

УДК 549.5(571.53)

**ВАНАДИЕВО-ХРОМИСТЫЕ МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ШПИНЕЛИДЫ
(слюдянский комплекс, Южное Прибайкалье). МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ШПИНЕЛИДЫ****Л.З. Резницкий, Е.В. Складаров, И.Г. Бараш***Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия*

Рассмотрены две группы магнезиальных Cr-V шпинелидов, присутствующих в качестве породообразующих минералов в разных типах Cr-V-содержащих метаморфических пород слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье). Одна из них представлена низкоглиноземистыми шпинелидами ряда магнезиохромит-магнезиокулсонит. Вторая группа — глиноземистые шпинелиды, варьирующие по составу от V-содержащего глиноземистого магнезиохромита и глиноземисто-хромистого кулсонита до собственно шпинели с примесью Cr и V. Глиноземистые шпинелиды характеризуются сложной зональностью. Обнаружены железо-магнезиальные акцессорные шпинелиды, которые интересны тем, что в этой группе по составу выделяются высокохромистые разновидности, аналогичные мантийным шпинелидам магматических пород и включений в алмазах. Сопоставлены условия образований хромшпинелидов, типичных для мантийного парагенезиса, в магматических и метаморфических породах. Сделан вывод, что составы шпинелидов во всех случаях определяются прежде всего валовым химическим составом протолита, в одном случае магматического, в другом — осадочного. При анализе детритовых шпинелидов с целью палеогеодинамических реконструкций и прогнозов алмазоносных площадей необходимо учитывать возможное присутствие ложных индикаторов.

Cr-V шпинелиды, метаморфизм, магматизм, мантийный парагенезис, слюдянский комплекс, Южное Прибайкалье

VANADIAN-CHROMIAN SPINELS**(Sludyanka Metamorphic Complex, South Baikal Area). MAGNESIAN SPINEL****L.Z. Reznitsky, E.V. Sklyarov, I.G. Barash**

The paper presents data on two groups of magnesian Cr-V spinel occurring as rock-forming minerals in various types of Cr-V bearing rocks of the Sludyanka metamorphic complex (South Baikal area, Siberia, Russia): (i) low-Al magnesiochromite-magnesiocoulsonite spinels and (ii) Al spinels varying from V-bearing aluminous magnesiochromite and Al-Cr coulsonite to spinel proper with minor contents of Cr and V, and with complex zoning patterns. Spinels in the Sludyanka rocks are also present as iron-magnesian accessories, among which high-Cr varieties are compositionally similar to mantle-derived spinel from igneous rocks and to inclusions in diamonds. Comparison of formation conditions for mantle spinels in igneous lithologies and spinel phases in metamorphic rocks shows that their mineral chemistry is mainly controlled by the bulk composition of the igneous and sedimentary protoliths, respectively. Detrital spinel may be a false indicator poorly applicable to paleogeodynamic reconstructions and diamond potential evaluation.

Cr-V spinels, metamorphism, magmatism, mantle minerals, Sludyanka metamorphic complex, South Baikal area

ВВЕДЕНИЕ

Генеральный тренд изменения составов природных хромшпинелидов — $MgAl \rightarrow Fe^{2+}Cr$ соответствует увеличению хромистости $Cr/(Cr + Al)$ с ростом железистости $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$. Ведущая роль этой схемы изоморфизма ясно обнаруживается при анализе больших массивов данных по магматическим хромшпинелидам разных групп пород [Barnes, Roeder, 2001] и часто видна при рассмотрении хромшпинелидов отдельных типов магматитов [Dick, Bullen, 1984; Roeder, 1994; Peltonen, 1995; и др.]. Высокохромистые шпинелиды традиционно считаются мантийными релитами или свидетельством мантийных корней материнских пород, что нашло свое отражение в нередко употребляемом термине «шпинели мантийного парагенезиса». Особую группу среди последних составляют хромшпинелиды, составы которых резко отклоняются от генерального тренда, они одновременно богаты и Cr, и Mg. Среди них отдельно выделяются хромшпинелиды «алмазного» парагенезиса, обычные во включениях и сростках с алмазами кимберлитов; сюда же относятся Mg-Cr шпинелиды из кимберлитовой матрицы и присутствующие во включениях ультраосновных пород в кимберлитах. В иных случаях Cr-Mg шпинелиды присут-

ствуют в бонинитах и некоторых других магматических породах, например, в содержащих платиноиды (в качестве включений в последних), а также в лампроитах. Кроме земных пород, богатые Cr магнезиальные шпинелиды встречаются в метеоритах: в примитивных ахондритах и особенно в силикатных включениях в железных метеоритах.

