 .

ОБСУЖДЕНИЕ

Осадочные породы (морские осадки) нередко сохраняют геохимическую метку взаимодействия с морской водой — практически пологий PAAS-нормированный спектр распределения REE с выраженной отрицательной Ce-аномалией

(Alibo, Nozaki, 1999; Deng et al., 2017; Маслов, 2017; Özyurt et al., 2020 и ссылки там). Незначительное обогащение осадочных апатитов европием может наблюдаться в присутствии большого количества полевых шпатов или быть обусловлено окислительно-восстановительной обстановкой в поровых водах (Крупенин и др., 2023). На рис. 4 в качестве примера показан типичный спектр распределения REE в поровых водах донных морских осадков (по Дубинин, 2006; Deng et al., 2017). Как-либо сходств со спектрами распределения REE в апатите из изученных пород он не обнаруживает. Но, несомненно, учесть все возможные вариации состава донных морских осадков в рамках данного исследования невозможно.

Ответить на вопрос, находились ли исследуемые породы в равновесии с морской водой или с глубинным высокотемпературным гидротермальным флюидом, можно также, используя отношения Sm/Yb и Y/No. Отношение Sm/Yb в глубинных флюидах существенно выше, чем в поверхностных водах (Alexander et al., 2008). Не менее важным геохимическим индикатором является отношение Y/No. Вследствие геохимического сходства Y и No, имеющих одинаковые валентности и близкие ионные радиусы, эти элементы остаются тесно связанными во многих геохимических процессах, что приводит к поддержанию отношения Y/No близким к хондритовому в разнообразных продуктах эндогенных процессов (Bau, Dulski, 1999). В противоположность эндогенным образованиям, поверхностные водные флюиды и осадки часто характеризуются отношениями Y/No, отличными от хондритовых (более высокими).

Как видно из рис. 6, в апатитах из всех исследованных проб отношение Y/No сохраняется близким к хондритовому, а отношение Sm/Yb существенно выше, чем в поверхностных водах.

Содержание и распределение REE в апатите — ценный источник информации о среде минералообразования. Так, содержание REE и величина Eu- и Ce-аномалий являются маркером окислительно-восстановительных условий в магме или гидротермальном флюиде (Drake, 1975; Cao et al., 2011; Mao et al., 2016); информативными оказываются также диаграммы в координатах Ce vs Th, REE vs La/Sm (Belousova et al., 2002). Поскольку большинство этих диаграмм разработано для магматических пород, мы можем опираться лишь на относительное положение точек на таких диаграммах. На диаграммах Ce/Ce* vs Eu/Eu* (рис. 7), Ce vs Th, REE vs La/Sm (рис. 8 а, б) видно, что апатит из корундсодержащих пород и, в особенности, плагноклазитов кристаллизовался в среде с более высокой фугитивностью кислорода, нежели апатит из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов. Положение фигуративной точки апатита

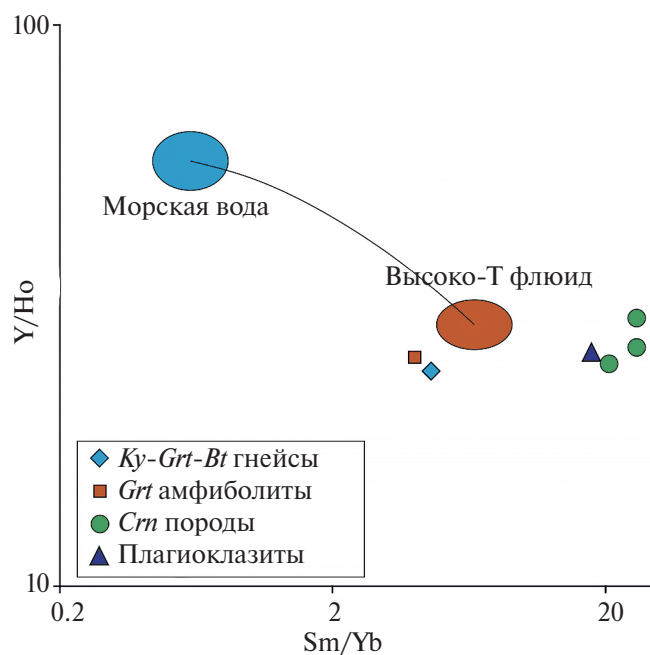


Рис. 6. Состав апатитов на диаграмме Sm/Yb vs Y/No и сравнение с составом морской воды и высокотемпературного гидротермального флюида — по Alexander et al., 2008.

из гранатовых амфиболитов менее информативно, требуются дополнительные исследования.

В апатитах из всех исследованных пород содержание Th (от 2.28 до 44.9 ppm) и отношение

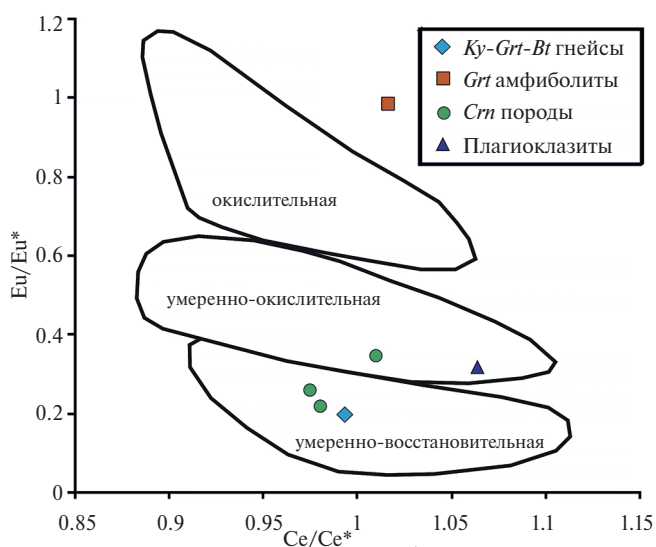


Рис. 7. Состав апатитов на генетической диаграмме Ce/Ce* vs Eu/Eu* и сравнение с полями различных окислительно-восстановительных обстановок минералообразования по (Cao et al., 2011).

