

КАРБОНАТНЫЕ КСЕНОЛИТЫ В ЭФФУЗИВАХ ПЛИОЦЕН-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ВУЛКАНОВ БОЛЬШОГО КАВКАЗА: ГЕОХИМИЯ, ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ

В.М. Газеев¹, Е.О. Грознова², Е.В. Галускин³, А.Е. Задов⁴,
И.О. Галускина⁵, А.Г. Гурбанов⁶

Аннотация. Изучено распределение петрогенных, летучих и рудных элементов на границе карбонатный ксенолит – эффузивная порода. Установлен эффект приконтактового ощелачивания эффузивных пород, зональность в распределении K_2O , Na_2O , MgO , S , Cl , As , Mo , U , Sb . В минералах ксенолитов изучены первичные, газовые и газовой-жидкие, флюидные включения. Сделан вывод о гетерогенном состоянии минералообразующего флюида в период формирования высокотемпературных скарнов ксенолитов. Приведены фотографии, графики, минералогическая таблица и таблицы с результатами микротермометрии флюидных включений и XRF, INNA анализов. Дано объяснение наблюдаемым явлениям.

Ключевые слова: вулканы, эффузивные породы, карбонатные ксенолиты, скарны, геохимия, флюидные включения.

ВВЕДЕНИЕ

В неоген-четвертичных эффузивах Большого Кавказа (БК), залегающих на карбонатных толщах, встречаются ксенолиты подстилающих карбонатных пород (КК). Обычно это практически неизменные или мраморизованные породы. Иногда мелкие (до 10 см) обломки замещены пластичной белой массой – природной известью. Редко отмечаются скарнированные КК. Наблюдаемые изменения находятся в прямой зависимости от интенсивности и длительности температурного воздействия, оказываемого вмещающими вулканитами (лавами, игнимбритами, туфами) на обломки карбонатных пород. В этой публикации рассматриваются КК, содержащие зоны высокотемпературных и низкобарических скарнов. Благодаря высокой химической контрастности между карбонатными породами и магматическим расплавом в КК широко проявлены высокотемпературный контактовый метасоматизм известково-скарнового типа, прогрессивной и регрессивной стадий, а также обильные низкотемпературные (постскарновые) гидротермальные преобразования. Зоны метасоматических преобразований КК представлены большим набором редких минералов, определение которых является интересной, но

сложной задачей. Исследователь, обнаруживший подобный объект и вооруженный только оптическим микроскопом, сталкивается с серьезной проблемой диагностики и описания метасоматических пород, особенностью которых являются существенные вариации минералогического и химического составов. Целью статьи является ознакомление широкого круга геологов (исследователей) с результатами геохимических, термобарогеохимических и прецизионных минералогических исследований КК.

ОБЪЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Начиная с 2005 г. проведено 5 экспедиций в Верхне-Чегемский и Кельский вулканические районы БК для сбора представительного материала из карбонатных ксенолитов (КК) и его последующего комплексного изучения. В этот период собраны образцы, пробы и проведены определения в них концентраций макро- и микроэлементов рентгенофлуоресцентным анализом (XRF) в ЦКП «ИГЕМ-Аналитика» и методом инструментального нейтронно-активационного анализа (INNA) в группе «Ядерно-физических методов» ИГЕМ РАН с использованием методик и условий анализов, принятых в ИГЕМ РАН.

¹ Газеев Виктор Магалимович – к. г.-м. н., с. н. с. ВЦ РАН г. Владикавказ, Россия, н. с. ФАНО ФБГУН ИГЕМ РАН, г. Москва.

² Грознова Елена Олеговна – ФАНО ФБГУН ИГЕМ РАН г. Москва.

³ Галускин Евгений Владимирович – Faculty of Earth Sciences, Dept. of Geochemistry, Mineralogy and Petrography, University of Silesia, *Bedzińska 60, 41-200 Sosnowiec, Poland.*

⁴ Задов Александр Ефимович – н. с. ООО НИЦ Неохим.

⁵ Галускина Ирина Олеговна – Faculty of Earth Sciences, Dept. of Geochemistry, Mineralogy and Petrography, University of Silesia, *Bedzińska 60, 41-200 Sosnowiec, Poland.*

⁶ Гурбанов Анатолий Георгиевич – к. г.-м. н., вед. н. с. ИГЕМ РАН, г. Москва, вед. н. с. ВЦ РАН г. Владикавказ, Россия.

Микротермометрические исследования проведены в пластинках толщиной 0.3 мм, в интервале температур от -196 до $+600$ °С с точностью $\pm 0.2^\circ$ и в интервале от $+60 \pm 2.0$ до -60 ± 2.0 °С на термокриокамере TMSG фирмы «Linkam» с использованием высокоразрешающего длиннофокусного 50х объектива фирмы «Olympus». Используемая техника позволяла фиксировать фазовые превращения во включениях размером более 5 мкм. Температуры гомогенизации ($T_{\text{гом}}$) двухфазных включений определялись по точке перехода газа в раствор или наоборот. Состав и концентрация растворов изучались методом криометрии. По температуре плавления эвтектики ($T_{\text{эвт}}$) определялся солевой состав растворов. Было принято, что $T_{\text{эвт}}$ от -21.2 до -33.6 °С соответствует растворам Na-хлоридного состава. По температуре плавления льда ($T_{\text{лп}}$) рассчитывалась их концентрация (в мас. % – экв. NaCl). Чтобы исключить ошибки, связанные с расшнуровкой вакуолей после гетерогенизации флюида, измерения проводились для групповых включений с одинаковым соотношением фаз. Давление оценивалось по сингенетичным, существенно газовым и газовой-жидким включениям, захваченным в момент гетерогенизации флюида. При расчетах использована компьютерная программа «FLINKOR».

Ранее публиковались результаты исследований КК, в которых приведены карты с местоположением ксенолитов и описания открытых здесь новых минералов [2, 3, 6, 7, 17, 18, 19, 20].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Чегемская кальдерная структура (ЧК) площадью около 110 км² – крупный район проявления игнимбритового вулканизма. ЧК расположена в восточной части Эльбрусской вулканической области, в верховьях рек Чегем, Кестанты. В настоящее время это высокогорное вулканическое плато, которое в центральной и северной частях подстилается позднеюрской карбонатной толщей. Разрез ЧК состоит из двух частей, разделенных горизонтом моренных отложений. Нижняя часть, мощностью до 2 км, сложена игнимбритами, туфами кислого и среднего составов, прорванными в северной части кальдеры субинтрузивным массивом гранодиоритпорфиров. Верхняя часть, мощностью до 0.3 км, сложена лавами двупироксеновых андезитов. Радиологический возраст игнимбритов и гранодиоритпорфиров $2,83\text{--}2,84 \pm 0,2$ млн лет ($^{40}\text{Ar}^{39}\text{Ar}$) [16]. На эрозионной поверхности вулканической постройки, на значительном удалении (первые километры) по вертикали и горизонтали

от пород фундамента, в игнимбритах обнаружено несколько участков, где встречаются КК с видимой площадью от 3 до 20 м². В КК (от ядерной части к периферии) выделяются: 1 – фрагменты карбонатных ядер; 2 – скарновые зоны; 3 – зона низкотемпературных изменений; 4 – зона приконтактных изменений игнимбритов.

Игнимбриты (ИГ) – это розовато-серые породы с игнимбритовой микроструктурой. Фенокристы и их обломки представлены кварцем, плагиоклазом (олигоклаз-андезин), биотитом, вверх по разрезу к ним добавляются гиперстен и роговая обманка. Мезостази́с коричневатобурый, стекловатая, участками слабо девитрифицированная псевдофлюидальная масса. В петрохимическом отношении ИГ соответствуют подотряду нормально- и низкощелочных пород, состав которых изменяется от риолитов $\text{SiO}_2 = 76.7 - 75.7$ % в нижней части разреза, до риолитов-риодацитов $\text{SiO}_2 = 74.5 - 71.0$ % в средней части, и риодацитов, дацитов $\text{SiO}_2 = 70.4 - 65.4$ % в верхней его части. Одновременно вверх по разрезу повышаются содержания (в г/т) Cr (от 16 до 45), Co (0.4 до 3.4), Sr, Ba и уменьшаются содержания (в г/т) Mo (от 17.5 до 8.9), Sb (от 2.3 до 0.2), Cs (от 11.2 до 5.7) U (от 9.6 до 4.8) и Th. Для ИГ характерна прямая корреляция K_2O и обратная TiO_2 , Al_2O_3 , FeO, MgO, CaO, Na_2O , P_2O_5 с SiO_2 . При сравнении концентраций элементов (табл. 1) с кларками для кислых горных пород по К. Таркьяну и К. Ведеполу [4] отмечены повышенные концентрации Cr, Co, Mo, As, Sb, Cs, и U.