По содержанию Mg в тетраэдрической позиции и величине $Mg\# = Mg/(Mg + Fe^{2+})$, часто превышающей 0.5, большинство богатых хромом магнезиальных шпинелидов классифицируются как магнезиохромит согласно правилу для бинарных твердых растворов. Однако по максимальному зафиксированному содержанию MgO (~ 16 мас. %) и максимальным содержаниям Cr_2O_3 (72.2 в бонинитах, 73.1 во включениях в алмазах и 74.0 мас. % в силикатных включениях в железных метеоритах) Cr-Mg шпинелиды алмазного и мантийного парагенезисов еще достаточно далеки от стехиометрического состава собственно магнезиохромита $MgCr_2O_4$ (21 мас. % MgO и 79 мас. % Cr_2O_3). В то же время в параметаморфических V-Cr-содержащих породах слюдянского комплекса в Южном Прибайкалье присутствуют практически безжелезистые (в большинстве до 0.2—0.4 мас. % FeO) хромшпинелиды, среди которых обнаружены и разновидности магнезиохромита, по составу наиболее близкие к конечному члену $MgCr_2O_4$ из всех известных в природе.

Составы магнезиальных хромшпинелидов слюдянского комплекса подразделяются на две группы — низкоглиноземистую и глиноземистую. В первой группе шпинелиды образуют бинарный ряд от магнезиохромита до магнезиокулсонита. Концентрация Al_2O_3 в них обычно до 1—2 мас. % и лишь изредка превышает 3 мас. %. При низких содержаниях FeO и ZnO содержание MgO в таких шпинелидах всегда близко к предельному для $MgCr_2O_4$ (~ 21 мас. %). В низкованадиевых разновидностях максимальное зафиксированное содержание Cr_2O_3 несколько превышает 76 мас. %. Более низкое по сравнению с идеальным содержанием 79 мас. % значение частично обусловлено изоморфизмом $Al \rightarrow Cr^{3+}$, но в большей мере — замещением $V^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$. Вторая группа составов образует серию от V-содержащих глиноземистых разновидностей магнезиохромита и глиноземистых хромистых разновидностей кулсонита до собственно шпинели $MgAl_2O_4$ с примесями Cr и V.

Наряду с безжелезистыми V-Cr шпинелидами здесь встречаются магнезиально-железистые шпинелиды с меняющимися, но в целом сопоставимыми количествами Mg и Fe^{2+} . Эта группа особенно интересна тем, что часть входящих в нее образцов по соотношению петрогенных компонентов Mg-Fe-Cr-Al и Ti, Fe^{3+} перекрывается с хромшпинелидами алмазного и мантийного парагенезисов.

Магматогенные Mg-Cr шпинелиды образовывались при специфических физико-химических условиях и интересно сравнить их с условиями генезиса близких по составу метаморфических шпинелидов. Кроме того, детритовые шпинели используются для анализа палеогеодинамических обстановок в областях сноса и установления источников — типов магматитов. Цель статьи — дать по возможности полную характеристику метаморфическим шпинелидам, составы которых близко соответствуют таковым из мантийных парагенезисов, сравнить условия образования метаморфических шпинелидов и магматогенных мантийных шпинелидов и рассмотреть критерии их различия, которые следует учитывать при оценке перспектив потенциально алмазоносных площадей.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Сведения об условиях нахождения V-Cr минерализации Южного Прибайкалья здесь приводятся в кратком виде, поскольку ранее они неоднократно рассматривались [Васильев и др., 1981; Конев и др., 2001; Резницкий и др., 2011].

Метаморфические паропороды с минералами хрома и ванадия входят в состав слюдянской серии, являющейся одним из стратиграфических подразделений слюдянского кристаллического (гранулитового) комплекса. Последний включает наиболее высокоградную часть Хамардабанского террейна, непосредственно граничащую с южным выступом фундамента Сибирской платформы.

Породы с V-Cr минерализацией известны под местным названием «группа кварц-диопсидовых пород» и рассматриваются как метаморфические производные кремнисто-доломитовых хемогенных осадков. Большую часть пород этой группы составляют разновидности, состоящие из чередующихся полос существенно диопсидового и кварцевого состава. Наряду с ними присутствуют кварциты, диопсидовые породы и мраморы (кальцифиры), причем V-Cr минералы встречаются во всех разновидностях пород, входящих в эту группу.

