

## Распределение редкоземельных элементов в пороодообразующих минералах корундсодержащих пород проявления Хитоостров (Северная Карелия)\*

Е. Ю. Акимова<sup>1,2</sup>, С. Г. Скублов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Российская Федерация, 199106, Санкт-Петербург, 21 линия В. О., 2

**Для цитирования:** Акимова, Е. Ю., Скублов, С. Г. (2021). Распределение редкоземельных элементов в пороодообразующих минералах корундсодержащих пород проявления Хитоостров (Северная Карелия). *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета. Науки о Земле*, 66 (4), 686–705. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.403>

Изучено распределение редкоземельных элементов (метод SIMS) в минералах из пород проявления Хитоостров (Беломорский подвижный пояс Восточной Фенноскандии): корундсодержащих метасоматитов с аномальным изотопно-легким кислородом и водородом и апогаббровых гранатовых амфиболитов с нормальным изотопным составом. Исследование сопровождается оценками РТ-параметров формирования пород методом мультитравновесной термобарометрии (метод TWEEQU). Температуры, рассчитанные для апогаббровых гранатовых амфиболитов, укладываются в диапазон 730–770 °С, давления — 13–14 кбар, для корундсодержащих пород получены температуры 680–710 °С, давления — 6.5–7.5 кбар. Корундсодержащие породы сформировались при чуть более низких температурах и при значительно более низких давлениях, нежели апогаббровые гранатовые амфиболиты. Спектры распределения REE в гранатах из апогаббровых амфиболитов характеризуются четко выраженным наклоном от легких (LREE) к тяжелым (HREE) редкоземельным элементам, а в гранатах из корундсодержащих пород имеют менее выраженный положительный наклон, что связано с заметным обогащением гранатов LREE и незначительным обеднением HREE. Кальциевые амфиболы корундсодержащих пород значимо обогащены редкоземельными элементами по сравнению с амфиболами из апогаббровых гранатовых амфиболитов, особенно — LREE (более чем на порядок величины), и, в меньшей степени, средними REE. Плаггиоклазы из корундсодержащих пород также обогащены LREE на фоне гранатовых амфиболитов. Таким образом, во всех изученных минералах корундсодержащих пород фиксируется обогащение LREE, не проявленное в минералах апогаббровых амфиболитов и, очевидно, не связанное с разницей РТ-параметров формирования пород. Следовательно, LREE в процессах минералообразования, приведших к формированию метасоматитов с аномальным изотопным составом кислорода и водорода, переносились специфическим флюидом.

**Ключевые слова:** Беломорский подвижный пояс, корундсодержащие породы, редкоземельные элементы, ионный микронзонд, термобарометрия, Хитоостров.

\* Исследование выполнено в рамках темы НИР Института геологии и геохронологии докембрия РАН FMUW-2021-0002 и поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-05-00175).

## 1. Введение

В пределах Беломорского подвижного пояса известно более десятка проявлений корундсодержащих пород: Хитоостров, Дядина гора, Варацкое, Кулежда, Высота 128 (Нигрозеро), Плотина, Лягкомина, Миронова губа (Нотозеро), Кий-остров, Пулонга, Перуселька, Важенка, Климовское; они описаны во множестве работ (Лебедев и др., 1974; Терехов и Левицкий, 1991; Серебряков и Аристов, 2004; Bindeman and Serebryakov, 2011; Zakharov et al., 2019). По большей части проявления располагаются среди пород чупинской толщи или вблизи ее контактов. Проявления контролируются сдвиговыми зонами; зачастую они расположены на контакте контрастных по составу пород: кислых (гранат-биотитовые и кианит-гранат-биотитовые гнейсы) и основных (метагаббро с возрастом 2.4 млрд лет, амфиболиты) (Терехов и Левицкий, 1991; Bindeman et al., 2014). Все проявления корундсодержащих пород по данным U-Pb-датирования циркона в пределах погрешности измерений одновозрастны:  $1894 \pm 17$  млн лет (Хитоостров),  $1897 \pm 23$  млн лет (Климовское),  $1931 \pm 54$  млн лет (Варацкое),  $1937 \pm 23$  млн лет (Кий-остров),  $1880 \pm 8$  млн лет (Дядина гора) (Серебряков и др., 2007; Астафьев и Воинова, 2020; Скублов и др., 2020). Их возраст совпадает с возрастом регионального метаморфизма (свекофеннский этап) вмещающих пород (Глебовицкий, 2005).

Проблеме происхождения корундсодержащих пород Беломорского пояса посвящено немало работ. Некоторые авторы считали корундсодержащие породы Беломорского пояса нормальными метаморфическими (Лебедев и др., 1974; Крылов и др., 2011), однако в настоящее время большинство авторов поддерживает гипотезу метасоматического генезиса пород с корундом (Глебовицкий и Бушмин, 1983; Володичев, 1990; Другова, 1999; Серебряков и Русинов, 2004; Терехов, 2007; Ходоревская и Варламов, 2018; Астафьев и Воинова, 2020). Предположения о том, каким был метасоматический процесс, приведший к формированию корундсодержащих пород, разнообразны: корундсодержащие породы сформировались в результате высокотемпературного высокобарного ( $600\text{--}700^\circ\text{C}$ , 7–8 кбар) метасоматоза, который сопровождался десиликацией пород и привнесом Са и Na (Серебряков и Русинов, 2004); породы с корундом представляют собой продукты базификации гнейсов (Терехов и Левицкий, 1991); породы с корундом — продукт гидротермальной переработки гнейсов флюидом, отделившимся от интрузий габброидов (Bindeman et al., 2014; Zakharov et al., 2019). Полученные недавно результаты термодинамического моделирования в программном комплексе *Perple\_x* показали, что многообразии парагенезисов, описанных в породах Хитоострова и других проявлений корунда, обусловлено широкими вариациями, по крайней мере,  $\mu(\text{Na}_2\text{O})$  и  $\mu(\text{SiO}_2)$  (Акимова и Кольцов, 2019).

Другая проблема, связанная с корундсодержащими породами, — происхождение необычного изотопного состава кислорода и водорода:  $\delta^{18}\text{O}$  в них достигает  $-27\text{‰}$ ,  $\Delta^{17}\text{O}$  — до  $-14\text{‰}$ , а  $\delta\text{D}$  опускается до  $-235\text{‰}$  (проявление Хитоостров) (Бакшеев и др., 2006; Устинов и др., 2008; Крылов и др., 2012; Высоцкий и др., 2014; Bindeman et al., 2014; Herwartz et al., 2015; Zakharov et al., 2017; 2019). Во всех указанных работах аномалия изотопного состава кислорода и водорода в минералах корундсодержащих пород объясняется участием в минералообразовании талых ледниковых или иных метеорных (поверхностных) вод. Но эта концепция встречает ряд противоречий (Акимова и др., 2017; Скублов и др., 2020).

Как видно даже из краткого литературного обзора, в вопросе происхождения корундсодержащих пород остается много неясностей. В связи с этим представляет интерес дальнейшее изучение корундсодержащих пород с применением современных аналитических методик для выяснения особенностей специфического флюида, приведшего к образованию необычных метасоматитов с аномальным изотопным составом кислорода и водорода.

## 2. Геологическое строение, петрография и минералогия пород проявления Хитоостров

Хитоостров — самое крупное и наиболее детально изученное проявление корундсодержащих метасоматитов (Серебряков и Аристов, 2004), расположенное вблизи юго-западной оконечности Верхнепулонгского озера, к северу от пос. Чупа Лоухского р-на Республики Карелия (рис. 1). Проявление располагается в северной части острова Хитоостров и контролируется крупной флексуобразной зоной сдвиговых деформаций, простирающие породы внутри которой меняется от северо-восточного до северо-западного (рис. 2). Породы с корундом образуют в замке этой флексуры линзообразное тело размерами 300×120 м с неровными, извилистыми границами на контакте мигматизированных кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи с мигматизированными гранатовыми амфиболитами, которые окружают тела коронитовых метагаббро, превращенные в будины (Серебряков и Аристов, 2004; Бабарина и др., 2017). Тело корундсодержащих пород характеризуется сложным зональным строением: его краевые части сложены амфибол-гранат-биотит-плаггиоклазовыми породами со ставролит-плаггиоклазовыми псевдоморфозами по кианиту, которые переходят в породы с зональными корунд-ставролит-плаггиоклазовыми псевдоморфозами по кианиту, а затем — в породы с крупными кристаллами корунда: амфиболсодержащие мезократовые, безамфиболовые, породы только с жедритом и лейкократовые амфиболсодержащие породы (Серебряков и Аристов, 2004). Корундсодержащие породы неоднородны: они характеризуются полосчатостью, сильно похожей на мигматитовую полосчатость в кианит-гранат-биотитовых гнейсах, но в этих полосах отсутствует кварц — они практически нацело сложены плаггиоклазом (рис. 3). Часто эти светлые полосы, сложенные плаггиоклазом, сильно разрастаются, вплоть до образования анхимономинеральных плаггиоклазитов (Серебряков и Аристов, 2004).