Зоны приконтактных изменений (ЗПИ). В ЧК в районе вершин Лакарги и Ворлан, где изучались КК, содержание SiO_2 в ИГ составляет 70–72 %. При приближении к контакту с КК, на протяжении 0.5–1.0 метра в ИГ отмечены цветные изменения: появляются осветленные, разуплотненные участки; а в 15–30 см от контакта порода приобретает зеленоватый оттенок. По сравнению с неизменными ИГ: в осветленных участках отмечено понижение SiO_2 на 2 %, повышение Na_2O , K_2O на 0.8 %, MgO – на 1,5 %; в зеленоватой части установлено понижение SiO_2 до 65.6 %, Na_2O – с 3.7 % до 2.0 % и увеличение содержания MgO с 0.8 % до 8.7 %, K_2O – с 3.8 % до 6.3 %. Таким образом, в ЗПИ на фоне понижения содержания SiO_2 отмечается рост концентраций MgO и K_2O , Sr и Ba. Появляются флогопит, санидин, магнезит, а ближе к зоне контакта появляются волластонитовые каемки на кварце, флюорит, ксонотлит и эгирин.

Во встреченных здесь реликтах обломков песчаника, «зажатых» между ИГ и КК, установлены магнезионептунит, нептунит, анальцим и полуцит.

Верхнеюрские карбонатные толщи (ВКТ). Карбонатная толща основания ЧК относится к

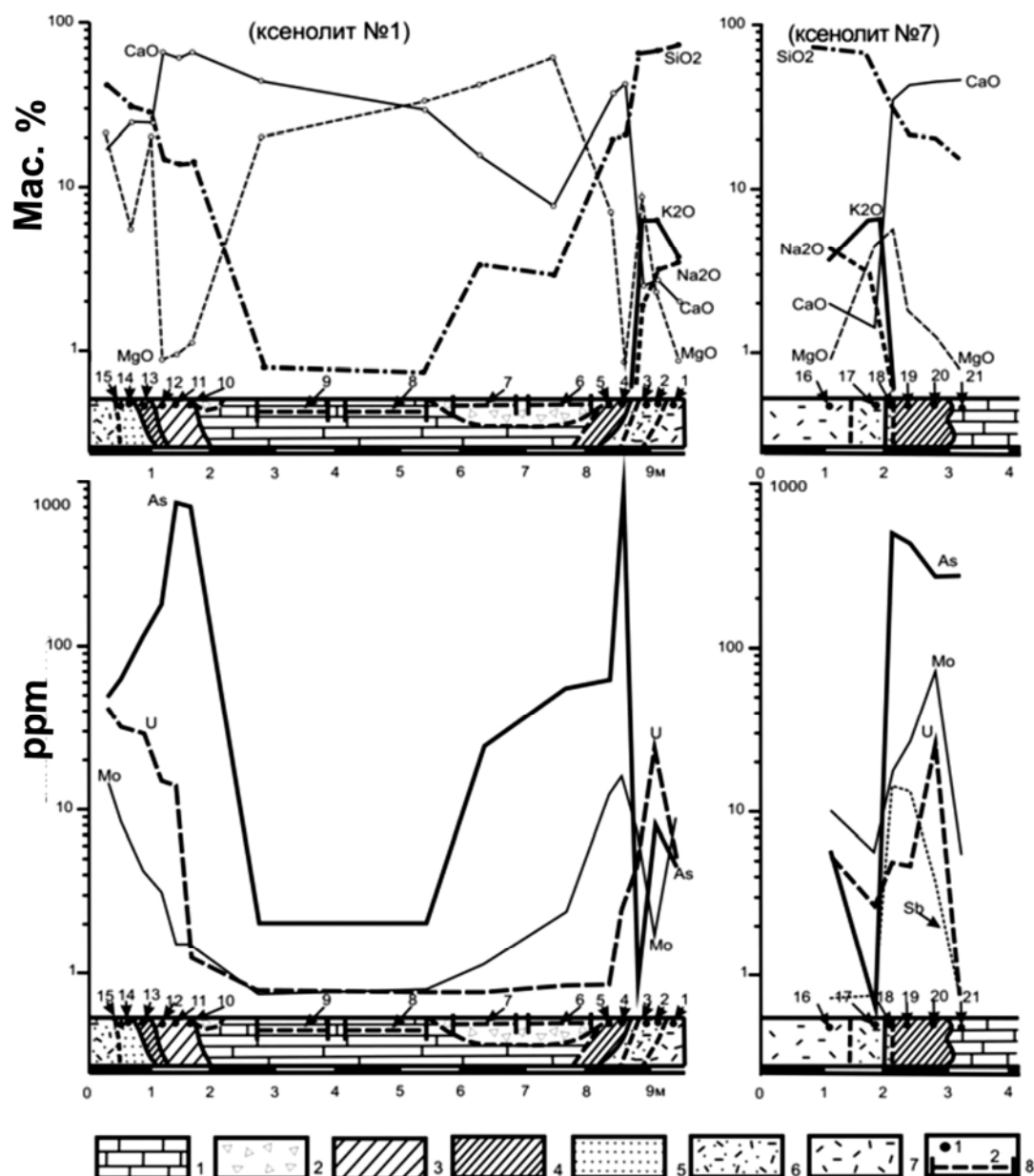


Рис. 1. Геохимические разрезы карбонатных ксенолитов № 1 и 7

Условные обозначения: 1 – ядерная часть ксенолита; 2 – участки низкотемпературных «гидратных» изменений; 3 – скарны III типа; 4 – скарны I и II типов; 5 – зоны низкотемпературных изменений (ЗНИ); 6 – зоны приконтактовых изменений игнимбритов (ЗПИ); 7 – игнимбриты; 8 – место отбора и тип пробы (1 – точечная, 2 – пунктирная борозда)

Нальчикскому типу разреза верхней юры (мощность до 700 м) и является эталоном для значительной части северного склона БК. В районе ЧК это известковистые доломиты и слабо доломитизированные известняки. Проведенное сравнение показало, что эти породы геохимически сопоставимы с аналогами верхнеюрской толщи, изученными нами в Северной Осетии на г. Кариухох. Сравнение содержаний элементов с кларками для карбонатных пород [4] показало, что за исключением As и S, концентрации остальных

элементов сопоставимы либо ниже этих кларковых величин. В ВКТ содержания: S (0.05–0.27 %); As от десятых долей до 400 г/т.

Мраморизованные ядра карбонатных ксенолитов встречаются в крупных КК и представлены светло-серым мрамором, состоящим из кальцита, периклаза, брусита. Различаются они по содержанию CaO (29.22–54.25 %); MgO (0.23–32.8 %); S (0.01–0.37 %); Cl (60–100 г/т); As (1–28 г/т).

Скарны. Светло-серая массивная порода, в которой отмечаются розоватые и желтоватые

Таблица 1

Результаты RFA, INNA к разрезам по карбонатным ксенолитам
Чегемской кальдерной структуры