Магнезиальные V-Cr шпинелиды являются пороодообразующими минералами в двух разных типах пород (табл. 1). Низкоглиноземистые шпинелиды находятся в диопсидитах, часто содержащих небольшую примесь кальцита. Кварц в диопсидитах обычно отсутствует. Шпинелиды образуют здесь слоевидные полосы шириной до 1—2 см либо анхимономинеральные, либо обильную вкрапленность (рис. 1). Как правило, с кристаллами шпинелидов непосредственно граничат выделения кальцита. Диопсид имеет ярко-зеленый цвет за счет примеси Cr и V. Глиноземистые шпинелиды присутствуют в мраморах и кальцифирах в виде анхимономинеральных полос-слоев, ширина которых может достигать 2—3 см (см.

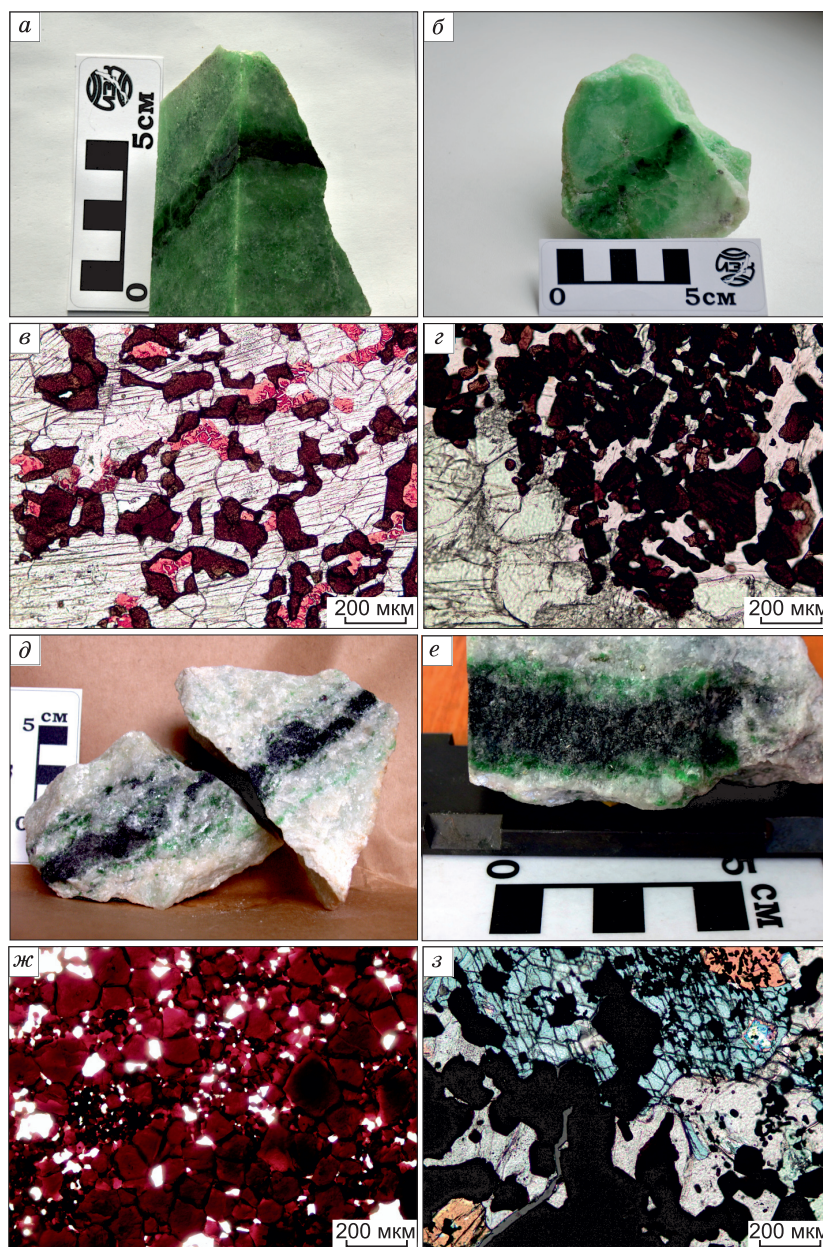


Рис. 1. Породы, вмещающие магниальные шпинелиды.