Mn/Sr (от 0.16 в корундсодержащих породах до 1.62 в кианит-гранат-биотитовых гнейсах) укладываются в диапазон, характерный для апатита из метаморфических пород (Henrich et al., 2018). Однако на диаграмме Mn/Sr vs Th за счет более высокого содержания Sr (251–260 ppm в корундсодержащих породах, 302 ppm в плагиоклазитах против 124 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах)

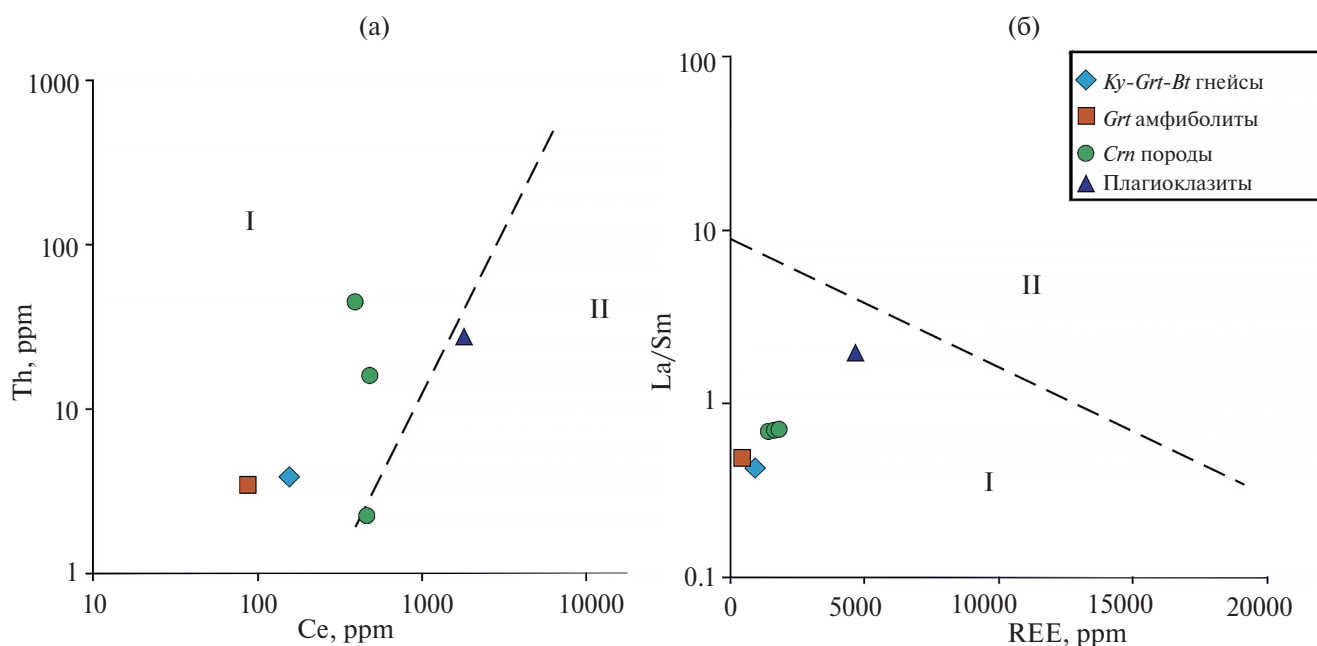


Рис. 8. Состав апатитов на диаграммах Ce vs Th (a) и REE vs La/Sm (б), используемых для оценки redox-условий. Поле I соответствует породам с $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 1$, поле II — породам с $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} > 1$ (Belousova et al., 2002).

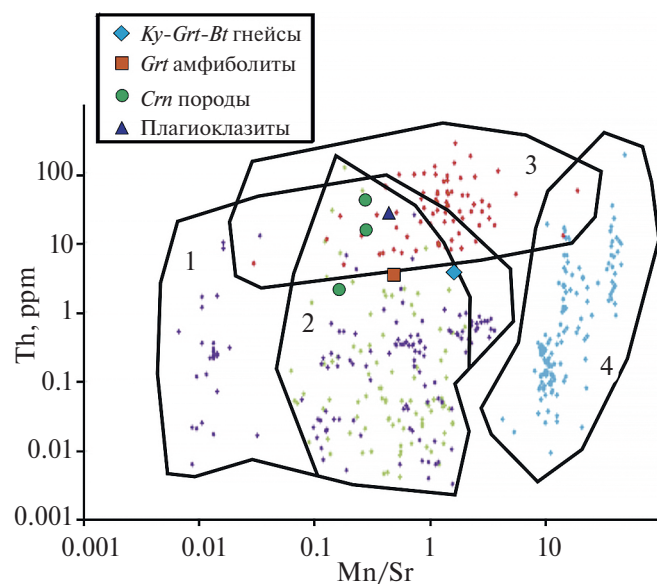


Рис. 9. Состав апатитов на генетической диаграмме Mn/Sr vs Th с нанесенными полями и сравнение с составом различных метаморфических пород (по Henrich et al., 2018). Условные обозначения: 1 – метапелиты, 2 – метабазиты, 3 – ортогнейсы, 4 – парагнейсы.

фигуративные точки апатита из корундсодержащих пород и плагиоклазитов смещены относительно точек апатита из кианит-гранат-биотитовых гнейсов (рис. 9). На диаграмме Sr/Y vs LREE (O'Sullivan et al., 2020) фигуративные точки состава апатита из большинства проанализированных пород также проецируются в поле составов апатита среднетемпературных метаморфических пород, но точки апатита из корундсодержащих пород здесь немного смещены относительно точек состава апатита из вмещающих пород (рис. 10), что происходит вследствие повышения содержания Sr и LREE в апатите из корундсодержащих пород. Интересным представляется тот факт, что фигуративная точка состава апатита из плагиоклазитов на этой диаграмме попадает в поле кислых магматических пород.