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	71.61	67.17	65.66	20.35	19.51	2.83	3.45	0.32	0.87	15.34
TiO ₂	0.35	0.27	0.27	0.13	0.05	0.04	0.02	0.01	0.01	0.08
Al ₂ O ₃	13.15	13.61	12.39	3.8	3.83	5.03	0.56	0.13	0.1	3.66
Fe ₂ O ₃	2.10	2.28	1.88	0.88	0.66	0.74	0.2	0.12	0.06	0.41
MnO	0.03	0.03	0.03	0.015	0.006	0.05	0.021	0.014	0.011	0.007
MgO	0.77	2.59	8.67	0.56	6.98	62.11	41.86	31.22	20.69	1.18
CaO	2.04	2.76	2.37	44.06	38.46	7.92	16.95	29.33	41.81	62.75
Na ₂ O	3.7	3.26	1.97	0.04	0.04	0.09	0.06	0.07	0.11	0.1
K ₂ O	3.77	6.3	6.29	0.03	0.03	0.01	0.04	0.03	0.04	0.05
P ₂ O ₅	0.12	0.07	0.07	0.06	0.05	0.02	0.05	0.06	0.00	0.03
Cl	-	-	-	0.41	0.21	-	0.008	0.007	0.01	0.89
S	0.02	0.02	0.02	3.89	5.42	0.1	0.54	0.37	0.01	0.37
ППП	-	-	-	25.00	24.00	21.00	36.00	38.00	35.63	14.97
Сумма	97.66	98.34	99.60	99.23	99.25	99.84	99.76	99.68	99.35	99.84
Sc	3.2	3.4	3.82	0.84	0.6	1.44	0.25	0.15	0.1	0.7
Cr	61	26	30	14	11	36	13	9	0.6	1.2
Co	2.6	2.5	3.3	0.9	0.7	2.3	0.5	0.6	0.08	0.52
Zn	37	23	25	18	16	112	21	8	10.3	29.5
As	4.8	8.2	0.2	1029	61	53	24	2	2	790
Se	0.3	0.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
Rb	145	179	187	4	4	3	4	4	5	5
Sr	183	421	441	43	5	7	24	62	33	5
Mo	9.4	1.8	7.3	16	12.7	2.5	1.1	0.5	0.3	1.6
Ag			0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
Sb	0.26	0.04	0.54	2.71	0.41	0.29	0.07	0.02	0.03	0.58
Te	5.8	2.6	5.9	9	0.5	0.5	0.3	0.2	0.3	1.7
Cs	4.3	2.3	12.93	0.01	0.04	0.19	0.09	0.06	0.1	0.2
Ba	535	812	1346	53	6	7	3	2	58	71
La	38	37	40.11	9.05	15.23	23.98	9.74	4.61	0.8	25.4
Ce	74	72	71.5	16.9	19.4	13.1	4.3	1.5	0.4	26.7
Nd	22.5	22	20.5	4.5	7.0	16.1	6.1	2.3	0.4	9.8
Sm	3.26	3.23	3.58	0.82	1.21	3.14	1.09	0.43	0.06	1.21
Eu	0.7	0.66	0.73	0.12	0.25	0.7	0.3	0.1	0.01	0.35
Tb	0.28	0.29	0.48	0.11	0.17	0.5	0.21	0.08	0.0	0.16
Yb	1.08	1.12	1.06	0.3	0.5	1.41	0.65	0.27	0.05	0.54
Lu	0.16	0.17	0.17	0.05	0.07	0.23	0.1	0.04	0.01	0.06
Hf	4.72	3.84	4.39	0.78	1.65	0.06	0.05	0.02	0.03	1.59
Ta	0.66	0.84	0.95	0.23	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.16
W	0.1	0.1	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.6
Th	3.11	22.69	22.21	6.35	6.66	2.23	0.47	0.11	0.07	8.58
U	5.02	23.25	4.65	2.56	0.45	0.43	0.24	0.1	0.09	1.36
Zr	170	166	153	35	45	5	7	6	2	12
CaO/SiO ₂	0.02	0.04	0.03	2.1	1.9	2.7	4.9	91.6	48.0	4.0

Примечание. Ксенолит №1: 1,2 игнимбит; 4,5,10 скарны; 6,7 рыхлый материал с вторичными гидратными минералами; 8,9 – мрамор центральной части ксенолита

Продолжение таблицы 1

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	14.87	15.75	29.50	30.87	41.00	68.85	30.44	21.89	21.26	17.26
TiO ₂	0.1	0.11	0.15	0.28	0.20	0.24	0.16	0.14	0.19	0.04
Al ₂ O ₃	3.16	4.10	4.09	5.3	6.41	13.31	4.66	4.48	3.8	3.85
Fe ₂ O ₃	0.57	0.64	0.64	1.29	1.3	2.57	2.63	1.03	1.03	0.46
MnO	0.007	0.01	0.011	0.099	0.037	0.032	0.083	0.016	0.012	0.002
MgO	0.81	0.69	12.16	5.5	11.41	4.39	5.75	1.92	1.39	0.67
CaO	61.87	62.48	25.48	25.67	18.74	1.39	33.40	42.66	43.05	44.08
Na ₂ O	0.1	0.11	0.1	0.08	0.46	3.01	0.1	0.05	0.08	0.02
K ₂ O	0.05	0.06	0.06	0.09	0.35	6.18	0.32	0.11	0.02	0.03
P ₂ O ₅	0.04	0.03	0.06	0.06	0.13	0.06	0.06	0.06	0.05	0.18
Cl	1.08	1.17	0.03	0.01	0.04	-	0.01	0.06	0.19	0.04
S	0.48	0.46	0.3	0.02	0.05	0.02	0.32	1.58	3.6	7.82
ППП	17.13	15.07	26.89	30.28	19.43	-	22.00	25.00	25.00	25.00
Сумма	100.27	100.68	99.47	99.55	99.56	100.4	99.93	99.00	99.67	99.45
Sc	0.6	0.8	1.2	2.1	2.4	2.6	1.27	1.04	0.95	0.25
Cr	1.6	1.7	4.6	4.6	5.7	40	14	9	17	9
Co	0.54	0.71	0.86	11.36	3.14	5	5	6	5	5
Zn	16.8	17.5	17.8	1.5	1.4	32	13	8	8	8
As	840	185	116	63	48	0.4	505	424	173	187
Se	0.1	0.2	0.6	1.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
Rb	5	5	5	5	6	143	16	6	5	5
Sr	8	3	10	39	119	253	9	52	6	3
Mo	1.6	3.1	4.2	8.6	10.5	5.8	18.3	26.9	71.0	5.8
Ag	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2		0.1	0.1	0.1	0.1
Sb	0.76	0.23	0.62	0.47	0.79	0.37	16.48	14.48	3.95	0.3
Te	1.7	1.4	1.4	5.5	4.4	2.5	5.9	1.1	35.1	0.5
Cs	0.1	0.1	12.4	10.7	38.7	8.32	21.76	2.4	0.78	0.01
Ba	52	58	68	88	155	660	127	198	409	4
La	20.0	22.4	22.5	25.6	28.1	34.9	17.54	15.02	14.07	16.75
Ce	26.3	31.8	32.9	41.5	48.6	64	30	27.5	27.9	14.7
Nd	7.5	10.7	11.3	13.2	15.3	21.6	8.6	6.9	10.5	5.9
Sm	1.01	1.33	1.5	1.94	2.17	3.02	1.08	1.19	1.58	0.68
Eu	0.29	0.32	0.35	0.41	0.5	0.58	0.32	0.26	0.19	0.21
Tb	0.12	0.16	0.16	0.23	0.22	0.23	0.13	0.15	0.09	0.07
Yb	0.43	0.53	0.69	0.88	0.87	0.68	0.39	0.31	0.25	0.22
Lu	0.05	0.08	0.09	0.12	0.09	0.09	0.07	0.05	0.03	0.04
Hf	1.04	1.47	1.61	1.65	3.11	3.09	1.49	1.3	1.13	0.72
Ta	0.19	0.24	0.47	0.95	0.67	0.63	0.27	0.21	0.17	0.01
W	0.5	0.6	0.6	3.9	0.7		0.3	0.3	0.2	0.1
Th	8.05	9.55	11.67	10.86	16.75	21.61	8.5	7.97	5.76	3.2
U	1.76	1.86	3.02	6.28	6.58	2.49	5.0	4.54	25.74	0.35
Zr	9	11	37	39	74	135	50	41	42	34
CaO/SiO ₂	4.1	3.9	0.8	0.8	0.4	0.02	1.0	1.9	2.0	2.5

Примечание: 11,12,13 – скарны; 14,15 – зона контакта ксенолита.

Ксенолит № 7: 16 – игнимбит; 17 – зона контакта ксенолита; 18,19,20 – скарны

участки. Отношение оксидов кремния и кальция свидетельствует о наличии среди них трех устойчивых разновидностей, обозначенных далее как разновидности I, II, III типов. Сложены они высокотемпературными минералами и продуктами их поздних изменений.

Разновидность I типа обычно максимально приближена к видимому контакту с ИГ и характеризуется отношением CaO/SiO_2 , близким к единице (0.9–1.2). В связи с тем, что по контактам ксенолитов развиты зоны поздних низкотемпературных изменений, эти скарны сохраняются не везде, обычно в виде реликтовых зон небольшой мощности до 10–15 см. По-видимому, разновидность I типа – это эндоскарн, причем на границе слабо измененного игнимбрита и эндоскарна иногда появляется пограничная микрозональность волластонит-ранкинит-павловскиит-ларнит, часто нарушенная поздними силикато-галогенидами: русиновитом, рустумитом и куспидином. Внешне они мало отличаются от разновидностей II типа и могут непосредственно граничить с разновидностью III типа. От II и III типов они отличаются более высокими содержаниями: $\text{SiO}_2 = 29\text{--}35\%$; Al_2O_3 до 4.4 %; MgO от 4.0 до 12.0 %; $\text{Cs} = 12.5$ г/т; $\text{Sb} = 6$ г/т и меньшим содержанием $\text{CaO} = 25\text{--}34\%$ и относительно низкими концентрациями $\text{Cl} = 0,05\%$; $\text{As} = 271$ г/т. Характерными породообразующими минералами этой разновидности скарнов являются ларнит± (кальциооливин, ксонотлит, вадалит, куспидин).