a—z — диопсидиты с низкоглиноземистыми шпинелидами: *a, б* — прослои шпинелидов в диопсидовой породе; *в, z* — прозрачные шлифы: *в* — фрагмент прослоя с рассеянной вкрапленностью шпинелидов (без анализатора). Каждый микрокристалл шпинелида контактирует с выделениями кальцита (окрашен ализарином красным); *z* — фрагмент анхимономинерального прослоя шпинелидов — граница с диопсидитом (без анализатора). *д—з* — мраморы с прослоями глиноземистых шпинелидов: *е* — видны ярко-зеленые каймы ванадиопаргасита по границам прослоя шпинелидов с мрамором; *ж, з* — прозрачные шлифы: *ж* — фрагмент анхимономинерального прослоя шпинелидов (без анализатора); *з* — граница прослоя шпинелидов с ванадиопаргаситом (николи ×).

рис. 1). Полосы шпинелидов окаймляет ярко-зеленый ванадиопаргасит. Вмещающие мраморы и кальцифиры с хлоритом и флогопитом имеют доломит-кальцитовый состав. Наряду с темными полосами шпинелидов в мраморах есть рассеянная вкрапленность ярко-красной V-Cr-содержащей шпинели.

Железо-магниальные шпинелиды в аксессуарных количествах встречаются в полосчатых кварц-диопсидовых породах в виде включений в кварце.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Безжелезистые шпинелиды исследовались в аншлифах, но вместе с тем использовались объемные препараты из зерен шпинелидов для изучения морфологии микрокристаллов, более полного выявления

Таблица 1.

Химический состав пород с магнезиальными шпинелидами

Компонент	1	2	3	4	5
SiO ₂ , мас. %	41.82	53.92	54.50	14.29	12.73
TiO ₂	нпо	нпо	нпо	0.04	0.03
Al ₂ O ₃	0.16	0.32	0.46	3.69	2.35
Cr ₂ O ₃	0.36	0.16	0.11	2.19	1.02
V ₂ O ₃	0.24	0.26	0.25	0.82	0.85
FeO	0.12	0.16	0.16	< 0.20	< 0.20
MnO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
MgO	18.92	18.34	18.06	24.69	23.08
CaO	29.21	25.71	25.41	25.90	29.20
Na ₂ O	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.33	0.28
K ₂ O	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.33	0.26
CO ₂	9.45	1.21	0.88	26.82	29.23
П.п.п.	0.21	0.40	0.20	0.12	0.82
Сумма	100.49	100.48	100.03	99.22	99.85

Примечание. Анализы 1—3 — диопсидовые породы с низкоглиноземистыми шпинелидами (рентгенофлуоресцентный метод, здесь и далее: все железо определено в форме FeO, содержание CO₂ определено методом «мокрой химии»); анализы 4, 5 — карбонатные породы с глиноземистыми шпинелидами (метод «мокрой химии»); здесь и далее: нпо — ниже предела обнаружения.

типов зональности и расширения базы данных. Железо-магнезиальные акцессорные шпинелиды изучались только в объемных препаратах. Мономинеральные фракции были получены разделением в тяжелых жидкостях электромагнитных фракций с последующим ручным отбором. Некоторое количество анализов шпинелидов было получено ранее, преимущественно при исследовании парагенезисов новых V-Cr минералов. Часть этих анализов опубликована Н.А. Коневым и соавторами [2001], но преобладающая часть использованных в работе данных получена в последние годы в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) аналитиком Л.Ф. Суворовой на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200, Jeol, Ltd. (Япония) на базе растрового электронного микроскопа высокого разрешения. Прибор снабжен энергодисперсионным спектрометром с SiLi детектором и пятью волнодисперсионными спектрометрами.

Внутреннее строение зерен изучалось на растровом электронном микроскопе по изображениям во вторичных (SE) и обратнорассеянных электронах (BSE), распределение элементов — в характеристических рентгеновских лучах. Количественный анализ выполнялся на волнодисперсионных спектрометрах при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 20 нА, диаметр зонда 1 мкм, время счета импульсов 10 с на пике линии, фон измерялся с двух сторон от пика линии по 5 с. Коррекция аналитического сигнала на матричные эффекты осуществлялась ZAF-методом. Для расчета химического состава применялось фирменное программное обеспечение. В качестве стандартов использовались минералы и искусственные соединения, аттестованные как лабораторные образцы сравнения в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск): хромит 79/62 (Mg, Al, Cr, Fe), V₂O₅ (V), диопсид (Si), ильменит GF-55 (Ti), Mn-гранат (Mn), ZnS (Zn). Морфология микрокристаллов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе LEO-1430VP с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Среди шпинелидов всех трех вышеотмеченных групп (магнезиальные глиноземистая и низкоглиноземистая и железо-магнезиальная) обнаруживаются идиоморфные и субидиоморфные микрокристаллы с характерными морфологическими особенностями, фиксирующими последовательные стадии роста (как и в случае железистых V-Cr шпинелидов [Резницкий и др., 2023]). На ранних стадиях это уплощенные кристаллы со ступенчатым строением граней, характерным для нормального (послойного) роста (рис. 2). По мере разрастания кристаллы приобретают все более изометричную форму, число ступеней уменьшается, и в итоге формируются типичные для шпинели идиоморфные октаэдрические кристаллы (см. рис. 2, нижний ряд).