Контакты тела корундсодержащих пород с кианит-гранат-биотитовыми гнейсами и гранатовыми амфиболитами постепенные. На контакте с телом корундсодержащих пород в гнейсах исчезает кварц, значительно укрупняются кристаллы кианита. На контакте с амфиболитами корундсодержащие породы становятся значительно более меланократовыми — в них возрастает содержание роговой обманки.

Гранатовые амфиболиты (образец КНИ-004) характеризуются ориентированной (гнейсовидной) текстурой, порфиробластовой, среднезернистой, неравномернoзернистой структурой. Минеральный состав сильно варьирует, обычные минералы — роговая обманка, плаггиоклаз, гранат, кварц, биотит, циркон, титанит, непрозрачные рудные минералы. Иногда встречается клинопироксен (порфиробласты до 1 см и более). Местами присутствует эпидот. Примерные процентные соотношения минералов в породе: роговая обманка — 40–60%, плаггиоклаз —

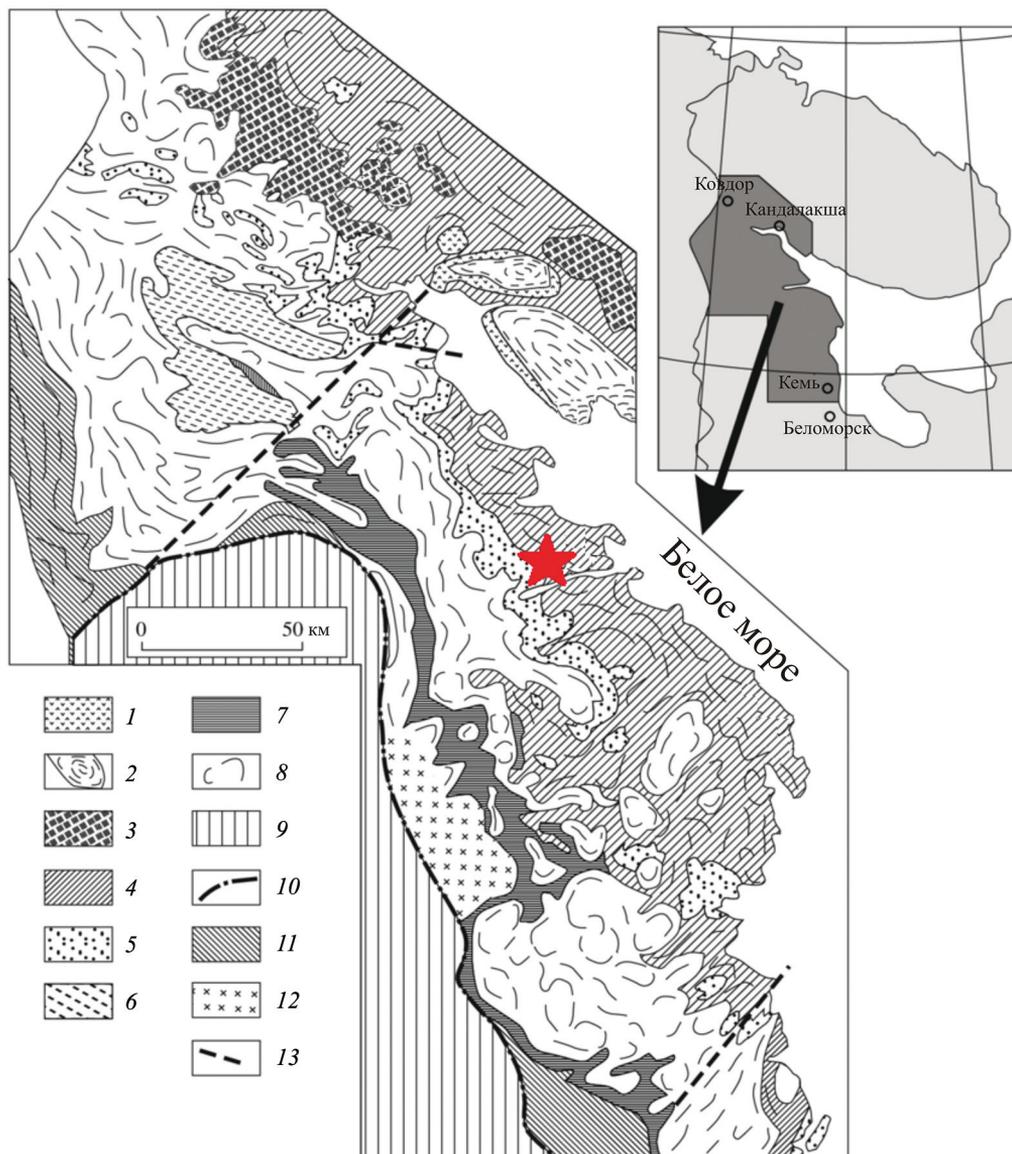


Рис. 1. Геолого-тектоническая схема положения Беломорской провинции (Глебовицкий, 2005)

На врезке показано положение пояса в пределах Карело-Кольского региона. Звездочкой указано положение проявления Хитоостров.

1–8 — Беломорский подвижный пояс (БПП): 1 — реликты сумийских рифтогенных структур; 2, 3 — Свекофеннский аллохтон (покровы: 2 — Лапландский, 3 — Риколатвинский); 4–6 — Беломорский позднеархейский аллохтон (покровы: 4 — Хетоламбинский, 5 — Чупинский, 6 — Ориярвинский); 7, 8 — Ковдозерский покров (7 — Тикшеозерский зеленокаменный пояс — верхний структурный ярус, 8 — нижний структурный ярус); 9 — Карельский кратон нерасчлененный; 10 — граница между БПП и Карельским кратоном; 11 — прогибы на этой границе, выполненные фрагментами свекофеннского аллохтона в составе лопийских, сумийских, ятулийских и людиковийских образований; 12 — чарнокиты Топозерского комплекса; 13 — разломы.

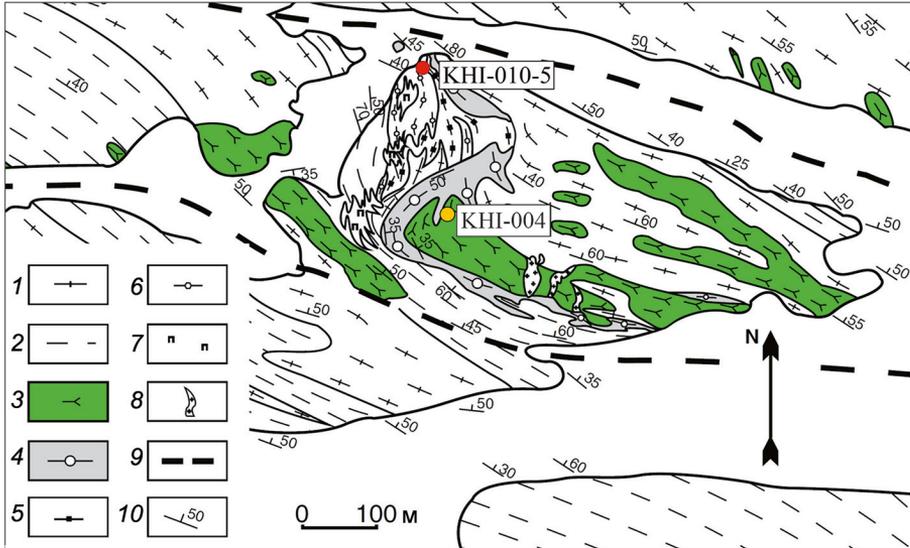


Рис. 2. Геологическая карта проявления Хитоостров с точками отprobования (Binde-  
man et al., 2014)

1 — гранат-биотитовые гнейсы чупинской толщи; 2 — кианит-гранат-биотитовые бескварцевые «гнейсы» (вблизи контакта с корундсодержащими породами); 3 — Fe-габбро и габбро-амфиболиты; 4 — мигматизированные гранатые амфиболиты; 5 — породы со ставролит-плаггиоклазовыми псевдоморфозами по кианиту; 6 — породы с корунд-ставролит-плаггиоклазовыми псевдоморфозами и с крупными кристаллами корунда; 7 — плаггиоклазиты; 8 — пегматиты; 9 — разломы; 10 — элементы залегания.



Рис. 3. Полосчатость корундсодержащих пород. Фото Е. Ю. Акимовой

20–40 %, гранат — 10–20 %, кварц — 0–10 %, биотит — единичные зерна. Роговая обманка и гранат идиоморфны.

Кианит-гранат-биотитовые гнейсы характеризуются гнейсовидной, ориентированной текстурой, гранобластовой или порфиробластовой, мелко-среднезернистой, неравномернозернистой структурой. Минералы: гранат, биотит, кианит, плагиоклаз, мусковит, рутил, циркон, непрозрачные рудные минералы. Примерные процентные соотношения: биотит — 20–50 %, гранат — 10–25 %, плагиоклаз — 15–25 %, кварц — 15–35 %, кианит — 0–10 %. Гранат и биотит идиоморфны. Иногда диагностируются слабые вторичные изменения по плагиоклазу (пелитизация, серицитизация).