Разновидность II типа. Отношение CaO/SiO_2 , близкое к 2 (1,8–2,6). $\text{SiO} = 16\text{--}23\%$; $\text{CaO} = 37\text{--}43\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5\text{--}4.4\%$; MgO от 0.3 до 11.7 %. Здесь обычны: чегемит, вадалит, куспидин, спуррит, рустумит, кумтюбеит, райнхадбраунсит, гиббшит, катоит, гиллебрандит, афвиллит. В виде реликтовых фаз могут присутствовать рондорфит и ларнит. По последнему развиваются фторчегемит + эдгрюит. По содержанию петрогенных оксидов, а также Cl , As , Sb , Cs , Zr и U они занимают промежуточное положение между скарнами I и III типа. В скарнах II типа отмечено незначительное повышение концентрации серы до 2.57 % и молибдена до 16.8 г/т.

Между II и III разновидностями скарнов иногда отмечается галускинит-ларнитовая зона, замещающаяся чегемитом. Возможно, ее можно рассматривать как границу экзо- и эндоскарнов.

Разновидность III типа встречена в 1 ксенолите в виде зоны мощностью до 0.8 м протяженностью до 6–7 м. Характерно отношение CaO/SiO_2 , близкое к 4 (3.8–4.4). Основные породообразующие минералы: сперрит, кальцит ± (райнхенбраунсит, кумтюбеит, рондорфит). Содержание $\text{SiO}_2 = 13.5\text{--}16\%$, $\text{CaO} = 59\text{--}62\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.5\%$, $\text{MgO} = 0.5\text{--}1.6\%$, $\text{Cl} = 0.79\%$ и $\text{As} = 665$ г/т.

Сравнение усредненных концентраций летучих (S, Cl, F) и микроэлементов скарновых зон I, II, III типов с их содержаниями в верхнеюрских карбонатных породах показывает значительное накопление здесь ряда элементов: S = 1.61 % (Кн = 11.5); F = 0.51 %; Cl = 0.39 % (Кн = 48); As до 444 г/т (Кн = 76); Mo до 10.7 г/т (Кн = 12); U до 4.5 г/т (Кн = 15); Sb до 2.1 г/т (Кн = 35); Th до 7.7 г/т (Кн = 38); Cs до 4.6 г/т (Кн = 23); Tl = 4.4 г/т (Кн = 6); Zr до 25.4 г/т (Кн = 3). Максимальные концентрации в отдельных пробах: S = 7.8 %; F = 14 %; Cl = 1.17 %; As = 2020 г/т; Mo = 71 г/т; Zr = 50 г/т; Tl = 35 г/т; Cs = 31 г/т; U = 25.7 г/т; Sb = 16.5 г/т; Th = 12.5 г/т.

Зоны низкотемпературных изменений (ЗНИ) отмечаются на контактовых поверхностях по периферии ксенолитов, и иногда наложены на скарнированные и мраморизованные участки. Их мощность варьирует от сантиметров до 0.6 м, увеличиваясь в нижней части ксенолитов. Обычно ЗНИ сложены брекчиевидной, легко разрушающейся карбонат-эттрингит-таумасит-сметтит-серпентинитовой массой. Величины отношений оксидов CaO/SiO_2 изменяются от 0.8 до 0.2 % (средняя = 0.5 %). Характерно существенное колебание содержаний: $\text{SiO}_2 = 31\text{--}49\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.1\text{--}9.0\%$; $\text{MgO} = 1.2\text{--}25.5\%$; $\text{CaO} = 6.0\text{--}25.0\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.1\text{--}1.0\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0.02\text{--}1.56\%$; средние содержания S = 0.06 %; Cl = 0.02 %; As = 153 г/т; Mo = 7.8 г/т; Cs = 44 г/т; U = 5 г/т; Sb = 3.5 г/т.

Кроме того, в ксенолитах встречаются участки низкотемпературных «гидратных» изменений, сложенные слабо сцементированными мелкими обломками мраморов и мелоподобными массаами. При содержании $\text{SiO}_2 = 7\text{--}3\%$ существенные колебания $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5\text{--}5.0\%$; $\text{MgO} = 0.19\text{--}62.11\%$; $\text{CaO} = 7.92\text{--}22.0\%$; As = 24–4325 г/т; Mo = 1.1–21.6 г/т; Sb = 0.1–10.8 г/т; W = 0.1–54.7 г/т.

В долине р. Кестанты, по контакту карбонатной толщи с перекрывающей толщиной ИГ также отмечена зона изменения. От контакта ИГ к неизменным доломитам выделяется: 1) Зона офикальцитовых изменений, сложенная зеленовато-серой породой, состоящей из карбоната и серпентинита мощностью до 1 м. Содержание $\text{SiO}_2 = 18.5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.4\%$; $\text{MgO} = 22.8\%$; $\text{CaO} = 27.0\%$; As = 25.3 г/т. 2) Зона перекристаллизации, мощностью до 3–5 м, сложенная тонкозернистым мрамором. Содержание $\text{SiO}_2 = 0.8\%$; $\text{MgO} = 10.6\%$; $\text{CaO} = 44.1\%$.

Геохимические профили составлены по наиболее представительным сечениям КК от игнимбритов к мраморизованным ядрам (табл. 1, рис. 1). КК №1 вскрыт расчисткой в направлении запад – восток. С западной части КК последовательно обнажены: ИГ; ЗПИ; ЗНИ; скарн I–II типов; скарн III типа; мраморизованное ядро; участок, сложенный слабо сцементированными мелкими

обломками мраморов; скарн II типа (с высоким содержанием MgO); ЗНИ; ЗПИ.

КК № 7 вскрыт по южному контакту. Здесь присутствуют ИГ; ЗПИ; ЗНИ; скарн II типа; мраморизованное ядро. Содержание SiO₂ уменьшается, а CaO повышается от ИГ к ядерным частям КК. Повышенные концентрации K₂O отмечены в ЗПИ, MgO в приконтактных частях ксенолитов (внешние части скарновых зон, ЗПИ, ЗНИ). Содержание MgO по всем сечениям имеет обратную корреляцию с CaO. Содержание Cl повышается в скарнах, S закономерно возрастает от ИГ по направлению к ядерным частям ксенолитов достигая своего максимума у границы скарнов и мраморов. Скарновые зоны характеризуются повышением концентраций As, Mo, U, Sb.

Кельский вулканический район (КВР) – один из центров новейшего вулканизма БК, находится на Южном склоне Главного Кавказского хребта в верховьях рек Большой Лиахви, Ксани, Белой Арагви. Преобладающими породами КВР являются афировые и порфиновые разновидности андезитов и дацитов, залегающих на позднеюрско-меловом флише, представленном чередованием известняков, мергелей, глинистых сланцев. Вулканическая активность в КВР длилась более 200 тыс. лет. Временные рамки главных фаз: 225–170; 160–130 и менее 30 тыс. лет назад [11]. В лавовых потоках вулканов «Шадил-хох» и «Кели» встречаются КК размером от 0.1 до 1.5 × 3.0 м. Наиболее крупный КК обнаружен в нижней, глыбовой части дацитового потока вулкана «Шадил-хох». Дациты – светло-серые породы с вкрапленниками плагиоклаза, ромбического пироксена и иногда кварца. В дацитах на границе с КК отмечается маломощная (до 1–2 см) ЗПИ, в которой присутствуют: лейцит, нефелин, оливин, диопсид, шорломит [3]. В скарнах от контакта КК к его центральной части величина CaO/SiO₂ отношения возрастает от 1.2 до 4.2. Ближе к зоне контакта расположен скарн с ларнитом, мервинитом, геленитом, рондорфитом, спурритом. При удалении от зоны контакта преобладающими минералами становятся спуррит и карбонат. В скарнах установлены (табл. 2) повышенные содержания Cl = 0.1–1.5 %; S = 0.4–3.2 %.