Магнезиальные низкоглиноземистые шпинелиды имеют широкий диапазон составов по соотношению Cr₂O₃ (от 76.08 до 21.49 мас. %) и V₂O₃ (от 1.36 до 55.88 мас. %), иными словами, образуют серию от магнезиохромита, близкого к конечному члену MgCr₂O₄, до хромистого магнезиокулсонита (1.4 а. ф. V или более 70 мол. % MgV₂O₄). Содержание FeO устойчиво низкое, а Al₂O₃ варьирует в от-

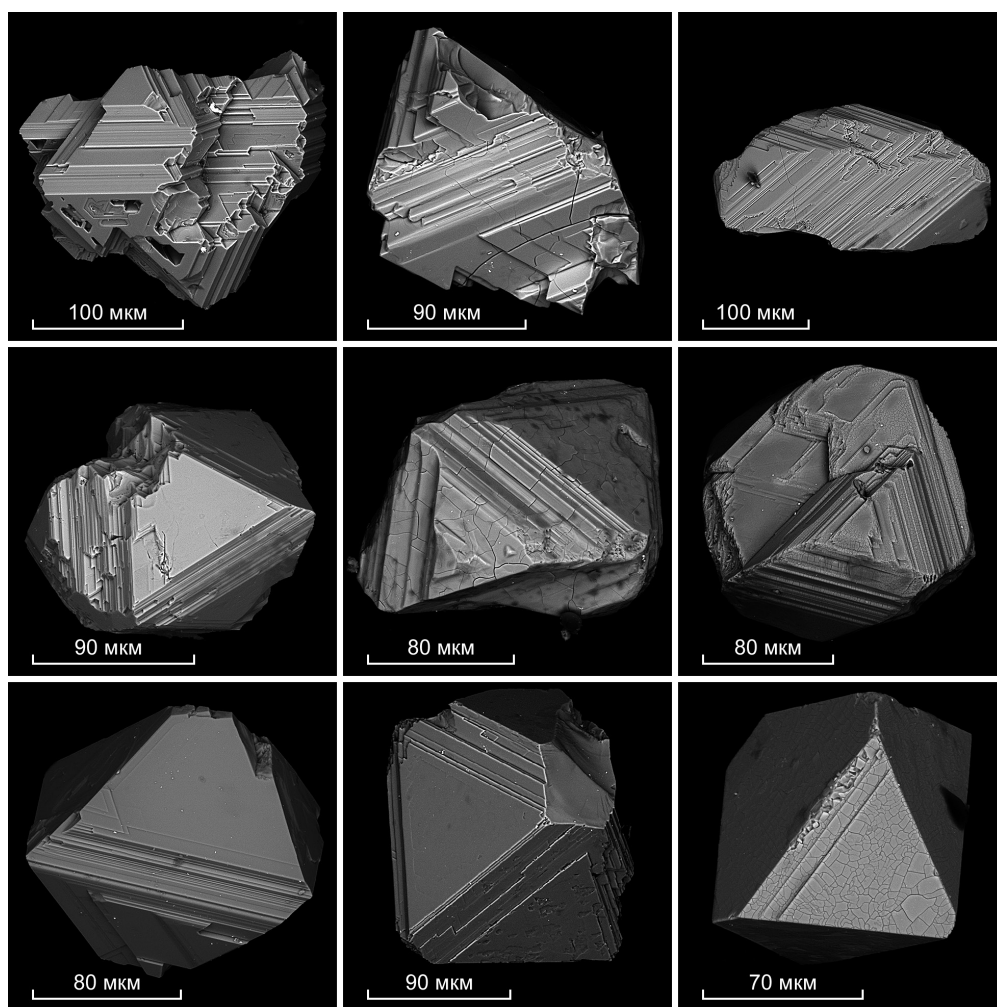


Рис. 2. Морфология микрокристаллов магнезиальных шпинелидов, фиксирующая последовательные стадии роста.