Минеральный состав корундсодержащих пород необычен и сильно отличается от вмещающих пород. По минеральному составу и соотношениям минералов корундсодержащие породы очень неоднородны даже в масштабе шлифа. Среди главных минералов, как правило, преобладает плагиоклаз, но количество его крайне непостоянно — от 10 до 80 %. Характерны также биотит (10–40 %) и гранат (около 20 %), роговая обманка составляет от 0 до 50 %. Помимо корунда, здесь описаны нехарактерный для глиноземистых гнейсов чупинской толщи ставролит и редкий минерал натрожедрит (Серебряков и Аристов, 2004). Все они встречаются эпизодически, зачастую — в составе симплектитов. Роговая обманка и натрожедрит тесно срastaются. Парагенезисы минералов корундсодержащих и ассоциирующих пород также необычны: возникают редкие ассоциации кианит + роговая обманка, ставролит + роговая обманка (см., например, (Серебряков и Аристов, 2004)).

Текстура пород 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. Гранат, биотит, амфиболы идиоморфны. Размеры порфиробластов ставролита — до 5 см, присутствуют удлинённые кристаллы корунда розового цвета до 6 см в длину и около 1–2 см шириной. В основной массе породы они часто окружены скоплениями роговой обманки и граната. В значимом количестве присутствуют апатит, рутил и ильменит.

Минералы зачастую неравновесны друг с другом, на что указывает присутствие реакционных структур: плагиоклазовых кайм между кианитом и кварцем, неполных ставролит-плагиоклазовых (рис. 4) и корунд-ставролит-плагиоклазовых псевдоморфоз по кианиту (Лебедев и др., 1974; Серебряков и Аристов, 2004). Часто в корунд-плагиоклазовых симплектиты вовлекается и натрожедрит. Ставролит в таких реакционных структурах и за их пределами иногда встречается в виде реликтов среди натрожедрита, а также среди роговой обманки. По всей видимости, натрожедрит-корунд-плагиоклазовые симплектиты развиваются по ставролиту. Гранат обычно отделен от симплектитов каймой плагиоклаза. Крупные порфиробласты корунда нередко окружены тонкой кианитовой каймой. Иногда встречаются атоловые гранаты.

В корундсодержащих породах в разной степени проявлены поздние вторичные изменения: хлоритизация биотита и натрожедрита, а также пелитизация плагиоклаза.

Обсуждаемый далее образец корундсодержащих пород (КН1-010-5) — довольно меланократовая разновидность, содержащая около 55 % роговой обманки, 20 %

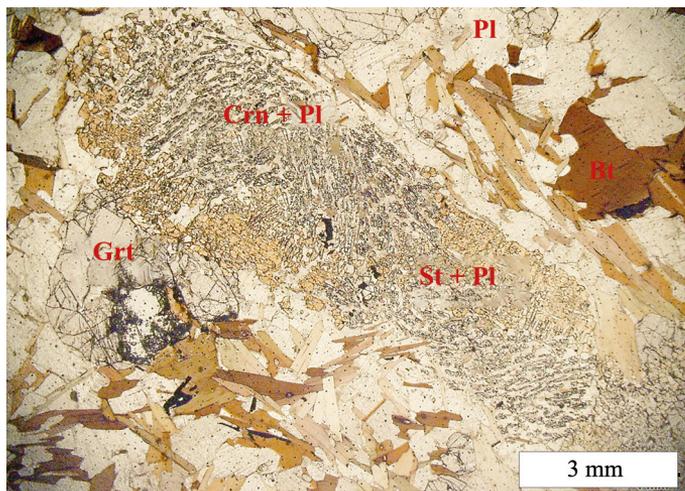


Рис. 4. Корунд-плагиоклазовые и ставролит-плагиоклазовые симплектиты на месте крупного кристалла кианита  
 Фото Е. Ю. Акимовой. Фото в проходящем свете, без анализатора.

граната, 15 % плагиоклаза, 5 % биотита, 5 % корунда, единичные зерна ставролита, натрожедрита; реакционных структур в этом образце не наблюдалось, отмечались редкие атолловые гранаты.

Из анализа литературы и имеющихся наблюдений видно, что взаимодействие пород со специфическим флюидом в процессе метасоматоза повлекло за собой обеднение минералов тяжелым изотопом кислорода и водорода, а также возникновение в метасоматитах необычных и редких минералов. В частности, присутствие в корундсодержащих породах барруазитовых роговых обманок и натробиотитов, повышенное содержание  $Fe^{3+}$  в ставролитах и роговых обманках могут указывать на субщелочной характер обстановки и на высокую активность Na во флюиде (Акимова и др., 2019).

В связи с этим представляет интерес изучение распределения редкоземельных элементов (REE) в исследованных ранее породообразующих минералах корундсодержащих и вмещающих пород. Поведение редкоземельных элементов контролируется температурой, давлением, составом системы и особенностями флюида, воздействующего на породу, поэтому редкоземельные элементы являются надежным маркером среды минералообразования. Для учета влияния температур и давлений на распределение редкоземельных элементов между минералами исследование сопровождается оценками P-T-параметров формирования метасоматитов.

### 3. Методы

Для исследований выбраны два образца из имеющейся коллекции: корундсодержащая порода с минеральной ассоциацией  $Pl + Hbl + Grt + Bt + Na-Ged + St + Crn + Ilm + Rt$  (образец КНИ-010-5) и апогаббровый гранатовый амфиболит с минеральной ассоциацией  $Pl + Hbl + Grt \pm Cpx \pm Bt \pm Ep$  (образец КНИ-004), отобранные примерно в 200 м друг от друга в северной части проявления Хито-

остров (используемые здесь и далее символы минералов взяты из статьи (Kretz, 1983)).

Выбор объектов обусловлен тем, что, во-первых, в обеих породах присутствует роговая обманка — наиболее интересный минерал для реконструкции параметров среды минералообразования; во-вторых, корундсодержащие породы ( $\delta^{18}\text{O}$  до  $-27\text{‰}$ ) и гранатовые амфиболиты ( $\delta^{18}\text{O}$  до  $+10\text{‰}$ ) характеризуются аномальным и нормальным изотопными составами кислорода соответственно; в-третьих, в выбранных образцах практически отсутствуют вторичные изменения.

Составы минералов корундсодержащих пород и апогаббровых гранатовых амфиболитов определены методом SEM-EDS на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (аналитик О. Л. Галанкина). Содержание REE определено в тех же участках (диаметр кратера около 20 мкм), что и оксиды главных элементов, на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в Ярославском филиале Физико-технологического института (аналитики: С. Г. Симакин, Е. В. Потапов) по стандартной методике. Полученные значения содержания REE были пронормированы на хондрит CI (McDonough and Sun, 1995). Составы исследуемых пород приведены в прил. 2.1<sup>1</sup>, составы минералов — в прил. 2.2<sup>2</sup>.

Изучение распределения редкоземельных элементов сопровождается оценками РТ-параметров для тех же самых образцов. Расчет РТ-параметров формирования корундсодержащих пород и апогаббровых амфиболитов выполнен с применением мультиравновесной термобарометрии, а именно метода TWEEQU, реализованного в компьютерной программе TWQ (версия 2.02b) (Berman, 1991). Одно из достоинств метода TWEEQU состоит в том, что он позволяет также оценить равновесность наблюдаемой в породе минеральной ассоциации. Для работы выбрана база термодинамических данных JUN92 (Berman, 1988), включающая компоненты роговых обманок. Используются дополнения TWQ\_Comb и TWQ\_View (Доливо-Добровольский, 2006а; 2006б). В расчеты включались все основные минералы, кроме ставролита (из-за отсутствия в базе данных описания ставролитового твердого раствора) и натрожедрита (для минерала отсутствуют термодинамические данные). Для обсуждения произведен отбор оптимальных построений, характеризующихся наименьшими значениями параметра сходимости пучков RMSD (5 и менее). Во всех расчетах число независимых реакций IR равно 3.

## 4. Результаты исследований

### 4.1. РТ-параметры формирования пород

Температуры, рассчитанные для апогаббровых гранатовых амфиболитов с минеральной ассоциацией  $\text{Pl} + \text{Hbl} + \text{Grt} \pm \text{Cpx} + \text{Bt} \pm \text{Ep}$  (образец КНИ-004), укладываются в диапазон 730–770 °С, давления — 13–14 кбар (рис. 5, а). Для корундсодержащих пород с минеральной ассоциацией  $\text{Pl} + \text{Hbl} + \text{Grt} + \text{Bt} + \text{St} + \text{Na-Ged} + \text{Crn} + \text{Ilm} + \text{Rt}$

<sup>1</sup> Приложение 2.1 можно найти по электронному адресу: <https://escjournal.spbu.ru/article/view/7367/8363>. Приложение дано в авторской редакции.