Флюидные включения (ФВ) в минералах. В скарноидах ЧК и КВР присутствуют многочисленные ФВ (рис. 2, 3). При комнатной температуре по фазовым соотношениям все ФВ подразделены на два типа: 1-й – однофазные ФВ (V), содержащие газ, иногда с тонкой каймой раствора; 2-й – двухфазные ФВ (VL), содержащие газ и раствор. ФВ первого и второго типов обычно присутствуют в одних и тех же зонах или залеченных трещинках, что свидетельствует о гетерогенном состоянии минералообразующего флюида. При исследованиях основное внимание уделено ФВ

размером более 10 мкм, которые можно отнести к первичным. Методами термо- и криометрии в разных образцах изучено более 60 индивидуальных ФВ (табл. 3). Установлено, что в растворе двухфазных ФВ (VL) преобладает хлорид Na. Об этом свидетельствуют хлоридные эвтектики растворов включений в температурном интервале от –20.3 до –26.9 °С. Концентрация водно-солевого флюида составляет 1.3–5.8 (мас. % – экв. NaCl). Температуры гомогенизации варьируют от 295 до 350 °С. Поправки на давления незначительные, поэтому температуры гомогенизации близки к истинным температурам минералообразования. Плотность флюида меняется от 0.5 до 0.7 г/см³.

В однофазных ФВ (V) фазовых переходов не наблюдалось, следовательно, они содержат малоплотный существенно водный флюид. Оценки давления насыщенного водяного пара для гетерогенного флюида составляют 131–258 бар. Наблюдается прямая зависимость повышения давления от повышения температуры (рис. 2а).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе изучения карбонатных ксенолитов установлено, что в измененных эффузивах, на контакте с КК повышаются концентрации MgO и K₂O. Скарноиды в КК, по сравнению с неизменными карбонатными толщами, содержат повышенные концентрации Cl, S, As, Mo, U, Sb. Рассмотрим более детально процессы, приводившие к перераспределению элементов на контактах карбонатных ксенолитов с эффузивами плиоцено-четвертичных вулканов БК: 1. Процесс приконтактного накопления K₂O; 2. Процессы приводящие к перераспределению MgO; 3. Причины обогащения скарноидов КК летучими компонентами.

1. Известно, что на границе расплав – карбонатная порода возникает щелочная приконтактная фация магматических пород. Это явление изучено [8] на примере магнезиальных скарнов магматической стадии, где в магматических телах развиты следующие пары главной и приконтактной фации, соответственно: гранит – граносиенит; граносиенит – сиенит; сиенит – нефелиновый сиенит. Обычно щелочная приконтактная фация имеет небольшую мощность, от сантиметров до десятков метров, и не может быть объяснена ассимиляцией, поскольку карбонатные породы практически не содержат щелочей. Однако это явление вполне закономерно и вызвано кислотно-основным взаимодействием сред [8]. В основной среде во флюидах, равновесных с кислыми расплавами, резко снижаются коэффициенты активностей кислотных компонентов и повышаются коэффициенты активностей оснований и особенно КОН и NaOH. Возникающие

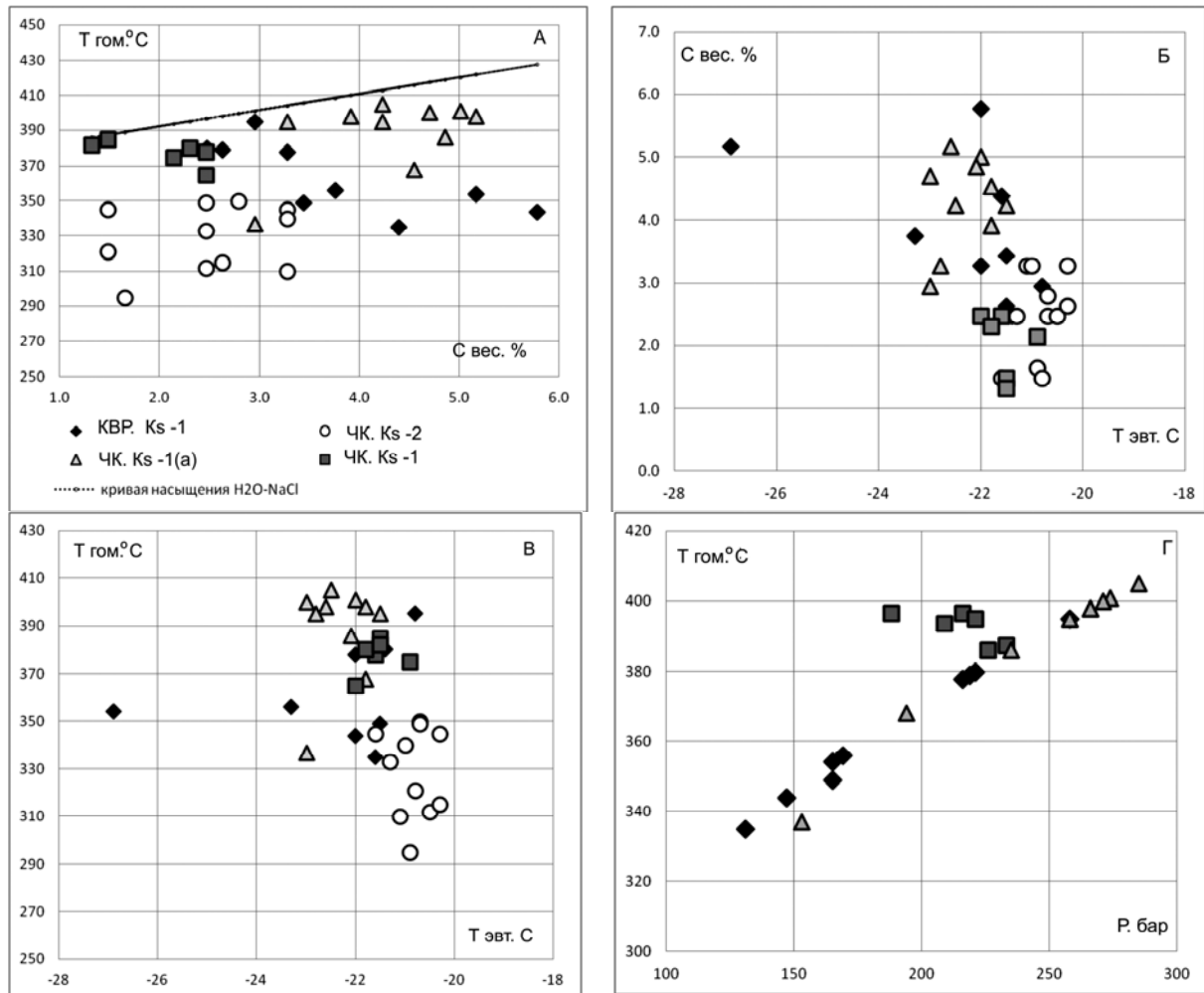


Рис. 2. Температура гомогенизации ФВ, температура плавления эвтектики, концентрация и давление флюидов ФВ в минералах карбонатных ксенолитов
 Условные обозначения (рис. 2А): KBP. Ks-1 – Кельский вулканический район, ксенолит № 1; Чк. Ks-1 – Чегемская кальдера, ксенолит № 1; Чк. Ks-2 – там же, ксенолит № 2

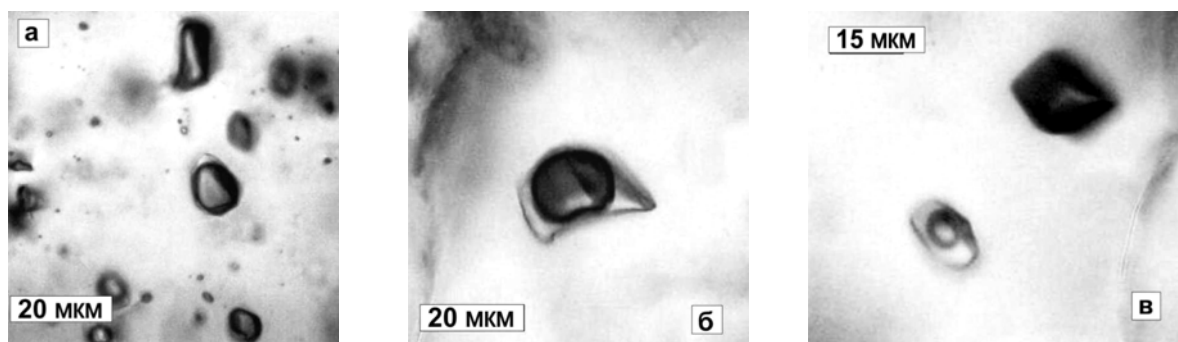


Рис. 3. Флюидные включения в минералах карбонатных ксенолитов
 а – газовые и существенно газовые ФВ (V); б – водно-солевое ФВ (VL); в – сингенетичные водно-солевое (VL) и газовое (V) ФВ.