Верхний ряд — начальные стадии роста, средний — промежуточные стадии роста, нижний — завершающие. Фото получены на сканирующем электронном микроскопе.

носителем узких пределов (табл. 2, рис. 3). Заметные различия в составе микрокристаллов обычно выявляются не только в пределах одного штуфа, но устанавливаются даже в пределах одного аншлифа, что вообще типично для V-Cr минералов метаморфических пород и обычно объясняется низкой подвижностью Cr и V при региональном метаморфизме. Довольно часто микрокристаллы зональны, с понижением концентраций V_2O_3 от центра к краям кристаллов; иногда, напротив, снижается концентрация Cr_2O_3 (рис. 4). Разница в концентрациях этих компонентов в центре и кайме микрокристаллов обычно не превышает 3—4 мас. %, что в целом значительно меньше, чем диапазон составов кристаллов одного штуфа или аншлифа.

Полосы-слои магнезиальных глиноземистых шпинелидов в мраморах и кальцифирах всегда анхимономинеральные. Интерстиции между соприкасающимися микрокристаллами заняты доломитом, ванадиопаргаситом, флогопитом, иногда хлоритом. Шпинелиды данной группы относятся к изоморфной системе магнезиохромит—магнезиокулсонит—шпинель и имеют очень широкий диапазон составов (табл. 3, см. рис. 3). На диаграмме Cr—V—Al большая часть составов, согласно правилу разделения тройных твердых растворов, попадает в два поля. Одно поле — собственно шпинели, но только часть выше прямой линии, соединяющей точки с составами $Cr_{0.5}Al_{0.5}$ и $V_{0.5}Al_{0.5}$, так называемой 50 %-й границы для $MgAl_2O_4$. Второе поле — поле магнезиокулсонита, где также только часть точек располагается выше 50 %-й границы для MgV_2O_4 . В поле магнезиохромита попадает относительно небольшая часть составов.

Микрокристаллы глиноземистых шпинелидов практически всегда зональны, причем зональность большей частью контрастна. Установлено три основных типа зональности. Первый преобладающий тип

Таблица 2. Представительные электронно-зондовые анализы низкоглиноземистых шпинелидов изоморфной серии магнезиохромит-магнезиокулсонит слюдянского комплекса

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂ , мас. %	0.09	нпо	нпо	0.21	0.16	нпо	0.09	0.05	0.02	нпо	нпо	нпо	0.04	0.12	0.14
TiO ₂	нпо	»	0.01	нпо	0.01	»	0.02	нпо	0.01	0.01	0.01	»	0.03	нпо	0.14
Al ₂ O ₃	1.27	1.31	0.86	1.05	0.81	1.16	1.14	0.47	0.57	0.57	0.63	0.76	0.50	0.73	0.85
Cr ₂ O ₃	75.50	73.35	71.48	69.30	67.64	65.45	63.46	61.45	59.29	57.24	55.63	53.53	51.28	49.51	47.89
V ₂ O ₃	1.49	4.52	7.67	8.48	10.46	12.01	14.14	17.14	19.26	21.10	22.31	24.13	26.90	28.11	29.60
FeO	0.11	0.05	0.12	0.15	0.12	0.17	0.14	0.14	0.17	0.14	0.15	0.06	0.22	0.02	0.07
MnO	0.19	0.20	0.13	0.15	0.12	0.13	0.15	0.13	0.39	0.44	0.11	0.11	0.40	0.12	0.15
MgO	20.84	20.89	20.14	20.33	20.83	20.43	20.92	19.88	20.47	20.29	20.72	20.79	20.40	21.17	20.83
ZnO	0.88	0.28	0.21	0.12	0.21	0.23	0.26	0.70	0.62	0.65	0.15	0.17	0.57	0.20	0.20
Сумма	100.37	100.60	100.62	99.79	100.36	99.58	100.32	99.96	100.80	100.44	99.71	99.55	100.34	99.98	99.87

Количество атомов в формуле (на 4 атома кислорода)