<sup>2</sup> Приложение 2.2 можно найти по электронному адресу: <https://escjournal.spbu.ru/article/view/7367/8364>. Приложение дано в авторской редакции.

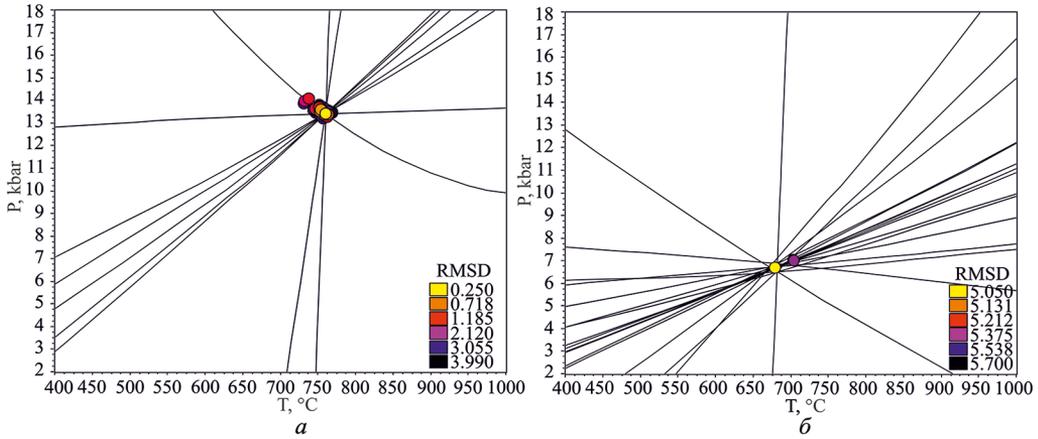


Рис. 5. РТ-параметры формирования апогаббровых амфиболитов (а) (образец КН1-004 с минеральной ассоциацией  $Pl + Hbl + Grt \pm Crx + Bt \pm Ep$ ); корундсодержащих метасоматитов (б) (образец КН1-010-5 с минеральной ассоциацией  $Pl + Hbl + Grt + Bt + St + Na-Ged + Crn + Ilm + Rt$ )

Число независимых реакций  $IR = 3$ . RMSD — параметр сходимости пучка.

(образец КН1-010-5) в силу нарушения равновесия удалось получить лишь отдельные пучки, поэтому, вероятно, РТ-параметры определены с большой погрешностью: получены температуры 680–710 °С, давления — 6.5–7.5 кбар (рис. 5, б). Видно, что корундсодержащие породы сформировались при чуть более низких температурах и при значительно более низких давлениях, нежели апогаббровые гранатовые амфиболиты. Диапазон РТ-параметров формирования корундсодержащих пород соответствует условиям амфиболитовой фации (Bushmin and Glebovitsky, 2016), диапазон РТ-параметров формирования гранатовых амфиболитов — гранулитовой (Vernon and Clarke, 2008), а по другим источникам — эклогитовой фации (Bushmin and Glebovitsky, 2016).

#### 4.2. Геохимия редкоземельных элементов в минералах

Гранаты корундсодержащих пород богаты Mg и Ca ( $Alm_{43-78}Prp_{12-46}Grs_{5-19}$ ) в сравнении с гранатами из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи (в них  $Alm_{66-79}Prp_{16-24}Grs_{5-10}$ ), чаще всего характеризуются слабой обратной зональностью (доля пиропы и гроссуляра снижается от центра к краю зерен), но присутствуют и гранаты с более сложной зональностью. В апогаббровых гранатовых амфиболитах распространены гранаты с невысоким содержанием Mg, но при этом богатые гроссуляровой компонентой ( $Alm_{45-51}Prp_{9-15}Grs_{39-43}$ ), для которых характерна слабая обратная и более сложная зональность.

Содержание редкоземельных элементов в гранатах было проанализировано в 17 точках: девять — в апогаббровом гранатовом амфиболите, восемь — в корундсодержащей породе. Анализы производились для центров зерен (с), средних частей (m) и их краев (r).

Спектры распределения REE в гранатах из апогаббровых амфиболитов характеризуются четко выраженным наклоном от легких к тяжелым REE (рис. 6, а). Европиевая аномалия, как правило, не проявлена, что в целом характерно для высо-

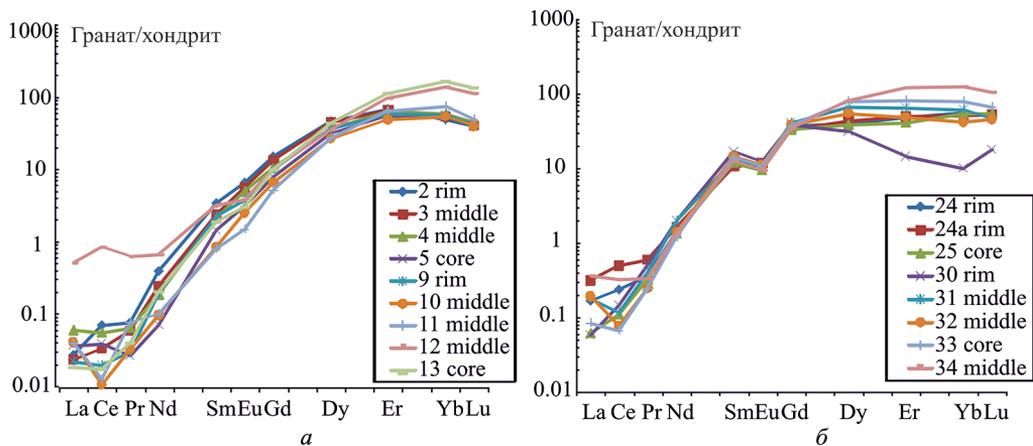


Рис. 6. Спектры распределения редкоземельных элементов в гранате из апогаббровых гранатовых амфиболитов (а), из корундсодержащих метасоматитов (б)

кокальциевых гранатов (Скублов, 2005); в двух анализах выявлена отрицательная цериевая аномалия. Зональность по редкоземельным элементам проявлена довольно слабо. Наименее магнезиальные центральные и средние части зерен граната несколько обогащены тяжелыми (HREE) редкоземельными элементами, наименее кальциевые краевые и средние части зерен граната несколько обогащены легкими (LREE) редкоземельными элементами.

Спектры распределения REE в гранатах из корундсодержащих пород имеют менее выраженный положительный наклон (рис. 6, б), что связано с заметным обогащением гранатов LREE и незначительным обеднением HREE, по сравнению с гранатами из апогаббровых амфиболитов. Отмечается отрицательная европиевая аномалия, которая часто характерна для пиральспитовых гранатов (Скублов, 2005), в некоторых анализах также наблюдается слабая цериевая аномалия. Выявляется зональность по редкоземельным элементам. Как и в случае апогаббровых амфиболитов, наименее магнезиальные центральные и средние части зерен граната обогащены HREE, краевые части зерен склонны к некоторому обогащению LREE. Похожие спектры распределения редкоземельных элементов уже описывались ранее в гранатах из пород Беломорского подвижного пояса (Скублов, 2005).

*Амфиболы.* Высокоглиноземистые кальциевые амфиболы из корундсодержащих пород по составу ранее были классифицированы как чермакиты-ферричермакиты и барруазиты-феррибарруазиты; присутствует также ромбический амфибол — натрожедрит (Акимова и др., 2019; Серебряков и Аристов, 2004). Кальциевые амфиболы из вмещающих гранатовых амфиболитов (паргаситы и магнезиальные роговые обманки) отличаются значительно меньшей глиноземистостью ( $^{IV}Al = 1.1 - 1.7$  ф. к.,  $^{VI}Al = 0.7 - 0.9$  ф. к.), более высоким содержанием Si (6.3–6.9 ф. к.).

Содержание редкоземельных элементов в амфиболах было проанализировано в семи точках: две — в апогаббровом гранатовом амфиболите, пять — в корундсодержащей породе (из них две — в натрожедрите).