Таблица 2

Результаты RFA карбонатных ксенолитов Кельского вулканического района

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	30.37	30.02	25.32	21.96	22.91	20.34	18.20	13.27
TiO ₂	0.37	0.24	0.26	0.12	0.12	0.16	0.12	0.14
Al ₂ O ₃	7.39	4.2	4.79	3.61	2.99	3.41	2.86	2.94
Fe ₂ O ₃	1.45	1.02	1.00	0.40	0.45	0.60	0.51	0.64
MnO	0.08	0.06	0.05	0.02	0.03	0.04	0.04	0.05
MgO	2.56	1.74	1.73	1.57	1.7	2.41	2.00	1.65
CaO	36.6	47.16	46.47	50.03	46.31	52.34	55.50	56.27
Na ₂ O	0.87	0.61	0.29	0.10	0.10	0.06	0.09	0.09
K ₂ O	0.74	0.74	0.12	0.10	0.01	0.01	0.00	0.30
P ₂ O ₅	0.13	0.15	0.12	0.09	0.04	0.09	0.08	0.01
Cl	0.59	0.97	0.72	1.53	1.48	0.65	0.19	0.28
S	1.61	0.55	0.42	3.26	1.00	1.50	1.54	1.10
ППП	16.75	12.48	18.50	16.82	22.40	18.06	18.74	23.19
Сумма	99.51	99.94	99.79	99.61	99.54	99.67	99.87	99.93
V	14	18	16	11	2	9	6	14
Ni	41	15	18	12	10	13	10	12
Co	13	6	7	2	1	1	5	3
Zn	61	58	31	11	23	23	17	25
As	25	43	35	88	34	49		
Sr	847	1430	748	495	497	1020	585	1287
Ba	209	240	119	62	82	120	54	130
Cu	67	18	10			15	15	26
Y	15	9	16	17	15	16	11	14
Zr	84	86	65	32	39	56	39	57
CaO/SiO ₂								
	1.2	1.5	1.8	2.2	2.0	2.5	3.0	4.2

Примечание: 1, 2 – зона контакта ксенолита. 3, 4, 5, 6, 7, 8 – скарны.

разности активности компонентов приводят к их диффузии в обе стороны от контакта и к повышению щелочности минеральных парагенезисов у контакта. Таким образом, формирование зоны повышенной щелочности на контакте ИГ и КК обусловлено кислотно-основным взаимодействием сред при формировании высокотемпературных скарнов.

2. В приведенных описаниях зон приконтактных изменений (ЗПИ), зон низкотемпературных изменений (ЗНИ) и зоны офикальцитовых изменений карбонатной толщи в основании вулканической постройки отмечено накопление MgO. В скарнах оно закономерно убывает от I к III разновидности (табл. 1). В то же время на геохимических профилях нет столь чет-

кой закономерности. Представляется, что полученные результаты следует рассматривать с нескольких позиций. Во-первых, уже в исходных разрезах возможна причудливость переходов от известняков к доломитизированным известнякам [1]. Во-вторых, в скарнах от I к III разновидности его накопление в более кремнистых и менее кальциевых породах следует связывать с эффектом кажущегося перемещения инертного компонента [5], остающегося, в значительной степени, в метасоматической колонке при замещении доломита скарнами и магмой. В-третьих, перераспределение магния на постмагматической низкотемпературной стадии связано с воздействием флюида, богатого углекислотой. Последний приобрета-

Таблица 3
 Результаты микротермометрии флюидных включений в минералах карбонатных ксенолитов

№ Обр.	Флюидные включения	n	Т плавления эвтектики (°C)	Т плавления льда (°C)	С вес. %	Т гомогенизации (°C)	D (г/см ³)	P (бар)
Квр. Ks-1	VL	9	от -26 до -20.8	от -3.6 до -1.5	5.8 – 2.5	335 – 395	0.5 – 0.7	131 – 258
	V	15	Фазовые переходы не наблюдались					
ЧК. Ks-1a	VL	10	от -23 до -21.5	от -3.2 до -1.8	5.2 – 3.0	337 – 405	0.6 – 0.7	153 – 274
	V	5	Фазовые переходы не наблюдались					
ЧК. Ks-1	VL	6	от -22 до -21.5	от -1.5 до -0.8	2.5 – 1.3	365 – 385	0.5 – 0.6	188 – 233
	V	11	Фазовые переходы не наблюдались					
ЧК. Ks-2	VL	11	от -21.6 до -20.3	от -2.1 до -1.0	3.3 – 1.7	295 – 350	0.0 – 0.7	

Примечание. (Квр. Ks-1) Кельский вулканический район, вулкан «Шадил-хох», ксенолит № 1, центральная часть, спурритовый скарн. (ЧК. Ks-1; ЧК. Ks-1a) Чеемская кальдера, ксенолит № 1, спурритовый скарн; (ЧК. Ks-2) Чеемская кальдера, ксенолит № 2 скарн. Флюидные включения: V – однофазные включения, содержащие газ. Иногда в вакуоли отмечается тонкая каемка раствора; VL – двухфазные включения, содержащие газ и раствор; n – количество изученных включений.

ет свойства кислоты, разлагающей силикаты, алюмосиликаты и способен извлекать магний из них и первичных доломитовых пород. При этом повышение содержания магния, по аналогии с процессами доломитового метасоматоза [15] и выветривания, происходит в наиболее проницаемых частях. В нашем случае это приконтактные брекчии (ЗНИ) и участки с обломочной структурой во внутренних частях ксенолитов.

3. Концентрации Cl = 0.01–1.17 % и S = 0.27–7.82 % в скарнах превышают таковые в карбонатной толще (Cl = 0.006–0.01 %, S = 0.01–0.37 %) и в игнимбритах (S = 0,01–0,05 %). Частично эти компоненты могли быть унаследованы от исходных карбонатных пород, и, очевидно, какая-то их часть привнесена из контактирующего расплава. Известно, что даже невысокие концентрации хлора в магме приводят к появлению несмешивающихся фаз, концентрированной «хлоридно-солевой ионной жидкости» и высокоминерализованного силикатного расплава. В отличие от F коэффициент распределения Cl между водным флюидом и расплавом очень высок (31:1) [14]. Следовательно, равновесная водная паровая фаза будет экстрагировать Cl из магмы и выносить его с газовыми эманациями. Преобладающими соединениями хлора в составе магматической водной фазы при параметрах интрузивного процесса являются хлориды Na, K, Fe и H. При субвулканических условиях, за счет частичного гидролиза хлоридов щелочей, соляная кислота будет предпочтительнее входить в газовую фазу. В вулканических процессах, характеризующихся низким давлением и высокой температурой, доминирующей формой переноса Cl становится HCl. Фтор, благодаря растворимости в силикатных расплавах, накапливается преимущественно при их дифференциации. Однако в процессах вулканизма наблюдается образование водного флюида, содержащего заметные количества F, не превышающие обычно первых процентов в сумме всех магматических газов. Исследования в областях действующего вулканизма [12] и расчетные данные [10] показывают, что фтор отделяется от силикатного расплава в приповерхностных и поверхностных условиях, главным образом в виде HF.

Сера высокотемпературных эманаций, в паре и в жидких растворах выделяющихся при извержении вулканов и при всех известных условиях проявления гидротермального рудообразования, представлена соединениями SO_2 , H_2S , находящимися между собой в динамическом равновесии. Всякое повышение температуры приводит к увеличению концентрации SO_2 (сульфатная сера), за счет умень-

шения H_2S , и наоборот. Способность SO_2 к гидролизу приводит в поверхностных условиях к тому, что в растворах создаются повышенные концентрации H_2SO_4 , а в газовой фазе – H_2S . Однако сероводород в зоне аэрации превращается в серную кислоту под действием атмосферного кислорода. Это имеет принципиальное значение, поскольку оно контролирует содержание серной кислоты в нагретых водах. В высокотемпературных сольфатарах количество H_2SO_4 должно быть самым высоким, т. к. оно складывается из продуктов гидролиза SO_2 и окисленного H_2S . В более низкотемпературных сольфатарах, где уже отсутствует SO_2 , концентрация H_2SO_4 может быть значительно ниже, поскольку определяется только содержанием сероводорода и окислительно-восстановительным потенциалом среды.

Принципиальная схема отделения летучих соединений от расплава [9] при эффузивно-интрузивном магматизме имеет следующий вид: Cl и F образуют соединения, устойчивость которых контролируется давлением; SO_2 – контролируется температурой и процессами гидролиза; H_2S – контролируется окислительно-восстановительными реакциями. С уменьшением температуры, а также с течением времени в вулканических газах происходит закономерное изменение набора летучих компонентов, которое имеет универсальный характер и не зависит от состава расплава. Сначала исчезают галоиды, потом сернистые газы и наконец углекислота. Это определяет изменение характера перерождения пород, взаимодействующих с гидротермами, и проявляется в смене продуктов сульфатно-галогидного выщелачивания, сначала продуктами сульфатного, а в дальнейшем – гидрокарбонатного выщелачивания [13].