Геохимическое и изотопно-геохимическое исследование апатита из корундсодержащих и вмещающих пород позволяет нам высказать некоторые соображения об их генезисе.

Апатит из корундсодержащих метасоматитов по спектру распределения REE схож с апатитом из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов: и в том, и в другом случае наблюдается выпуклый, «шапообразный» спектр распределения REE с обогащением средними REE и выраженной отрицательной Eu-аномалией ($Eu/Eu^* 0.20-0.35$). Такое сходство можно объяснить только тем, что апатит из корундсодержащих метасоматитов наследовал спектр распределения REE (в силу склонности REE

к малоподвижному поведению) метаморфического апатита из кианит-гранат-биотитовых гнейсов в процессе метасоматической переработки последних. При этом апатит из вмещающих гранатовых амфиболитов характеризуется иным профилем распределения REE: менее выпуклым спектром без отрицательной Eu-аномалии, кроме того, содержание всех REE, кроме Eu, в нем понижено, по сравнению с апатитом из вмещающих гнейсов. Таким образом, данные по распределению REE в апатите из корундсодержащих метасоматитов и вмещающих пород подтверждают обоснованный геологическими и петрографическими наблюдениями разных авторов (Серебряков, 2004; Акимова, Скублов, 2021) вывод о том, что протолитом корундсодержащих метасоматитов явились кианит-гранат-биотитовые гнейсы чупинской толщи.

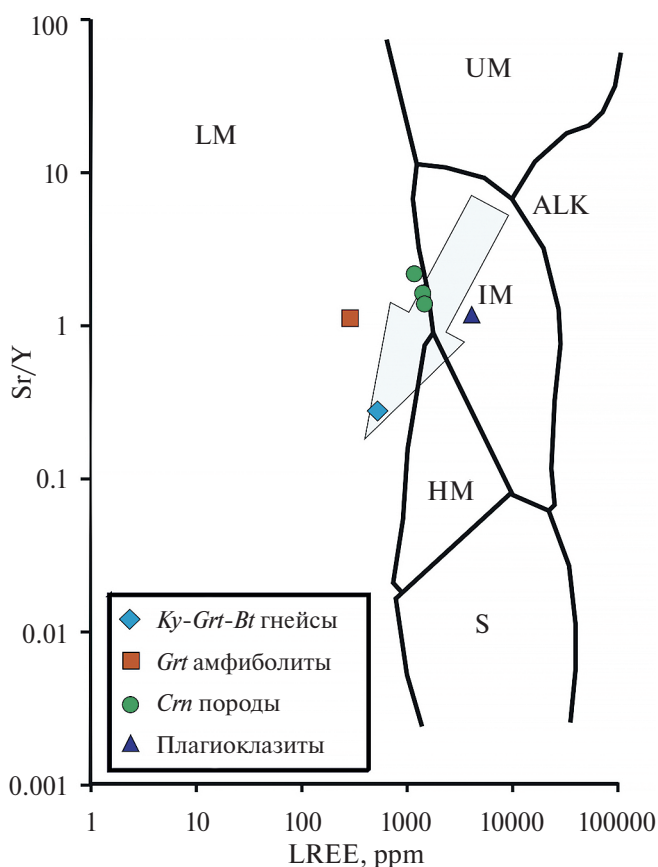


Рис. 10. Состав апатитов на генетической диаграмме Sr/Y vs LREE с полями главных типов горных пород по (O'Sullivan et al., 2020). Условные обозначения: ALK – щелочные магматические породы, HM – породы высоких ступеней метаморфизма и мигматиты, IM – гранитоиды I-типа и мафические магматические породы, LM – породы низких и средних ступеней метаморфизма, метасоматиты, S – гранитоиды S-типа, UM – ультрамафиты, в т.ч. карбонатиты, лерцолиты, пироксениты. Стрелкой показан предполагаемый тренд флюидной переработки.

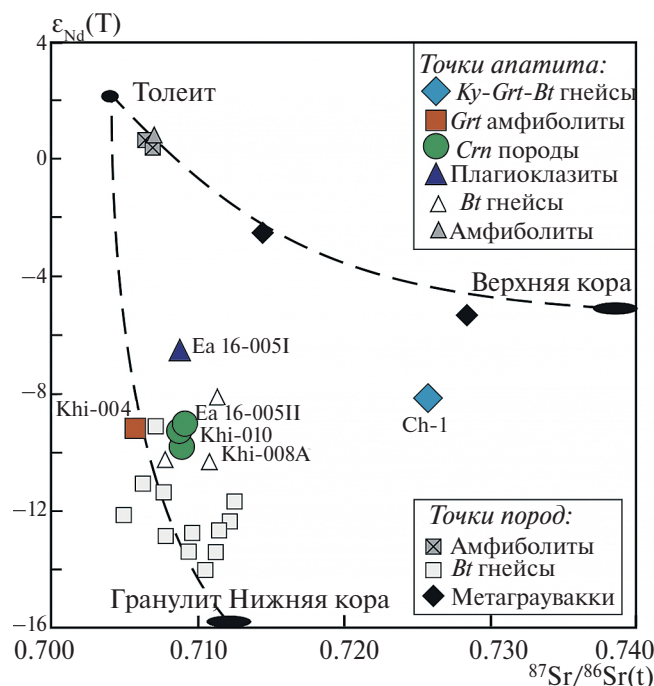


Рис. 11. Положение точек апатита (табл. 2) на диаграмме $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t) - \epsilon_{\text{Nd}}(T)$ с полями возможных источников флюида: мантийный, гранулитовый-нижнекоровый и верхнекоровый (по Фор, 1989). Пунктирные линии отражают смещения между источниками. Для сравнения приведены $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t) - \epsilon_{\text{Nd}}(T)$ данные для палеопротерозойских амфиболитов и биотитовых гнейсов Терского блока Беломорского пояса и апатитов из них (Саватенков и др., 2003; Левский и др., 2009) и для палеопротерозойских сланцевых метаграувакк ладожской серии (Ларин, 2011).