Кальциевые амфиболы из апогаббровых гранатовых амфиболитов характеризуются пологим спектром распределения редкоземельных элементов со слабо

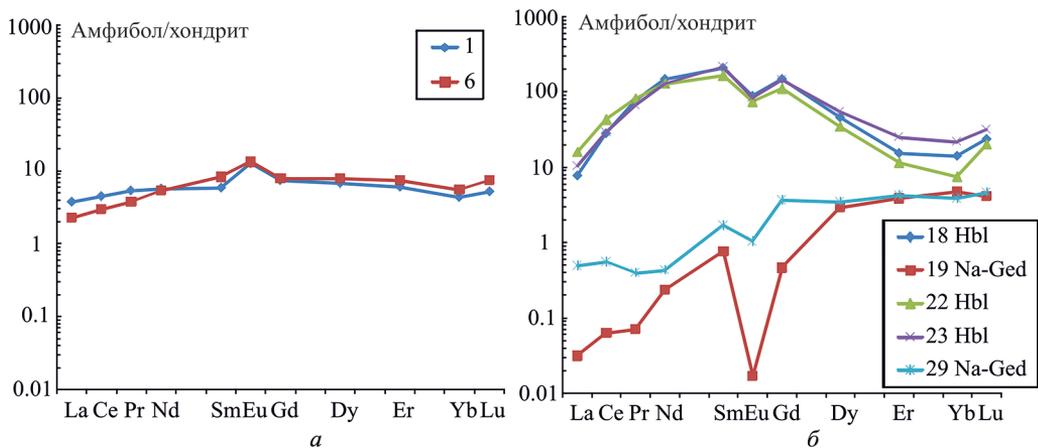


Рис. 7. Спектры распределения редкоземельных элементов в амфиболах в роговой обманке из апогаббровых гранатовых амфиболитов (а), в роговой обманке и натрожедрите из корундсодержащих метасоматитов (б)

выраженной положительной европиевой аномалией (рис. 7, а). Схожие спектры распределения редкоземельных элементов характерны для кальциевых амфиболов из пород высокотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма (Skublov and Drugova, 2003).

Спектры распределения редкоземельных элементов в кальциевых амфиболах из корундсодержащих пород совершенно иные — они приобретают синусоидальную форму, ранее не отмечавшуюся в амфиболах из метаморфических пород (рис. 7, б). Кальциевые амфиболы корундсодержащих пород значимо обогащены редкоземельными элементами по сравнению с амфиболами из апогаббровых гранатовых амфиболитов, особенно LREE (более чем на порядок величины), и, в меньшей степени, средними (MREE) редкоземельными элементами. Наблюдается слабо выраженная отрицательная европиевая аномалия.

Спектры распределения редкоземельных элементов в натрожедритах напоминают по форме спектры распределения редкоземельных элементов в гранатах: характеризуются положительным наклоном (но спектр значительно положе — тенденция к обогащению HREE в натрожедрите проявлена не так сильно, как в гранате), наличием в разной степени выраженной отрицательной европиевой аномалии (рис. 7, б).

Плаггиоклазы из корундсодержащих пород по составу сильно варьируют ( $An_{13-61}$ ) и образуют непрерывный ряд от олигоклаза до андезина, некоторые точки попадают даже в поле лабрадора. Плаггиоклазы апогаббровых гранатовых амфиболитов по составу соответствуют андезинам ( $An_{38-51}$ ).

Содержание редкоземельных элементов в плаггиоклазе было проанализировано в четырех точках: две — в апогаббровом гранатовом амфиболите, две — в корундсодержащей породе.

Плаггиоклазы из апогаббровых амфиболитов характеризуются пологим спектром распределения REE (рис. 8, а), в то время как плаггиоклазы из корундсодержащей породы несколько обогащены LREE, из-за чего спектр приобретает небольшой

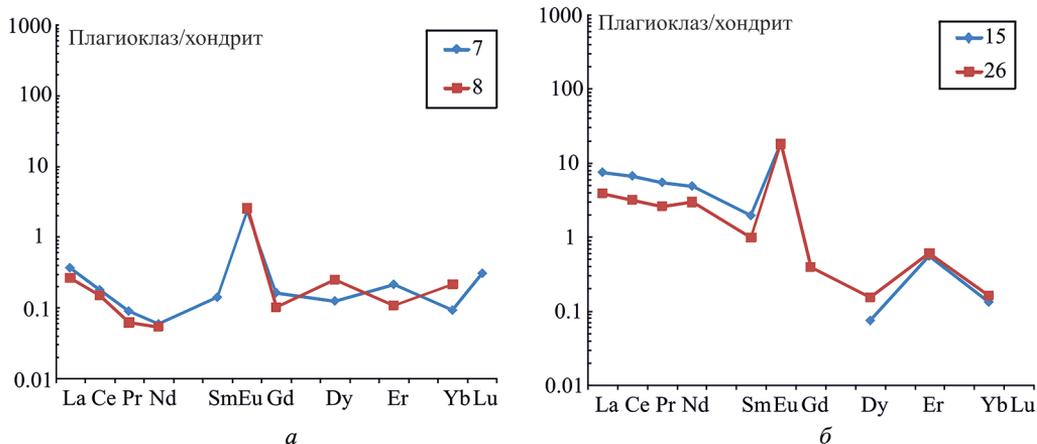


Рис. 8. Спектры распределения редкоземельных элементов в плагиоклазе из апогаббровых гранатовых амфиболитов (а), из корундосодержащих метасоматитов (б)

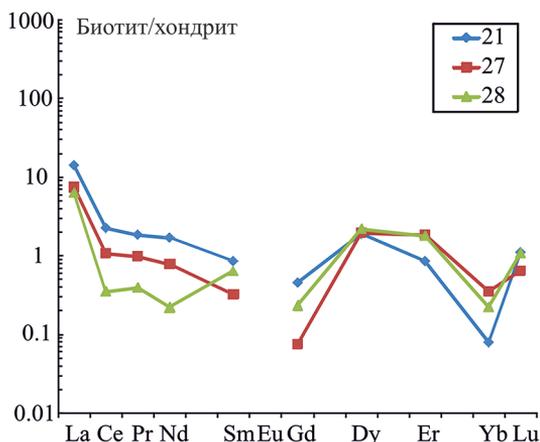


Рис. 9. Спектры распределения редкоземельных элементов в биотите из корундосодержащих метасоматитов

отрицательный наклон (рис. 8, б). И в тех, и в других наблюдается выраженная положительная европиевая аномалия, что характерно для плагиоклазов.

*Биотиты* корундосодержащих пород умеренноглиноземистые до существенно глиноземистых, содержат значимое количество натрия, магниезиальные ( $xMg = 0.71$ ). В апогаббровых гранатовых амфиболитах биотит встречается редко, поэтому он не был проанализирован.

В корундосодержащих породах содержание редкоземельных элементов в биотите было проанализировано в трех точках. Биотиты из корундосодержащих пород характеризуются любопытной особенностью — выпуклым спектром для HREE, кроме Yb (рис. 9). В остальном спектры распределения REE такие же, как и для других биотитов из метаморфических пород (Скублов, 2005).

## 5. Обсуждение результатов и выводы

Из сравнения спектров распределения редкоземельных элементов в минералах корундсодержащих пород и апогаббровых амфиболитов видно, что все главные породообразующие минералы корундсодержащих пород обогащены LREE примерно в 10 раз больше, чем минералы апогаббровых амфиболитов. Отметим также, что обогащение LREE фиксируется и во внешних оболочках зерен циркона (Крылов и др., 2012). Ранее отмечалось, что в корундсодержащих породах установлено суммарно более высокое содержание LREE, чем в кианит-гранат-биотитовых гнейсах чупинской толщи (Мыскова и др., 2000; Терехов, 2007). Поэтому сложно связать такое обогащение минералов LREE только с геохимическими особенностями осадочного протолита.

Нельзя связать этот эффект и с разницей РТ-параметров формирования корундсодержащих пород и апогаббровых амфиболитов, хотя они довольно сильно различаются: изменение температур и давлений приводит лишь к локальному перераспределению элементов между минералами.

По всей видимости, LREE, по крайней мере частично, привносились флюидом во время метасоматоза и концентрировались в процессе перекристаллизации во всех минералах. Но главным минералом-концентратором LREE выступала роговая обманка — в ней обогащение LREE носит наиболее ярко выраженный характер.

Известно, что при высокотемпературном метаморфизме редкоземельные элементы условно инертны, но приобретают подвижность при инфильтрационном метасоматозе, когда отношения флюид/порода достигают  $10^2$ – $10^3$  (Bau, 1991), что подтверждается данными экспериментов (Louvel et al., 2015). Более того, в определенных условиях при метасоматозе приобретают подвижность даже и высокозарядные элементы (Jiang et al., 2005). Поэтому наблюдаемое обогащение минералов корундсодержащих пород LREE является свидетельством участия в минералообразовании значительных количеств флюида — достаточных, чтобы LREE стали мобильными.

В настоящее время известно много разных вариантов поведения редкоземельных элементов при метасоматозе: REE могут оставаться инертными или приобретать мобильность; при этом мобильными могут становиться LREE, MREE и/или HREE; может происходить привнос, вынос либо местное перераспределение REE (Agué, 2017). Так, переработка флюидом пород комплекса Дабие-Сулу (UHP-эклогитов и гранитогнейсов), известных своим аномально изотопно-легким кислородом ( $\delta^{18}\text{O}$  до  $-12\%$ ), привела к привносу не только LREE, но и HREE (Huang and Xiao, 2015).

На поведение тех или иных редкоземельных элементов во флюиде влияет состав флюида и щелочность среды. Транспорт REE может осуществляться за счет образования хлоридных, фторидных и гидроксидных комплексов при кислых, нейтральных и щелочных условиях pH соответственно (Naas et al., 1995). При этом в гидротермальных растворах главными лигандами, транспортирующими REE, являются хлорид и сульфат, а фторидные комплексы способствуют осаждению перемещенных флюидом REE (Migdisov et al., 2016).