Приведенные выше данные свидетельствуют о сложной эволюции пород, слагающих КК. На ранней стадии, в условиях открытой системы, при взаимодействии обломков карбонатных пород с расплавом образуются высокотемпературные скарны и зоны приконтактных изменений эффузивов. В скарнах формируется зональность, прослеживаемая по величине CaO/SiO₂ отношения. Поздние изменения скарнов, происходящие при остывании вулканитов, в условиях меняющегося состава летучих компонентов и приводят к образованию большого количества разнообразных вторичных минералов (табл. 4). Однако они не приводили к существенному перераспределению Ca, Si (практически не нарушая сложившуюся ранее зональность), что, по-видимому, связано с небольшой длительностью этих процессов во времени и ограниченным количеством летучих компонентов.

Таблица 4

Минеральный состав карбонатных ксенолитов

Минералы		Минералы		Минералы	
1	2	1	2	1	2
Кальцит CaCO_3	+	Русиновит $\text{Ca}_9(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2$	+	Аллофан $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+
Арагонит CaCO_3	+	Русумит $\text{Ca}_9(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2\text{Cl}_2$	+	Сапонит $\text{Ca}_{0,25}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	+
Волластонит CaSiO_3	+	Райнхардтбузит $\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2(\text{OH}, \text{F})_2$	+	Монтмориллонит $(\text{Ca}, \text{Mg})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_{2/3}(\text{Si}, \text{O})_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	+
Ранкинит $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	+	Чежемит $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2^*$	+	Газевит $\text{BaCa}_6(\text{SiO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+
Килхоанит $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_7$	+	Флюорчежемит $\text{Ca}_7(\text{SiO}_3)_4\text{F}_2$	+	Периклаз MgO	+
Павловскит $\text{Ca}_4(\text{SiO}_3)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})^*$	+	Гидроксилэдронит $\text{Ca}_6(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2^*$	+	Перовскит CaTiO_3	+
Ларинг $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	+	Эдронит $\text{Ca}_6(\text{SiO}_3)_4\text{F}_2$	+	Мероуит CaSnO_3^*	+
Кальциоошин $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	+	Вадалит $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{O}_2\text{Cl}_6$	+	Шпинель $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$	+
Трабраонит $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	Хлоркойтеит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{23}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}, \text{Br})_2^*$	+	Магнезиоферрит $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$	+
Деллаит $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$	+	Керимасит $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}$	+	Срефродольскит $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_5$	+
Активит $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$	+	Кинцеит $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_{12}$	+	Брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$	+
Афридлит $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^*$	+	Бигилеит $\text{Ca}_3\text{SbSnAl}_3\text{O}_{12}^*$	+	Этрингит $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{-}32\text{H}_2\text{O}$	+
Гипсбравдлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	Джулуит $\text{Ca}_3\text{SbSnFe}^{3+}_2\text{O}_{12}^*$	+	Таумасит $\text{Ca}_4(\text{SO}_4)(\text{Si}(\text{OH})_6)\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	+
Дженнит $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	Устурит $\text{Ca}_3\text{SbZrFe}^{3+}_2\text{O}_{12}^*$	+	Гидрокалаомит $\text{Ca}_4(\text{OH})_8(\text{Cl}, \text{Br})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+
Ксенолит $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$	+	Иринарассит $\text{Ca}_3\text{SnAl}_2\text{SiO}_4^*$	+	Стурманит $\text{Ca}_6(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mn})_2(\text{SO}_4)_2[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_{12} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	+
Пломбергит $\text{Ca}_3(\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH})_{17-18}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	+	Тотурит $\text{Ca}_3\text{Sb}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}^*$	+	Бадделент ZrO_2 (мон.)	+
Тоберморит $\text{Ca}_4(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{OH})_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	+	Эльбрусит $\text{Ca}_3\text{UZF}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}^*$	+	Тавкаринит ZrO_2 (куб.)	+
Пектолит $\text{Ca}_2\text{NaSi}_2\text{O}_8(\text{OH})$	+	Катонит $\text{Ca}_3\text{Al}_3(\text{SiO}_3)_{2-3}(\text{OH})_{1-3}$ (x=1, 5-3)	+	Лаккаринит CaZrO_3^*	+
Бредитит $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$	+	Гибшит $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_{2-3}(\text{OH})_{1-3}$	+	Ворланинг $(\text{Ca})^{6+}\text{O}_4^*$	+
Мервинит $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	+	Андрадит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2$	+	Гематит Fe_2O_3	+
Монтгеллит CaMgSiO_4	+	Эгирин $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	+	Гётит $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	+
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	+	Непулит $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Li}_2\text{Si}_4\text{O}_{24}$	+	Бериллит $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ромб.)	+
Спуррит $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_2(\text{CO}_3)$	+	Магнезиопепунит $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Li}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}^*$	+	Флюорит CaF_2	+
Купстидин $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F}, \text{OH})_2$	+	Гидроксилэпистемит $\text{Ca}_6(\text{SiO}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	+		
Рондорфит $\text{Ca}_6\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$	+	Аптит $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_4$	+		

Примечание. 1 – Чежемская кальдера; 2 – Кельский вулканический район. Новые минералы: (*) – впервые описан в ксенолитах Чежемской кальдеры; (**) – изучен по находкам в Израиле и в ксенолитах Кельского вулканического района

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено распределение петрогенных, летучих и рудных элементов в карбонатных ксенолитах. Составлены геохимические разрезы по наиболее информативным сечениям ксенолитов и выявлена зональность в распределении SiO_2 , CaO , CaO/SiO_2 , K_2O , Na_2O , MgO , S , Cl , As , Mo , U , Sb . Выделены систематически встречающиеся метасоматические зоны: зона приконтактового изменения эффузивов; зона низкотемпературных изменений; зона скарнов I, II, III типов; мраморизованные ядра ксенолитов.

2. На границе скарнированных KK с эффузивными породами выявлен эффект приконтактового ощелачивания вулканитов. Показано, что в приконтактовых зонах мощностью от первых сантиметров до 0.6 м возрастают содержания K_2O , Na_2O , MgO . Здесь встреча-

ются такие минералы, как флогопит, санидин, эгирин, магнезит, лейцит, нефелин, оливин, диопсид, шорломит, которые отсутствуют в контактирующих эффузивах и скарнах. Формирование зоны повышенной щелочности на контакте ИГ и KK обусловлено [8] кислотно-основным взаимодействием сред при формировании высокотемпературных скарнов.

3. В минералах ксенолитов изучены первичные газовые и газовой-жидкие флюидные включения. Сделаны выводы; о гетерогенном состоянии минералообразующего флюида в период формирования высокотемпературных скарнов; о сосуществовании водно-солевых растворов (Na -хлоридного состава) и малоплотных водно-газовых флюидов.