Апатит из плагиоклазитов также демонстрирует “шапкообразный” спектр распределения REE с выраженной отрицательной Eu-аномалией и по спектру распределения REE схож с апатитом из корундсодержащих пород, что, вероятно, свидетельствует об их генетическом родстве.

Интерес представляет тот факт, что апатит из корундсодержащих пород и плагиоклазитов сформировался в более окислительных условиях, нежели апатит из вмещающих пород, о чем свидетельствуют несколько более низкая величина Eu-аномалии и повышенные отношения $\text{Ce} \text{ vs } \text{Th}$, $\text{REE} \text{ vs } \text{La/Sm}$. Вероятно, эти особенности приобретены под влиянием больших количеств водного флюида.

При этом в апатите из корундсодержащих метасоматитов и плагиоклазитов на фоне вмещающих пород (как гнейсов, так и амфиболитов) фиксируются еще некоторые особенности, которые можно связать именно с воздействием флюида на породы.

Существенное обогащение апатита LREE на фоне вмещающих пород, описанное ранее и в других минералах корундсодержащих

метасоматитов (Акимова, Скублов, 2021), можно связать с мобильностью LREE во флюиде, участвовавшем в процессе метасоматоза (Spear, Pyle, 2002; Harlov, 2015; Zirner et al., 2015; Li et al., 2022a). В апатите из корундсодержащих метасоматитов также отмечается некоторое обеднение HREE, не наблюдавшееся в других минералах этих пород и, вероятно, тоже связанное с мобильностью этих элементов при метасоматозе, либо с тем, что HREE предпочтительно концентрировались в каком-то другом минерале. Однако такого обогащения HREE ни в одном из минералов корундсодержащих пород выявлено не было (Акимова, Скублов, 2021).

Пониженные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ (0.70560–0.70896) в сочетании с повышенным содержанием Sr и LREE могут свидетельствовать о нижнекоровом источнике флюида, приведшего к метасоматический переработке кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи. Стоит добавить, что сравнение состава апатита из изученных пород с составом поровых вод донных морских осадков не выявило каких-либо сходств в распределении REE в тех и других. При этом отношения Y/No и Sm/Yb в апатитах из всех исследованных проб близки к хондритовым значениям (рис. 6), что характерно для минералов, кристаллизующихся в глубинных высокотемпературных обстановках, а не в поверхностных водах.

Отметим, что схожие особенности состава апатита, связанные с воздействием флюида (обогащение LREE, Sr, обеднение HREE), выявлены по результатам исследования редкоэлементного состава диопсида, апатита и рутила из мраморов UHP-комплекса Даби-Сулу, породы которого тоже известны своим аномально изотопно-легким кислородом (Liu et al., 2017). В породах IOA (iron oxide-apatite)-месторождения Макоу выявлен гидротермальный апатит, отличающийся от магматического апатита повышенным отношением LREE/HREE, что также связывается с флюидным воздействием (Liu et al., 2020).

На графике $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t) - \epsilon_{\text{Nd}}(T)$ фигуративные точки апатитов из корундсодержащих пород, плагиоклазита и гранатового амфиболита лежат в области гранулитов и метаморфизованных пород нижней коры (рис. 11). Точка образца апатита из кианит-гранат-биотитового гнейса смещена к полю верхнекоровых пород, что может указывать на обогащение протолита этого гнейса осадочным материалом, в частности, материалом кор выветривания. Это предположение подтверждается обогащением кианит-гранат-биотитового гнейса Rb и повышенным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$.

Как следует из полученных Sr-Nd изотопных данных, все образцы апатита из корундсодержащих пород характеризуются схожими первичными

отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ (0.70867–0.70896) и $\varepsilon_{\text{Nd}}(T)$ (от –9.4 до –9.1), меняющимися в довольно узких пределах (рис. 11). Эти значения отличаются от тех, что получены для вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи, но близки к Sr-Nd изотопной характеристике, полученной для апатита из биотитовых плагиогнейсов (“серых” гнейсов ТТГ-ассоциации) в северной части Беломорского пояса – в области сочленения Терской и Имандра-Варзугской структур (Саватенков и др., 2003; Левский и др., 2009). В свою очередь, низкое отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ в изученном апатите (0.70560) из гранатового амфиболита согласуется с такими же низкими отношениями в палеопротерозойских амфиболитах Терского блока и апатитах из них (0.7064–0.7067, Саватенков и др., 2003).

Важно отметить, что, за исключением кианит-гранат-биотитового гнейса, первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ в изученных апатитах из корундсодержащих пород, гранатового амфиболита и плагиоклазита (0.7056–0.7089) значительно ниже таковых в осадочных апатитах из протерозойских алевроглинистых пород и кор выветривания (0.7113–0.7251) (Овчинникова и др., 2008, 2013; Stüeken et al., 2021; Крупенин и др., 2023), которые, по-видимому, заимствовали стронций с повышенным содержанием радиогенного изотопа ^{87}Sr на стадии диagenеза из вмещающих силикокластических пород вблизи зоны сульфат-редукции.