Фракционирование REE во флюиде — сложный и малоизученный процесс. В первых, фракционирование REE может осуществляться за счет различия коэффициентов распределения REE между флюидом и минералами, которое, в свою оче-

редь, обусловлено кристаллохимическими особенностями минералов. Во-вторых, фракционирование REE может происходить из-за различий в стабильности LREE и HREE как водного хлоридного комплекса (Migdisov et al., 2016). Поэтому ответить на вопрос, какая именно особенность флюида, участвовавшего в минералообразовании, привела к обогащению минералов корундсодержащих пород LREE, пока не представляется возможным.

К формированию корундсодержащих пород, очевидно, привел не тот же самый флюид, что вызвал амфиболизацию габброидов, так как в апогаббровых гранатовых амфиболитах обогащение минералов LREE не фиксируется. Оценки РТ-параметров подтверждают этот вывод: корундсодержащие породы сформировались при несколько более низких температурах и при значительно более низких давлениях, нежели апогаббровые амфиболиты — вероятно, несколько позже них, на спаде метаморфизма. То, что корундсодержащие породы сформировались при более низких давлениях, в частности, обуславливается их приуроченностью к проницаемой для флюидов зоне сдвиговых деформаций.

Фиксируемая в краевых частях будин мигматизированных апогаббровых амфиболитов аномалия изотопного состава кислорода, по всей видимости, является результатом слабого воздействия на породы метасоматизирующего флюида, приведшего к формированию корундсодержащих пород уже после амфиболизации.

В пределах Беломорского подвижного пояса обогащение LREE устанавливается также в апоамфиболитовых эклогитах, эклогитоподобных породах и плагиомигматитах, где оно связывается воздействием на амфиболито-гнейсовый комплекс щелочного флюида во время свекофеннской тектоно-метаморфической активизации (Козловский и Бычкова, 2016). По всей видимости, участие в минералообразовании метаморфогенных флюидов, обусловивших мобильность редкоземельных элементов и приведших к формированию разнообразных метасоматитов, в том числе корундсодержащих, является специфической чертой свекофеннского этапа метаморфизма пород Беломорского подвижного пояса.

В дальнейшем планируется дополнить настоящее исследование данными геохимии REE в аксессуарных минералах (корунд, рутил) из корундсодержащих пород проявления Хитоостров, а также данными для пороодообразующих минералов из корундсодержащих пород других проявлений.

Авторы благодарят Е. Н. Козлова (ГИ КНЦ РАН) за помощь в организации и проведении полевого сезона, О. Л. Галанкину (ИГГД РАН), С. Г. Симакина и Е. В. Потапова (ЯФ ФТИАН) за помощь в исследовании минералов, А. Б. Кольцова (СПбГУ), Е. Н. Терехова (ГИН РАН) и анонимных рецензентов за ценные замечания к тексту статьи.

## Литература

- Акимова, Е. Ю., Азимов, П. Я., Серебряков, Н. С. (2019). Редкие и необычные минералы корундсодержащих пород Хитоострова (Северная Карелия). *Труды Кольского научного центра РАН*, 6 (10), 9–15. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2019.6.001>
- 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. <https://doi.org/10.1134/S0016702917110027>

- Акимова, Е. Ю., Кольцов, А. Б. (2019). Условия формирования корундсодержащих метасоматитов проявления Хитоостров (Северная Карелия). В: *X Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»*. Черноголовка: ИЭМ РАН, 34–36.
- Астафьев, Б. Ю., Воинова, О. А. (2020). Климовский метасоматический комплекс Беломорского подвижного пояса: состав, возраст, геологическая позиция. *Геотектоника*, 1, 23–40. <https://doi.org/10.1134/S0016852120010033>
- Бабарина, И. И., Степанова, А. В., Азимов, П. Я., Серебряков, Н. С. (2017). Неоднородность переработки фундамента в палеопротерозойском Лапландско-Кольском коллизионном орогене, Беломорская провинция Фенноскандинавского щита. *Геотектоника*, 5, 3–19.
- Бакшеев, И. А., Устинов, В. И., Долгова, О. С., Балицкий, В. С., Екименкова, И. А. (2006). Изотопный состав кислорода — показатель генезиса корунда. *Вестник отделения наук о Земле РАН*, 1 (24).
- Володичев, С. И. (1990). *Беломорский комплекс Карелии. Геология и петрология*. Ленинград: Наука.
- Высоцкий, С. В., Игнатъев, А. В., Левицкий, В. И., Нечаев, В. П., Веливецкая, Т. А., Яковенко, В. В. (2014). Геохимия стабильных изотопов кислорода и водорода корундоносных пород и минералов Северной Карелии как индикатор необычных условий их формирования. *Геохимия*, 9, 843–853. <https://doi.org/10.7868/S0016752514090106>
- Глебовицкий, В. А. (ред.) (2005). *Ранний докембрий Балтийского щита*. Санкт-Петербург: Наука.
- Глебовицкий, В. А., Бушмин, С. А. (1983). *Послемигматитовый метасоматоз*. Ленинград: Наука.
- Долово-Добровольский, Д. В. (2006а). Компьютерная программа TWQ\_View. [online] Доступно на: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqview> [Дата доступа 30.12.2021].
- Долово-Добровольский, Д. В. (2006б). Компьютерная программа TWQ\_Comb. [online] Доступно на: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqcomb> [Дата доступа 30.12.2021].
- Другова, Г. М. (1999). Главные этапы эволюции чупинской толщи Беломорского складчатого пояса. *Записки Российского минералогического общества*, 3, 49–57.
- Козловский, В. М., Бычкова, Я. В. (2016). Геохимическая эволюция амфиболитов и гнейсов Беломорского подвижного пояса в процессе палеопротерозойского метаморфизма. *Геохимия*, 6, 543–557.
- 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). *Доклады Академии наук*, 443 (3), 352–357.
- Крылов, Д. П., Сальникова, Е. Б., Федосеенко, А. М., Яковлева, С. З., Плоткина, Ю. В., Анисимова, И. В. (2011). Возраст и происхождение корундсодержащих пород о-ва Хитоостров, Северная Карелия. *Петрология*, 19 (1), 80–88.
- Лебедев, В. К., Калмыкова, Н. А., Нагайцев, Ю. В. (1974). Корунд-ставролит — роговообманковые сланцы Беломорского комплекса. *Советская геология*, 9, 78–89.
- Мыскова, Т. А., Милькевич, Р. И., Львов, А. Б., Миллер, Ю. В. (2000). Происхождение чупинских гнейсов Беломорья в свете новых литолого-геохимических данных. *Литология и полезные ископаемые*, 6, 653–664.
- Серебряков, Н. С., Аристов, В. В. (2004). Условия локализации проявлений коллекционного корунда в породах чупинской толщи Беломорского комплекса Северной Карелии. *Известия вузов. Геология и разведка*, 4, 36–42.
- Серебряков, Н. С., Астафьев, Б. Ю., Воинова, О. А., Пресняков, С. Л. (2007). Первое локальное Th-U-Pb датирование циркона метасоматитов Беломорского подвижного пояса. *Доклады Академии наук*, 413, 388–392.
- Серебряков, Н. С., Русинов, В. Л. (2004). Высокотемпературный высокобарный кальций-натриевый метасоматизм и корундообразование в докембрийском Беломорском подвижном поясе (Карелия). *Доклады Академии наук*, 395, 529–533.
- Скублов, С. Г. (2005). *Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах*. Санкт-Петербург: Наука.
- Скублов, С. Г., Бушмин, С. А., Кузнецов, А. Б., Ли, Х.-Х., Ли, К.-Л., Левашова, Е. В., Савва, Е. В. (2020). Изотопный состав кислорода в цирконе из корундсодержащих метасоматитов рудопоявления Дядина гора, Беломорский подвижный пояс. *Доклады Академии наук*, 491, 71–76.
- Терехов, Е. Н. (2007). Особенности распределения РЗЭ в корундсодержащих и других метасоматитах периода подъема к поверхности метаморфических пород Беломорского пояса (Балтийский щит). *Геохимия*, 4, 411–428.