Si, а. ф.	0.003	—	—	0.007	0.005	—	0.003	0.002	0.001	—	—	—	0.001	0.004	0.005
Ti	0.000	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	0.001	—	0.004
Al	0.048	0.049	0.032	0.040	0.031	0.044	0.043	0.018	0.022	0.022	0.024	0.029	0.019	0.027	0.032
Cr ³⁺	1.899	1.835	1.795	1.750	1.698	1.656	1.591	1.555	1.489	1.443	1.406	1.353	1.292	1.244	1.205
V ³⁺	0.038	0.114	0.196	0.218	0.266	0.308	0.359	0.440	0.491	0.539	0.572	0.619	0.687	0.716	0.755
Fe ²⁺	0.003	0.002	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.006	0.001	0.002
Mn	0.005	0.006	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.010	0.011	0.003	0.003	0.011	0.003	0.004
Mg	0.988	0.985	0.954	0.967	0.987	0.975	0.989	0.948	0.969	0.964	0.987	0.991	0.969	1.003	0.989
Zn	0.021	0.006	0.006	0.002	0.006	0.006	0.006	0.017	0.015	0.015	0.004	0.004	0.013	0.005	0.004
Сумма	3.005	2.997	2.991	2.992	3.001	2.997	3.000	2.988	3.001	2.998	3.000	3.001	2.999	3.003	3.000

Компонентный состав

MgCr ₂ O ₄ , мол. %	92.9	90.7	87.7	86.0	83.7	81.4	78.7	75.4	72.3	70.2	69.5	67.1	62.9	61.9	59.6
MgV ₂ O ₄	1.8	5.7	9.4	10.8	13.1	15.0	17.7	21.1	23.7	25.9	28.2	30.5	33.1	35.6	37.3
MgAl ₂ O ₄	2.3	2.3	1.5	2.0	1.6	2.2	2.1	0.8	1.1	1.1	1.2	1.4	1.0	1.4	1.6
Прочие	3.0	1.3	1.4	1.2	1.6	1.4	1.5	2.7	2.9	2.8	1.1	1.0	3.0	1.1	1.5

Компо- нент	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
SiO ₂ , мас. %	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.03	нпо	нпо	нпо	нпо	0.07	0.05
TiO ₂	»	0.16	»	0.12	0.01	0.10	»	нпо	0.01	»	0.01	»	0.17	0.11
Al ₂ O ₃	0.55	0.22	0.58	0.26	0.51	0.31	0.59	0.22	1.22	0.50	0.63	1.91	2.40	2.63
Cr ₂ O ₃	45.61	43.38	41.25	39.26	37.37	35.49	33.27	31.30	29.89	27.37	25.24	22.40	16.93	14.70
V ₂ O ₃	33.25	35.37	37.41	39.16	41.01	42.88	45.30	47.18	47.13	50.85	52.54	54.22	57.99	60.53
FeO	0.44	0.11	0.47	0.19	0.02	0.19	0.03	0.34	1.20	0.67	0.80	0.66	0.91	0.91
MnO	нпо	0.16	нпо	0.24	0.14	0.23	0.12	0.08	0.21	0.11	0.08	0.06	0.06	0.05
MgO	20.31	21.03	20.30	20.77	20.52	20.86	20.86	20.36	19.77	20.42	20.26	20.51	20.95	21.19
ZnO	нпо	нпо	нпо	нпо	0.50	нпо	0.28	нпо	0.12	0.17	0.18	0.10	0.07	0.08
Сумма	100.16	100.43	100.01	100.00	100.08	100.06	100.45	99.51	99.55	100.09	99.74	99.86	99.55	100.25

Количество атомов в формуле (на 4 атома кислорода)

Si, а. ф.	—	—	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	0.002	0.002
Ti	—	0.004	—	0.003	—	0.002	—	—	—	—	—	—	0.004	0.003
Al	0.021	0.008	0.022	0.010	0.019	0.012	0.022	0.008	0.046	0.019	0.024	0.071	0.090	0.097
Cr ³⁺	1.148	1.087	1.039	0.988	0.941	0.892	0.833	0.792	0.756	0.688	0.636	0.560	0.423	0.364
V ³⁺	0.848	0.899	0.955	1.000	1.047	1.093	1.150	1.210	1.209	1.298	1.344	1.375	1.469	1.522
Fe ²⁺	0.012	0.003	0.013	0.005	—	0.005	—	0.010	0.033	0.017	0.021	0.017	0.025	0.024