В этой связи, интересным представляется тот факт, что отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ в апатите из корундсодержащих метасоматитов значительно ниже, чем в апатите из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов: 0.70867–0.70896 против 0.72533. Можно было бы предположить, что стронций в апатите корундсодержащих метасоматитов унаследован от их метаморфического протолита, если допустить, что это были ортогнейсы, подобные тем, что исследованы в области сочленения Терской и Имандра-Варзугской структур. Однако геологические, петрографические данные и спектры распределения REE в апатите свидетельствуют о том, что протолитом корундсодержащих метасоматитов были гнейсы чупинской толщи. В том случае, если бы стронций в апатите корундсодержащих метасоматитов был унаследован от их метаморфического протолита, отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ было бы значительно выше и сравнимо с апатитом в кианит-гранат-биотитовых гнейсах. Это позволяет высказать предположение, что апатит корундсодержащих метасоматитов приобрел стронций с низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ под воздействием нижнекорового флюида, что подтверждается пониженными значениями ε_{Nd} .

Таким образом, наши новые данные подтверждают ранее высказанные суждения о том, что корундсодержащие породы проявления Хитоостров

имеют метасоматическую природу, их протолитом были кианит-гранат-биотитовые гнейсы и что в процессе их формирования участвовал нижнекоровый глубинный флюид.

Полученная оценка Sm-Nd возраста апатитов проявления Хитоостров (около 1800 млн лет) несколько моложе возраста свекофеннского этапа регионального метаморфизма в Беломорском подвижном поясе (Скублов и др., 2017) и U-Pb возраста метаморфической перекристаллизации циркона в корундсодержащих породах участка Хитоостров, который составляет 1894 ± 17 млн лет (Серебряков и др., 2007). Наиболее близкие оценки Sm-Nd возраста были получены для апатита из плагиогнейсов Беломорского пояса на юге Кольского полуострова – около 1.77 млрд лет (Саватенков и др., 2003). По всей видимости, наблюдаемое различие Sm-Nd возраста апатитов и U-Pb возраста метаморфических кайм циркона связано с различием температур закрытия двух изотопных систем.

Поведение компонентов Sm-Nd изотопной системы в апатите изучено слабо. Согласно экспериментальным данным, нарушение замкнутости Sm-Nd изотопной системы в апатите путем термически активируемой объемной диффузии происходит при 700°C (Cherniak, 2010). Однако многими исследователями было выявлено переуравновешивание Sm-Nd изотопной системы в апатите при более низких температурах (около 500–600°C) (Hammerli et al., 2014; Janots et al., 2018; Hammerli et al., 2019; Fisher et al., 2020; Hammerli, Kemp, 2021). В ряде случаев этот факт интерпретируется как следствие перекристаллизации апатита в присутствии расплава или флюида, а не как результат объемной диффузии (Hammerli et al., 2014; Janots et al., 2018).

В нашем случае свекофеннский возраст апатита из всех исследованных пород является свидетельством переуравновешивания компонентов Sm-Nd изотопной системы в апатите из этих пород при метаморфизме в присутствии флюида. Выявленные в корундсодержащих метасоматитах свидетельства подвижности REE также говорит о том, что Sm-Nd изотопные характеристики протолита корундсодержащих пород не могли сохраниться. Подвижное поведение REE в экспериментах с апатитом обычно сопровождалось переуравновешиванием компонентов Sm-Nd изотопной системы (Li et al., 2022b). Поэтому маловероятно, что полученные значения $\varepsilon_{\text{Nd}}(T)$ в апатите из корундсодержащих пород унаследованы от протолита, с большей вероятностью можно предполагать, что они приобретены апатитом под воздействием флюида.

Наши новые данные подвергают сомнению гипотезы, которые объясняют аномально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (до –27‰) в корундсодержащих породах Хитоострова участием метеорного

(ледникового) флюида или формированием кор выветривания на поверхности (Крылов и др., 2011, 2012; Bindeman, Serebryakov, 2011; Bindeman et al., 2014; Высоцкий и др., 2014; Herwartz et al., 2015; Zakharov et al., 2017, 2019). Гипотетическое участие огромного количества метеорных вод в минералообразовании неминуемо должно было бы отразиться на Sr-изотопных и REE-геохимических характеристиках апатита. Представленные нами изотопно-геохимические данные по апатитам ни в корундсодержащих метасоматитах и плагиоклазитах, ни во вмещающих породах не выявили каких-либо следов взаимодействия с метеорными (поверхностными) водами.

Несомненно, учитывая свекофеннский возраст всех исследованных апатитов, трудно судить об особенностях среды минералообразования на более ранних этапах эволюции пород.

ВЫВОДЫ

1. Сходство спектров распределения REE в апатите из корундсодержащих метасоматитов проявления Хитоостров и из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов свидетельствует о том, что протолитом корундсодержащих метасоматитов явились гнейсы чупинской толщи. При этом сходство спектра распределения REE в апатите из корундсодержащих метасоматитов и плагиоклазитов может свидетельствовать об их генетическом родстве.

2. Апатит в кианит-гранат-биотитовых гнейсах подвергся метасоматической переработке и под влиянием флюида приобрел повышенное содержание Sr и LREE, при этом частично потерял HREE. Вероятно, под воздействием высокотемпературного флюида были приобретены также отрицательная Eu-аномалия и повышенные отношения Ce vs Th , REE vs La/Sm .

3. Отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ и $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ в апатитах из корундсодержащих пород и плагиоклазитов отличаются от таковых в апатите из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов, несмотря на сходство спектров распределения REE, но обнаруживают сходство со значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и ϵ_{Nd} , полученными для апатита из нижнекоровых пород — ортогнейсов в северной части Беломорского пояса, в области сочленения Терской и Имандра-Варзугской структур.

4. Пониженные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ (0.70560–0.70896) и $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ (от –9.4 до –9.1) в апатитах из корундсодержащих пород и плагиоклазитов в сочетании с повышенным содержанием Sr и LREE свидетельствуют о нижнекоровом (глубинном) источнике флюида, участвовавшего в минералообразовании

на свекофеннском этапе перекристаллизации пород около 1.80 млрд лет назад.