- 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.
- Устинов, В. И., Бакшеев, И. А., Серебряков, Н. С. (2008). Изотопный состав кислорода минералообразующих флюидов корундосодержащих метасоматитов Хитоостровского и Варацкого провалений, Северная Карелия. *Геохимия*, 11, 1245–1248.
- Ходоревская, Л. И., Варламов, Д. А. (2018). Высокотемпературный метасоматоз в Кийостровском базит-ультрабазитовом расслоенном массиве Беломорского пояса. *Геохимия*, 6, 541–558.
- Ague, J. J. (2017). Element mobility during regional metamorphism in crustal and subduction zone environments with a focus on the rare earth elements (REE). *American Mineralogist*, 102, 1796–1821. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6130>
- Bau, M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93, 219–230. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
- Berman, R. G. (1988). Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. *Journal of Petrology*, 29, 445–522. <https://doi.org/10.1093/petrology/29.2.445>
- Berman, R. G. (1991). Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: A new technique with petrological applications. *Canadian Mineralogist*, 29, 833–855.
- Bindeman, I. N. and Serebryakov, N. S. (2011). Geology, Petrology and O and H isotope geochemistry of remarkably <sup>18</sup>O-depleted Paleoproterozoic rocks of the Belomorian Belt, Karelia, Russia, attributed to global glaciation 2.4 Ga. *Earth and Planetary Science Letters*, 306 (3–4), 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.03.031>
- Bindeman, I. N., Serebryakov, N. S., Schmitt, A. K., Vazquez, J. A., Guan, Y., Azimov, P. Ya., Astafiev, B. Yu., Palandri, J., Dobrzhinetskaya, L. (2014). Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in <sup>18</sup>O Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia. *Geosphere*, 10, 308–339. <https://doi.org/10.1130/GES00952.1>
- Bushmin, S. A. and Glebovitsky, V. A. (2016). Scheme of mineral facies of metamorphic rocks and its application to the Fennoscandian shield with representative sites of orogenic gold mineralization. *Transactions of KarRC RAS*, 2, 3–27. <https://doi.org/10.17076/geo265>
- Haas, J., Shock, E. L. and Sassani, D. (1995). Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4329–4350. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00314-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00314-P)
- Herwartz, D., Pack, A., Krylov, D., Xiao, Yi., Muehlenbachs, K., Sengupta, S. and Di Rocco, T. (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, 5337–5341. <https://doi.org/10.1073/pnas.1422887112>
- Huang, J. and Xiao, Y. (2015). Element mobility in mafic and felsic ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Dabie UHP Orogen, China: insights into supercritical liquids in continental subduction zones. *International Geology Review*, 57, 1103–1129. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.893213>
- Jiang, S.-Y., Wang, R.-C., Xu, X.-S. and Zhao, K.-D. (2005). Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Physics and Chemistry of the Earth*, 30, 1020–1029. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.11.004>
- Kretz, R. (1983). Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68, 277–279.
- Louvel, M., Mavrogenes, J., Bordage, A., Testemale, D. (2015). Hydrothermal controls on the formation of REE deposits: insights from in situ XAS study of REE (Nd, Gd, Yb) solubility and speciation in high temperature fluids (T < 600 °C). *SGA conference materials*.
- McDonough, W. F. and Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Migdisov, A., Williams-Jones, A. E., Brugger, J. and Caporuscio, F. A. (2016). Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology*, 439, 13–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>
- Skublov, S. and Drugova, G. (2003). Patterns of trace-element distribution in calcic amphiboles as a function of metamorphic grade. *Canadian Mineralogist*, 41, 383–392. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.2.383>

- Vernon, R. H. and Clarke, G. L. (2008). *Principles of Metamorphic Petrology*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Zakharov, D. O., Bindeman, I. N., Serebryakov, N. S., Prave, A. R., Azimov, P. Ya. and Babarina, I. I. (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>
- Zakharov, D. O., Bindeman, I. N., Slabunov, A. I., Ovtcharova, M., Coble, M. A., Serebryakov, N. S. and Schaltegger, U. (2017). Dating the Paleoproterozoic snowball Earth glaciations using contemporaneous subglacial hydrothermal systems. *Geology*, 45 (7), 667–670. <https://doi.org/10.1130/G38759.1>

Статья поступила в редакцию 16 мая 2020 г.

Статья рекомендована к печати 19 октября 2021 г.

Контактная информация:

Акимова Екатерина Юрьевна — e.akimova@spbu.ru

Скублов Сергей Геннадьевич — skublov@yandex.ru

## Distribution of rare-earth elements in rock-forming minerals of corundum-bearing rocks of the Khitoostrov deposit (North Karelia)\*

E. Yu. Akimova<sup>1,2</sup>, S. G. Skublov<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Precambrian Geology and Geochronology of the Russian Academy of Sciences, 2, nab. Makarova, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

<sup>2</sup> St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

<sup>3</sup> St. Petersburg Mining University, 2, 21-ia liniia V. O., St. Petersburg, 199106, Russian Federation

**For citation:** Akimova, E. Yu., Skublov, S. G. (2021). Distribution of rare-earth elements in rock-forming minerals of corundum-bearing rocks of the Khitoostrov deposit (North Karelia). *Vestnik Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 66 (4), 686–705. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.403> (In Russian)

The SIMS method was used to study the distribution of rare-earth elements in minerals from the rocks of the Khitoostrov occurrence (Belomorian mobile belt of Eastern Fennoscandia): corundum-bearing metasomatites with anomalous isotopically light oxygen and hydrogen and apogabbro garnet amphibolites with normal isotopic composition. The study was accompanied by estimates of PT-parameters of rock formation using multi-equilibrium thermobarometry (TWEEQU method). Temperatures calculated for apogabbro garnet amphibolites fall within the range of 730–770 °C, pressures — 13–14 kbar; for corundum-bearing rocks, temperatures were 680–710 °C, pressures — 6.5–7.5 kbar. Corundum-bearing rocks were formed at slightly lower temperatures and at significantly lower pressures than apogabbro garnet amphibolites. The REE distribution spectra in garnets from apogabbro amphibolites are characterized by a clearly pronounced slope from light to heavy REE, while in garnets from corundum-bearing rocks they have a less pronounced positive slope, which is associated with a noticeable enrichment of garnets in LREE and an insignificant depletion of HREE. Calcium amphiboles from corundum-bearing rocks are significantly enriched in rare-earth elements as

---

\* Study was carried out with State Task Project of the IPGG RAS FMUW-2021-0002 and supported with Russian Foundation for Basic Research (grant No. 19-05-00175).

compared to amphiboles from apogabbro garnet amphibolites, especially LREE (by more than an order of magnitude) and, to a lesser extent, MREE. Plagioclases from corundum-bearing rocks are also enriched in LREE against the background of garnet amphibolites. Thus, in all the studied minerals of corundum-bearing rocks, LREE enrichment is recorded. It isn't manifested in the minerals of amphibolites and, obviously, isn't related to the difference in PT-parameters of rock formation. Consequently, LREE was transferred by a specific fluid during the mineral-forming processes, which led to the formation of metasomatites with an anomalous isotopic composition of oxygen and hydrogen.

*Keywords:* Belomorian mobile belt, corundum-bearing rocks, rare-earth elements, ion microprobe, thermobarometry, Khitoostrov.

## References

- Ague, J. J. (2017). Element mobility during regional metamorphism in crustal and subduction zone environments with a focus on the rare earth elements (REE). *American Mineralogist*, 102, 1796–1821. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6130>
- Akimova, E. Yu. and Kol'tsov, A. B. (2019). Conditions of the formation of corundum-bearing metasomatites of the Khitoostrov deposit (North Karelia). In: *X All-Russian School of Young Scientists "Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry"*. Chernogolovka: Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences Publ., 34–36. (In Russian)
- Akimova, E. Yu., Azimov, P. Ya. and Serebryakov, N. S. (2019). Rare and unusual minerals from corundum-bearing rocks of Khitoostrov (North Karelia). *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Geologiya i Geokhimiya*, 1, 9–15. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2019.6.001> (In Russian)
- Akimova, E. Yu., Kozlov, E. N. and Lokhov, K. I. (2017). Origin of Corundum Rocks of the Belomorian Mobile Belt: Evidence from Noble Gas Isotope Geochemistry. *Geochemistry International*, 55, 1000–1009. <https://doi.org/10.1134/S0016702917110027> (In Russian)
- Astafiev, B. Yu. and Voinova, O. A. (2020). Klimovskii Metasomatic Complex of the Belomorian Mobile Belt: Composition, Age, Geological Position. *Geotectonics*, 54, 19–34. <https://doi.org/10.1134/S0016852120010033> (In Russian)
- Babarina, I. I., Stepanova, A. V., Azimov, P. Y. and Serebryakov, N. S. (2017). Heterogeneous basement reworking during Paleoproterozoic collisional orogeny within the Belomorian province, Fennoscandian Shield. *Geotectonics*, 51, 463–478. <https://doi.org/10.1134/S0016852117050028>
- Bakshyev, I. A., Ustinov, V. I., Dolgova, O. S., Balitskii, V. S. and Ekimenkova, I. A. (2006). Oxygen isotopic composition — marker of the corundum genesis. *Vestnik Otdeleniia Nauk o Zemle RAS*, 1 (24). (In Russian)
- Bau, M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93, 219–230. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
- Berman, R. G. (1988). Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. *Journal of Petrology*, 29, 445–522. <https://doi.org/10.1093/petrology/29.2.445>
- Berman, R. G. (1991). Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: A new technique with petrological applications. *Canadian Mineralogist*, 29, 833–855.
- Bindeman, I. N. and Serebryakov, N. S. (2011). Geology, Petrology and O and H isotope geochemistry of remarkably <sup>18</sup>O-depleted Paleoproterozoic rocks of the Belomorian Belt, Karelia, Russia, attributed to global glaciation 2.4 Ga. *Earth and Planetary Science Letters*, 306 (3–4), 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.03.031>
- Bindeman, I. N., Serebryakov, N. S., Schmitt, A. K., Vazquez, J. A., Guan, Y., Azimov, P. Ya., Astafiev, B. Yu., Palandri, J., Dobrzhinetskaya, L. (2014). Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in <sup>18</sup>O Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia. *Geosphere*, 10, 308–339. <https://doi.org/10.1130/GES00952.1>
- Bushmin, S. A. and Glebovitsky, V. A. (2016). Scheme of mineral facies of metamorphic rocks and its application to the Fennoscandian shield with representative sites of orogenic gold mineralization. *Transactions of KarRC RAS*, 2, 3–27. <https://doi.org/10.17076/geo265>