4. Составлена таблица (табл. 4) выявленных нами новых и редко встречающихся минералов в KK Чегемского и Кельского вулканических районов БК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варлаков А.С. К вопросу о дедоломитизации и образовании магнезитов // ДАН СССР 1960, Т. 134, № 2. С. 425–428.
2. Газеев В.М., Задов А.Е., Гурбанов А.Г. и др. Редкие минералы Верхнечегемской кальдеры (в ксенолитах скарнированных известняков из игнимбритов) // РАН. Вест. ВНЦ. 2006. Т. 6, № 1. С. 18–27.
3. Газеев В.М., Гурбанова О.А., Задов А.Е. и др. Минералогия скарнированных известковых ксенолитов вулкана Шадил-хох (Кельский вулканический район Большого Кавказа) // Вестник ВНЦ РАН, 2012. № 2. С. 23–33.
4. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. 480 с.
5. Жариков В.А. Магматическое замещение карбонатных толщ // Международный геологический конгресс, XXI сессия, 1960. Доклады советских геологов. С. 54–67.
6. Задов А.Е., Газеев В.М., Перцев Н.Н. и др. Природный аналог кальцио-оливина ($\text{Y-Ca}_2\text{SiO}_5$): находка и исследование // ДАН. 2008 Т. 423, № 4. С. 520–523.
7. Задов А.Е., Газеев В.М., Каримова О.В. и др. Магнезионептунит $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ – новый минерал группы нептунита // ЗРМО. 2011. № 1. С. 57–66.
8. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие флюидов с породами и магмой // Метасоматизм и рудообразование. – М.: Наука, 1978. С. 5–9.
9. Коробов А.Д. Метасоматические процессы в областях наземного вулканизма // Учебное пособие для студентов геологических факультетов. – Саратов, 1996. 46 с.
10. Козарко Л.Н., Рябчиков И.Д. Летучие компоненты в магматических процессах // Геохимия, 1978. № 9. С. 1293–1321.
11. Лебедев В.А., Чернышев И.В., Арутюнян Е.В. и др. Хронология извержений четвертичных вулканов Кельского нагорья (Большой Кавказ) по данным K-Ar изотопного датирования // ДАН. 2004. Том 399, № 3. С. 378–383.
12. Набоко С.И. Химические типы вулканических вод // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. – Новосибир.: Наука, 1974. С. 8–14.
13. Набоко С.И. Метасоматиты областей активного вулканизма и их рудоносность // Метасоматизм и рудообразование. – М.: Наука, 1978. С. 194–203.
14. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. – М.: Наука, 1975. 232 с.
15. Справочник по литологии. – Москва: Недра, 1983. 505 с.
16. Gaziz C.A., Hon K., Taylor H.P., Tsvetkov A.A. et al. Stratigraphically controlled geochemical anomalies within the Chegem caldera, Caucasus Mountains. – EOS, 1992, V. 73
17. Galuskin E.V., Gazeev V.M., Armbruster T., et al. Lakartgiite CaZrO_5 : A new mineral of the perovskite group from the North Caucasus. Kabardino-Balkaria, Russia // American Mineralogist, 2008. Volume 93.
18. Galuskin E.V., Gazeev, V.M. Lazic B., et al. Chegemite $\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$. A new humite – group calcium mineral from the Northern Caucasus, Kabardino – Balkaria, Russia // Eur. J. Mineral 2009, 21.1045 – 1059.
19. Galuskina I.O., Lazic B., Armbruster T., et al. Kumtuybeite $\text{Ca}(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ – A new calcium mineral of the humite group from Northern Caucasus, Kabardino – Balkaria, Russia. // American Mineralogist, 2009. Volume 94, P. 1361–1370.
20. Galuskina, I.O., Kruger B., Galuskin, E.V., et al. Fluorchegemite, a new mineral from the edgrewitite-bearing endoskarn zone of an altered xenoliths in ignimbrites from upper Chegem caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia: Occurrence, pp. 325–344 (2015) DOI: 10.3749/canmin.1400084

CARBONACEOUS XENOLITHES IN EFFUSIVES OF THE PLIOCENE-
QUATERNARY VOLCANOES OF THE GREAT CAUCASUS:
GEOCHEMISTRY, THERMOBAROGEOCHEMISTRY, MINERALOGY

V.M. Gazeev^{1,2}, E.O. Groznova¹,
E.V. Galuskin³, A.E. Zadov¹, I.O. Galuskina³, A.G. Gurbanov^{1,2}

¹ Scientific budgetian institution of the Russian Academy of Science Institute of Ore Deposits Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM RAS), Moscow.

² Vladikavkaz scientific center of the RAS. Vladikavkaz.

³ Faculty of Earth Sciences, Dept. of Geochemistry, Mineralogy and Petrography, University of Silesia, Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, Poland.

Abstract. The distribution of petrogenic, volatiles and ore elements on the boundary of carbonaceous xenoliths - effusive rock have been investigated. The effect on contact alkalization of effusive rocks, zoning in the distribution of K_2O , Na_2O , MgO , S , Cl , As , Mo , U , Sb were established. The primary gaseous, gaseous-liquid and fluid inclusions were investigated in minerals of xenoliths. The conclusion about heterogeneous state of mineral forming fluid in period of origin of high-temperature skarn on carbonaceous xenoliths, was done. The photographs, plots, mineralogical table and tables with a results of microtermometry of fluid inclusions and XRF, INNA analysis are exhibited. Explanation for observed phenomenones.

Keywords: volcanoes, effusive rocks, carbonaceous xenoliths, skarnes, geochemistry, fluid inclusions.

REFERENCES

- Varlakov A.S. K voprosu o dedolomitizatsii i obrazovanii magnezitov // DAN SSSR 1960. T. 134. № 2. S. 425–428.
- Gazeev V.M., Zadov A.E., Gurbanov A.G., idr. Redkie mineraly Verkhnechegemskoy kal'dery (v ksenolitakh skarnirovannykh izvestnyakov iz ignimbritov) // RAN. Vest. VNTs. 2006. T. 6. № 1. S. 18–27.
- Gazeev V.M., Gurbanova O.A., Zadov A.E. idr. Mineralogiya skarnirovannykh izvestkovykh ksenolitov vulkana Shadil-khokh (Kel'skiy vulkanicheskiy rayon Bol'shogo Kavkaza) // RAN. Vest. VNTs. 2012. T. № 2. S. 23–33.
- Voytkovich G.V., Kokin A.V., Miroshnikov A.E., Prokhorov V.G. Spravochnik po geokhimii. – M.: Nedra, 1990. 480 s.
- Zharikov V.A. Magmaticheskoe zameshchenie karbonatnykh tolshch // Mezhdunarodnyy geologicheskii kongress, KhKhlsessiya, 1960. Doklady sovetkikh geologov. S. 54–67.
- Zadov A.E., Gazeev V.M., Pertsev N.N. i dr. Prirodnyy analog kal'tsiolivina ($Y-Ca_2SiO_6$): nakhodka issledovanie // DAN. 2008 T. 423. № 4. S. 520–523.
- Zadov A.E., Gazeev V.M., Karimova O.V., i dr. Magnezioneptunit $KNa_2Li(Mg,Fe)_2Ti_2Si_6O_{24}$ – novyy mineral gruppy neptunita // ZRMO, 2011. № 1. S. 57–66.
- Korzhiński D.S. Kislotno-osnovnoye vzaimodeystvie flyuidov s porodami i magmoy // Metasomatizm i rudoobrazovanie. – M.: Nauka, 1978. S. 5–9.
- Korobov A.D. Metasomaticheskie protsessy v oblasti akhnazemnogo vulkanizma // Uchebnoe posobie dlya studentov geologicheskikh fakul'tetov. – Saratov, 1996. 46 s.
- Kogarko L.N., Ryabchikov I.D. Letuchiye komponenty v magmaticheskikh protsessakh // Geokhimiya, 1978. № 9. S. 1293–1321.
- Lebedev V.A., Chernyshev I.V., Arutyunyan E.V. i dr. Khronologiya izverzheniy chetvertichnykh vulkanov Kel'skogo nagor'ya (Bol'shoy Kavkaz) po dannym K–Ar- izotopnogo datirovaniya // DAN. 2004. Tom 399. № 3. S. 378–383.
- Naboko S.I. Khimicheskie tipy vulkanicheskikh vod // Gidrotermal'nye mineraloobrazuyushchie rastvory oblastey aktivnogo vulkanizma. – Novosib.: Nauka, 1974. S. 8–14.
- Naboko S.I. Metasomatity oblastey aktivnogo vulkanizma i ikh rudosnost // Metasomatizm i rudoobrazovanie. – M.: Nauka, 1978. S. 194–203.
- Ryabchikov I.D. Termodinamika flyuidnoy fazy granitoidnykh magm. – M.oskva: Nauka, 1975. 232 s.
- Spravochnik politologii. – M.: Nedra, 1983. 505 s.
- Gaziz C.A., Hon K., Taylor H.P., Tsvetkov A.A. et. al. Stratigraphically controlled geochemical anomalies within the Chegem caldera, Caucasus Mountains. – EOS, 1992, V. 73
- Galuskin E.V., Gazeev V.M., Armbruster T., et. al. Lakartgiite $CaZrO_3$: A new mineral of the perovskite group from the North Caucasus. Kabardino – Balkaria, Russia // American Mineralogist, 2008. Volume 93.
- Galuskin E.V., Gazeev V.M. Lazic B., et. al. Chegemite $Ca_7(SiO_4)_3(OH)_2$ A new humite – group calcium mineral from the Northern Caucasus, Kabardino – Balkaria, Russia // Eur. J. Mineral 2009, 21. 1045 – 1059.
- Galuskina I.O., Lazic B., Armbruster T., et. al. Kumtyubeite $Ca(SiO_4)_2F_2$ – A new calcium mineral of the humite group from Northern Caucasus, Kabardino – Balkaria, Russia // American Mineralogist, 2009. Volume 94, P. 1361 – 1370.
- Galuskina, I.O., Kruger B., Galuskin, E.V., et. al. Fluorchegemite, a new mineral from the edgrewite-bearing endoskarn zone of an altered xenoliths in ignimbrites from upper Chegem caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia: Occurrence, pp. 325–344 (2015) DOI: 10.3749/canmin.1400084.