Авторы благодарны **К.И. Лохову** (ВСЕГЕИ) за консультации, **Е.Н. Козлову** (ГИ КНЦ РАН) за помощь в организации и проведении полевого сезона, **Л.А. Ивановой** (ИГГД РАН) за помощь в пробоподготовке. Авторы благодарят научного редактора **А.В. Чугаева** (ИГЕМ РАН) и двух рецензентов за конструктивные и полезные замечания, которые позволили значительно улучшить рукопись.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИГГД РАН (тема НИР FMUW-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимова Е.Ю., Козлов Е.Н., Лохов К.И. (2017) Происхождение корундовых пород Беломорского подвижного пояса по данным геохимии изотопов благородных газов. *Геохимия*. (11), 1015–1026.
- Akimova E. Yu., Kozlov E.N., Lokhov K.I. (2017) Origin of corundum rocks of the Belomorian mobile belt: Evidence from noble gas isotope geochemistry. *Geochem. Int.* **55** (11), 1000–1009.
- Акимова Е.Ю., Скублов С.Г. (2021) Распределение редкоземельных элементов в породообразующих минералах корундсодержащих пород проявления Хитоостров (Северная Карелия). *Вестник СПбГУ. Науки о Земле*. **66** (4), 686–705.
- Акимова Е.Ю., Кольцов А.Б. (2022) Термодинамическое моделирование процесса формирования корундсодержащих метасоматитов Беломорского подвижного пояса (Фенноскандинавский щит). *Петрология*. **30** (1), 69–90.
- Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И. и др. (2014) Геохимия стабильных изотопов кислорода и водорода корундоносных пород и минералов Северной Карелии как индикатор необычных условий их формирования. *Геохимия*. (9), 843–853.
- Vysotskiy S.V., Ignat'ev A.V., Levitskii V.I. et al. (2014) Geochemistry of stable oxygen and hydrogen isotopes in minerals and corundum-bearing rocks in northern Karelia as an indicator of their unusual genesis. *Geochem. Int.* **52** (9), 773–782.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Мележик В.А. и др. (1998) Изотопный состав стронция в верхнеятулийских доломитах туломозерской свиты, Юго-Восточная Карелия. *ДАН*. **360** (4), 533–536.
- Горохов И.М., Мельников Н.Н., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Турченко Т.Л. (2007). Sm-Nd систематика тонкозернистых фракций нижнекембрийских “синих глин” Северной Эстонии. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 536–551.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В. и др. (2016) Изотопный состав Pb, Sr, O и C в метакarbonатных породах дербинской свиты (Восточный Саян): хемотратиграфическое и геохронологическое значение. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **24** (1), 1–20.
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Дубинина Е.О., Перчук А.Л., Корепанова О.С. (2012) Изотопно-кислородные эффекты при дегидратации

- глаукофанового сланца: экспериментальные данные при P - T параметрах зоны субдукции. *ДАН*. **444** (5), 1–5.
- Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Замятин Д.А., Панкрусина Е.А., Лепеха С.В. (2023) Состав и условия образования позднедокембрийских осадочных фосфоритов, венд Среднего Урала. *Литология и поленные ископаемые*. **2**, 111–139.
- Крылов Д.П., Сальникова Е.Б., Федосеенко А.М. и др. (2011) Возраст и происхождение корундсодержащих пород о-ва Хитоостров, Северная Карелия. *Петрология*. **19** (1), 80–88.
- Крылов Д.П., Глебовицкий В.А., Скублов С.Г., Толмачева Е.В. (2012) Редкоземельные и редкие элементы в разновозрастных цирконах из корундсодержащих пород Хитоострова (Северная Карелия). *ДАН*. **443** (3), 352–357.
- Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Азимов П.Я., Дубинина Е.О. (2021) Sr- и С-хемостратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях средне-температурного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия. *Петрология*. **29** (2), 172–194.
- Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 402 с.
- Лебедев В.К., Калмыкова Н.А., Нагайцев Ю.В. (1974) Корунд-ставролит-роговообманковые сланцы Беломорского комплекса. *Советская геология*. (9), 78–89.
- Левский Л.К., Морозова И.М., Левченков О.А. и др. (2009) Изотопно-геохронологические системы в метаморфических породах (о-в Поньгома, Беломорский подвижный пояс). *Геохимия*. (3), 227–244.
- Levsky L.K., Morozova I.M., Levchenkov O.A. et al. (2009) Isotopic-geochronological systems in metamorphic rocks: Pon'goma Island, Belomorian mobile belt. *Geochem. Int.* **47** (3), 215–230.
- Маслов А.В. (2017) Доордовикские фосфориты и палеоокеанография: краткий геохимический экскурс в систематику редкоземельных элементов. *Литосфера*. **1**, 5–30.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Турченко Т.Л. (2008) Pb-Pb возраст преобразования осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях, саткинская свита Южный Урал. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **16** (2), 35–40.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Гороховский Б.М., Маслов А.В. (2013) Pb-Pb возраст и Sr-изотопная характеристика среднерифейских фосфоритовых конкреций: зигазино-комаровская свита Южного Урала. *ДАН*. **451**(4), 430–434.
- Саватенков В.М., Морозова И.М., Левский Л.К. (2003) Sm-Nd, Rb-Sr и K-Ar изотопные системы в условиях регионального метаморфизма (Беломорский пояс, Кольский п-в). *Геохимия*. (3), 275–292.
- Savatenkov V.M., Morozova I.M., Levskii L.K. (2003) Sm-Nd, Rb-Sr, and K-Ar isotopic systems under regional metamorphism: Evidence from the Belomorian Belt, Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **41** (3), 245–260.
- Серебряков Н.С. (2004) Петрология корундсодержащих пород чупинской толщи Беломорского подвижного пояса (на примере Чупинского сегмента). Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., ИГЕМ РАН. 30 с.
- Серебряков Н.С., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А., Пресняков С.Л. (2007) Первое локальное Th-U-Pb датирование циркона метасоматитов Беломорского подвижного пояса. *ДАН*. **413** (3), 388–392.
- Скублов С.Г., Азимов П.Я., Ли С.Х. и др. (2017) Полиметаморфизм чупинской толщи Беломорского подвижного пояса (Фенноскандия) по данным изотопно-геохимического (U-Pb, REE, O) исследования циркона. *Геохимия*. (1), 3–16.
- Skublov S.G., Azimov P. Ya., Li X.-H. et al. (2017) Polymetamorphism of the Chupa Sequence of the Belomorian mobile belt (Fennoscandia): Evidence from the isotope-geochemical (U-Pb, REE, O) study of zircon. *Geochem. Int.* **55** (1), 47–59.
- Терехов Е.Н., Левицкий В.И. (1991) Геолого-структурные закономерности размещения корундовой минерализации в Северо-Западном Беломорье. *Известия вузов. Геология и разведка*. (6), 3–13.
- Фор Г. (1989) Основы изотопной геологии. М.: Мир, 590 с.
- Adlakha E., Hanley J.J., Falck H., Boucher B. (2018) The origin of mineralizing hydrothermal fluids recorded in apatite chemistry at the Cantung W-Cu skarn deposit, NWT, Canada. *Eur. J. Mineral.* (30), 1095–1113.
- Alexander B.W., Bau M., Andersson P., Dulski P. (2008) Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (72), 378–394.
- Alibo D.S., Nozaki Y. (1999) Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (63), 363–372.
- Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T. (2007) Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*. (28), 3043–3054.
- Bau M., Dulski P. (1999) Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chem. Geol.* (155), 77–90.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I. (2002) Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type. *J. Geochem. Explor.* (76), 45–69.
- Bindeman I.N., Serebryakov N.S. (2011) Geology, Petrology and O and H isotope geochemistry of remarkably ^{18}O depleted Paleoproterozoic rocks of the Belomorian Belt, Karelia, Russia, attributed to global glaciation 2.4 Ga. *Earth Planet. Sci. Lett.* (306), 163–174.
- Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K. et al. (2014) Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in ^{18}O Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia. *Geosphere*. (10), 308–339.
- Bruand E., Fowler M., Storey C., Darling J. (2017) Apatite trace element and isotope applications to petrogenesis and provenance. *Am. Mineral.* (102), 75–84.
- Cao M., Li G., Qin K., Seitmuratova E.Y., Liu Y. (2011) Major and trace element characteristics of apatites in granitoids from central Kazakhstan: implications for petrogenesis and mineralization. *Resour. Geol.* (62), 63–83.