- Dolivo-Dobrovolsky, D. V. (2006a). Computer program TWQ\_View. [online] Available at: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqview> [Accessed 30 Dec. 2021]. (In Russian)
- Dolivo-Dobrovolsky, D. V. (2006b). Computer program TWQ\_Comb. [online] Available at: <http://www.dimadd.ru/en/Programs/twqcomb> [Accessed 30 Dec. 2021]. (In Russian)
- Drugova, G. M. (1999). Principal stages in metamorphic evolution of Chupinskaya series in Belomorsky folded belt. *Zapiski Rossiiskogo mineralogicheskogo obshchestva*, 3, 49–57. (In Russian)
- Glebovitskiy, V. A. and Bushmin, S. A. (1983). *Postmigmatite metasomatism*. Leningrad: Nauka Publ. (In Russian)
- Glebovitskiy, V. A. (ed.) (2005). *Early Precambrian of the Baltic Shield*. St. Petersburg: Nauka Publ. (In Russian)
- Haas, J., Shock, E. L. and Sassani, D. (1995). Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4329–4350. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00314-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00314-P)
- Herwartz, D., Pack, A., Krylov, D., Xiao, Yi., Muehlenbachs, K., Sengupta, S. and Di Rocco, T. (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, 5337–5341. <https://doi.org/10.1073/pnas.1422887112>
- Huang, J. and Xiao, Y. (2015). Element mobility in mafic and felsic ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Dabie UHP Orogen, China: insights into supercritical liquids in continental subduction zones. *International Geology Review*, 57, 1103–1129. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.893213>
- Jiang, S.-Y., Wang, R.-C., Xu, X.-S. and Zhao, K.-D. (2005). Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Physics and Chemistry of the Earth*, 30, 1020–1029. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.11.004>
- Khodorevskaya, L. I. and Varlamov, D. A. (2018). High-Temperature Metasomatism of the Layered Mafic–Ultramafic Massif in Kiy Island, Belomorian Mobile Belt. *Geochemistry International*, 56, 535–553. <https://doi.org/10.1134/S001670291806006X>
- Kozlovskii, V. M. and Bychkova, Ya. V. (2016). Geochemical evolution of amphibolites and gneisses of the Belomorian mobile belt during Paleoproterozoic metamorphism. *Geochemistry International*, 54, 529–542. <https://doi.org/10.1134/S0016702916040054>
- Kretz, R. (1983). Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68, 277–279.
- Krylov, D. P., Glebovitskiy, V. A., Skublov, S. G. and Tolmacheva, E. V. (2012). Rare-earth and rare elements in zircons of different ages from corundum-bearing rocks of Khitoostrov (Northern Karelia). *Doklady Earth Sciences*, 443, 406–411. <https://doi.org/10.1134/S1028334X12030269>
- Krylov, D. P., Saĭnikova, E. B., Fedoseenko, A. M., Yakovleva, S. Z., Plotkina, Yu. V. and Anisimova, I. V. (2011). Age and origin of the corundum-bearing rocks of Khitoostrov Island, Northern Karelia. *Petrology*, 19, 79–86. <https://doi.org/10.1134/S086959111101005X>
- Lebedev, V. I., Kalmykova, N. A. and Nagaytsev, Yu. V. (1976). Corundum-staurolite-hornblende schists of the Belomorskiy complex. *International Geology Review*, 18, 653–662. <https://doi.org/10.1080/00206817609471260>
- Louvel, M., Mavrogenes, J., Bordage, A., Testemale, D. (2015). Hydrothermal controls on the formation of REE deposits: insights from in situ XAS study of REE (Nd, Gd, Yb) solubility and speciation in high temperature fluids ( $T < 600^\circ\text{C}$ ). *SGA conference materials*.
- McDonough, W. F. and Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Migdisov, A., Williams-Jones, A. E., Brugger, J. and Caporuscio, F. A. (2016). Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology*, 439, 13–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>
- Myskova, T. A., Mil'kevich, R. I., L'vov, A. B., Miller, Yu. V. (2000). The origin of the Chupa gneisses of the Belomorian in the light of new lithological and geochemical data. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 6, 653–664. (In Russian)
- Serebryakov, N. S. and Aristov, V. V. (2004). Conditions of localization of occurrences of collectible corundum in the rocks of the Chupa sequence of the Belomorian complex of North Karelia. *Izvestiia Visshikh Uchebnikh Zavedenii, Geologia i Razvedka*, 4, 36–42. (In Russian)

- Serebryakov, N.S. and Rusinov, V.L. (2004). High-temperature high-pressure calcium-sodium metasomatism and corundum formation in the Precambrian Belomorian mobile belt (Karelia). *Doklady Akademii nauk*, 395, 529–533. (In Russian)
- Serebryakov, N.S., Astaf'ev, B.Y., Voinova, O.A. and Presnyakov, S.L. (2007). First Th-U-Pb single zircon dating of metasomatites from the Belomorian mobile belt. *Doklady Earth Sciences*, 413, 388–392. <https://doi.org/10.1134/S1028334X07030154>
- Skublov, S. and Drugova, G. (2003). Patterns of trace-element distribution in calcic amphiboles as a function of metamorphic grade. *Canadian Mineralogist*, 41, 383–392. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.2.383>
- Skublov, S.G. (2005). *Geochemistry of the rare-earth elements in the rock-forming minerals*. St. Petersburg: Nauka Publ. (In Russian)
- Skublov, S.G., Bushmin, S.A., Kuznetsov, A.B., Li, X.-H., Li, Q.-L., Levashova, E.V. and Savva, E.V. (2020). An abnormal isotopic composition of oxygen in zircon from corundum-bearing metasomatites of the Dyadina Gora ore occurrence, the Belomorian mobile belt. *Doklady Earth Sciences*, 491, 247–252. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20040170>
- Terekhov, E.N. (2007). REE distribution in corundum-bearing and other metasomatic rocks during the exhumation of metamorphic rocks of the Belomorian belt of the Baltic Shield. *Geochemistry International*, 45, 364–380. <https://doi.org/10.1134/S0016702907040040>
- Terekhov, E.N. and Levitskiy, V.I. (1991). Geological and structural patterns of the distribution of corundum mineralization in the Northwest Belomorian. *Izvestiia vuzov. Geologiya i Razvedka*, 6, 3–13. (In Russian)
- Ustinov, V.I., Baksheev, I.A. and Serebryakov, N.S. (2008). Oxygen isotopic composition of the mineral-forming fluids of corundum-bearing metasomatic rocks at the Khitoostrov and Varaka mineral occurrences, Northern Karelia. *Geochemistry International*, 46, 1174–1177. <https://doi.org/10.1134/S0016702908110098>
- Vernon, R.H. and Clarke, G.L. (2008). *Principles of Metamorphic Petrology*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Volodichev, O.I. (1990). *Belomorian complex of Karelia. Geology and petrology*. Leningrad: Nauka Publ. (In Russian)
- Vysotskiy, S.V., Ignat'ev, A.V., Nechaev, V.P., Velivetskaya, T.A., Yakovenko, V.V. and Levitskii, V.I. (2014). Geochemistry of stable oxygen and hydrogen isotopes in minerals and corundum-bearing rocks in northern Karelia as an indicator of their unusual genesis. *Geochemistry International*, 52, 773–782. <https://doi.org/10.1134/S0016702914090109>
- Zakharov, D.O., Bindeman, I.N., Serebryakov, N.S., Prave, A.R., Azimov, P.Ya. and Babarina, I.I. (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>
- Zakharov, D.O., Bindeman, I.N., Slabunov, A.I., Ovtcharova, M., Coble, M.A., Serebryakov, N.S. and Schaltegger, U. (2017). Dating the Paleoproterozoic snowball Earth glaciations using contemporaneous subglacial hydrothermal systems. *Geology*, 45 (7), 667–670. <https://doi.org/10.1130/G38759.1>

Received: May 16, 2020

Accepted: October 19, 2021

#### Contact information:

Ekaterina Yu. Akimova — [e.akimova@spbu.ru](mailto:e.akimova@spbu.ru)

Sergey G. Skublov — [skublov@yandex.ru](mailto:skublov@yandex.ru)