- Cherniak D.J. (2010) Diffusion in Accessory Minerals: Zircon, Titanite, Apatite, Monazite and Xenotime. *Rev. Mineral. Geochem.* **72** (1), 827–869.
- Deng Y.N., Ren J.B., Guo Q.J. et al. (2017) Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. *Scientific Reports.* (7), 16539. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16379-1>.
- Drake M. (1975) The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (39), 55–64.
- Fisher C.M., Bauer A.M., Vervoort J.D. (2020) Disturbances in the Sm–Nd isotope system of the Acasta Gneiss Complex—Implications for the Nd isotope record of the early Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* (530), 115900. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115900>
- Hammerli J., Kemp A.I.S., Spandler C. (2014) Neodymium isotope equilibration during crustal metamorphism revealed by in situ microanalysis of REE-rich accessory minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* (392), 133–142.
- Hammerli J., Kemp A.I.S., Whitehouse M.J. (2019) In situ trace element and Sm–Nd isotope analysis of accessory minerals in an Eoarchean tonalitic gneiss from Greenland: Implications for Hf and Nd isotope decoupling in Earth's ancient rocks. *Chem. Geol.* (524), 394–405.
- Hammerli J., Kemp T.I.S. (2021) Combined Hf and Nd isotope microanalysis of coexisting zircon and REE-rich accessory minerals: High resolution insights into crustal processes. *Chem. Geol.* 120393. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120393>.
- Harlov D.E. (2015) Apatite: a fingerprint for metasomatic processes. *Elements.* **11** (3), 171–176.
- Henrichs I.A., O'Sullivan G.J., Chew D.M. et al. (2018) The trace element and U–Pb systematics of metamorphic apatite. *Chem. Geol.* (483), 218–238.
- Henrichs I.A., Chew D.M., Sullivan G.J.O. et al. (2019) Trace element (Mn–Sr–Y–Th–REE) and U–Pb isotope systematics of metapelitic apatite during progressive greenschist- to amphibolite-facies Barrovian metamorphism. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **20** (8), 4103–4129.
- Herwartz D., Pack A., Krylov D. et al. (2015) Revealing the climate of snowball Earth from $\delta^{17}\text{O}$ systematics of hydrothermal rocks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS).* **112** (17), 5337–5341.
- Janots E., Austrheim H., Spandler C., Hammerli J., Trepmann C.A., Berndt J., Magnin V., Kemp A.I.S. (2018) Rare earth elements and Sm–Nd isotope redistribution in apatite and accessory minerals in retrogressed lower crust material (Bergen Arcs, Norway). *Chem. Geol.* (484), 120–135.
- Li X.-C., Harlov D.E., Zhou M.-F., Hu H. (2022a) Metasomatic modification of Sr isotopes in apatite as a function of fluid chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* (323), 123–140.
- Li X.-C., Harlov D.E., Zhou M.-F., Hu H. (2022b) Experimental investigation into the disturbance of the Sm–Nd isotopic system during metasomatic alteration of apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **330** (1), 191–208.
- Liu P., Massonne H.-J., Jin Z. et al. (2017) Diopside, apatite, and rutile in an ultrahigh pressure impure marble from the Dabie Shan, eastern China: A record of eclogite facies metasomatism during exhumation. *Chem. Geol.* (466), 123–139.
- Liu Y., Fan Y., Zhou T. et al. (2020) Hydrothermal fluid characteristics and implications of the Makou IOA deposit in Luzong Basin, eastern China. *Ore Geology Reviews.* (127), 103867. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103867>.
- Mao M., Rukhlov A.S., Rowins S.M. et al. (2016) Detrital Apatite Trace-Element Compositions: a Robust New Tool for Mineral Exploration. *Econ. Geol.* (111), 1187–1222.
- McArthur J.M., Walsh J.N. (1985) Rare-earth geochemistry of phosphorites. *Chem. Geol.* **47**, 191–220.
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* (120), 223–253.
- O'Sullivan G., Chew D., Kenny G. et al. (2020) The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies. *Earth-Sci. Rev.* (201), 103044. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103044>.
- Özyurt M., Kirmaci M.Z., Al-Aasm I., Hollis C., Tasli K., Kandemir R. (2020) REE characteristics of lower cretaceous limestone succession in Gümüşhane, NE Turkey: implications for ocean paleoredox conditions and diagenetic alteration. *Minerals.* (10), 683. <https://doi.org/10.3390/min10080683>.
- Pourmand A., Dauphas N., Ireland T.J. (2012) A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chem. Geol.* (291), 38–54.
- Spear F.S., Pyle J.M. (2002) Apatite, Monazite, and Xenotime in Metamorphic Rocks. *Rev. Mineral. Geochem.* (48), 293–335.
- Stüeken E.E., Kuznetsov A.B., Vasilyeva I.M., Krupenin M.T., Bekker A. (2021) Transient deep-water oxygenation recorded by rare Mesoproterozoic phosphorites, South Urals. *Precambrian Research.* **360**, 106242. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106242>.
- Xiqiang L., Hui Z., Yong T., Yunlong L. (2020) REE Geochemical Characteristic of Apatite: Implications for Ore Genesis of the Zhijin Phosphorite. *Minerals.* (10), 1012. <https://doi.org/10.3390/min10111012>.
- Zakharov D.O., Bindeman I.N., Slabunov A.I. et al. (2017) Dating the Paleoproterozoic snowball Earth glaciations using contemporaneous subglacial hydrothermal systems. *Geology.* **45** (7), 667–670.
- Zakharov D.O., Bindeman I.N., Serebryakov N.S. et al. (2019) Low $\delta^{18}\text{O}$ rocks in the Belomorian belt, NW Russia, and Scourie dikes, NW Scotland: A record of ancient meteoric water captured by the early paleoproterozoic global mafic magmatism. *Precambrian Research.* (333), 105431. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105431>.
- Zhao X.F., Zhou M.F., Gao J.F. et al. (2015) In situ Sr isotope analysis of apatite by LA-MC-ICPMS: Constraints on the evolution of ore fluids of the Yinachang Fe–Cu–REE deposit, Southwest China. *Miner. Deposita.* (50), 871–884.
- Zirner A.L.K., Marks M.A.W., Wenzel T. et al. (2015) Rare earth elements in apatite as a monitor of magmatic and metasomatic processes: The Ilímaussaq complex, South Greenland. *Lithos.* (228–229), 12–22.

GEOCHEMISTRY AND Sr-Nd ISOTOPE SYSTEMATICS OF APATITE FROM CORUNDUM-BEARING METASOMATITES OF THE BELOMORIAN MOBILE BELT

E. Yu. Akimova^{a,*}, A. B. Kuznetsov^{b,**}, G. V. Konstantinova^b, S. G. Skublov^{b,c,***}

^a*Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg State University, Universitetskaya emb., 7–9, St. Petersburg, 199034 Russian Federation*

^b*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
Makarova emb., 2, St. Petersburg, 199034 Russian Federation*

^c*Empress Catherine II St. Petersburg Mining University, 21 line, 2, St. Petersburg, 199106 Russian Federation*

*e-mail: e.akimova@spbu.ru

**e-mail: antonbor9@mail.ru

***e-mail: skublov@yandex.ru

Received March 06, 2024; revised May 04, 2024; accepted May 17, 2024

The geochemical characteristics (REE, trace elements) and Sr and Nd isotopic composition of apatite from corundum-bearing metasomatites of the Khitoostrov occurrence (Belomorian mobile belt), associated plagioclases and host rocks, garnet amphibolites and kyanite-garnet-biotite gneisses of the Chupa sequence, have been studied. Apatites from corundum-bearing metasomatites and kyanite-garnet-biotite gneisses are enriched in medium REE and have a negative Eu anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* 0.20\text{--}0.35$). Apatite from corundum-bearing rocks differs from apatite from gneisses of Chupa sequence in the increased content of Sr, LREE, decreased content of HREE, as well as a lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ ratio and an increased $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ value: $0.70865\text{--}0.70896$ and -9.3 ± 0.2 versus 0.72533 and -8.1 , respectively. Apatite from garnet amphibolites is enriched in average REE without Eu-anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* 0.98$), characterized by a low $\epsilon_{\text{Nd}}(T) = -9.3$ and the lowest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ ratio of 0.70560 . The Sm-Nd age estimate for apatite is 1.80 ± 0.15 Ga and is consistent with the time of Svecofennian metamorphism in the Belomorian mobile belt. Geochemical features of apatite indicate that the metasomatic alteration of gneisses was carried out under the influence of lower crustal fluid and was accompanied by the inflow of LREE and the removal of HREE. The slightly lower Eu anomaly and higher Ce vs Th and REE vs La/Sm ratios reflect the fact that apatite from corundum-bearing metasomatic rocks was formed in a more oxidizing environment than apatite from host rocks. Neither the corundum-bearing metasomatites and plagioclases, nor the host rocks revealed any Sr-isotopic and REE-geochemical traces of interaction with surface (meteoric) waters.

Keywords: apatite, corundum, rare-earth elements, trace elements, strontium isotopes, neodymium isotopes, metasomatism, fluids