Компо- нент	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Mn	—	0.004	—	0.006	0.004	0.006	0.004	0.002	0.006	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002
Mg	0.964	0.994	0.964	0.986	0.973	0.989	0.985	0.971	0.944	0.969	0.964	0.968	0.987	0.991
Zn	—	—	—	—	0.011	—	0.006	—	0.002	0.004	0.004	0.002	0.002	0.002
Сумма	2.993	2.999	2.993	2.998	2.995	2.999	3.000	2.994	2.996	2.999	2.995	2.995	3.004	3.007

Компонентный состав

MgCr ₂ O ₄ , мол. %	56.0	53.8	51.3	48.9	46.2	44.1	41.1	38.8	36.0	33.5	30.9	27.6	20.6	17.9
MgV ₂ O ₄	41.8	44.4	47.0	49.4	51.4	54.1	56.8	59.5	57.7	63.1	65.3	67.8	71.7	74.4
MgAl ₂ O ₄	1.0	0.4	0.8	0.8	0.9	0.6	1.1	0.5	2.1	0.9	1.1	3.5	4.4	4.7
Прочие	1.2	1.4	0.9	0.9	1.5	1.2	1.0	1.2	4.2	2.5	2.7	1.1	3.3	3.0

Таблица 3. Представительные электронно-зондовые анализы глиноземистых шпинелидов изоморфной системы магнезиохромит—магнезиокулсонит—шпинель

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂ , мас. %	0.02	нпо	0.00	нпо	нпо	0.08	нпо	нпо	нпо	нпо
TiO ₂	нпо	0.04	0.03	0.04	0.02	нпо	»	»	0.04	0.00
Al ₂ O ₃	4.84	5.95	7.93	13.63	15.99	17.51	19.18	21.46	23.38	25.24
Cr ₂ O ₃	16.25	18.78	17.48	17.71	15.79	31.03	21.39	28.10	21.19	22.63
V ₂ O ₃	56.74	53.52	52.72	46.59	45.61	28.39	36.87	27.54	31.63	28.37
FeO	0.75	0.66	0.55	0.48	0.50	0.50	0.44	0.31	0.39	0.38
MnO	0.06	0.05	0.02	0.05	0.03	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04
MgO	21.32	20.93	21.02	21.94	22.06	22.49	22.79	23.04	23.19	23.62
ZnO	0.05	0.11	0.07	0.02	0.06	0.03	0.04	0.01	0.07	0.06
Сумма	100.03	100.04	99.82	100.46	100.06	100.08	100.75	100.51	99.94	100.34

Количество атомов в формуле (на 4 атома кислорода)

Si, а. ф.	0.001	—	—	—	—	0.003	—	—	—	—
Ti	—	0.001	0.001	0.001	0.001	—	—	—	0.001	—
Al	0.177	0.217	0.287	0.478	0.557	0.607	0.655	0.727	0.789	0.842
Cr ³⁺	0.400	0.461	0.425	0.417	0.369	0.721	0.490	0.639	0.480	0.507
V ³⁺	1.416	1.330	1.300	1.113	1.081	0.669	0.857	0.634	0.726	0.644
Fe ²⁺	0.019	0.017	0.015	0.013	0.012	0.012	0.010	0.007	0.009	0.009
Mn	0.002	0.002	—	0.002	—	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Mg	0.989	0.966	0.965	0.973	0.972	0.986	0.984	0.988	0.990	0.997
Zn	0.002	0.002	0.002	—	0.002	—	—	—	0.002	0.002
Сумма	3.006	2.996	2.995	2.997	2.994	3.000	2.998	2.997	2.999	3.003

Компонентный состав

MgAl ₂ O ₄ , мол. %	8.7	10.6	14.0	23.5	27.4	29.9	32.3	36.0	39.0	41.7
MgCr ₂ O ₄	19.6	22.5	20.8	20.5	18.1	35.5	24.2	31.7	23.8	25.1
MgV ₂ O ₄	69.3	64.8	63.5	54.5	53.1	33.0	42.3	31.4	35.9	31.9
Прочие	2.4	2.1	1.7	1.5	1.4	1.6	1.2	0.9	1.3	1.3

Компонент	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂ , мас. %	нпо	0.10	0.02	0.11	0.01	0.01	нпо	нпо	нпо	нпо
TiO ₂	0.05	0.04	нпо	0.05	0.03	нпо	0.03	0.01	»	»
Al ₂ O ₃	27.57	29.81	31.85	33.46	35.16	37.36	40.69	43.66	46.17	65.79
Cr ₂ O ₃	22.68	20.78	18.95	17.78	17.76	17.27	15.81	14.74	21.12	1.20
V ₂ O ₃	25.80	25.47	24.29	24.08	22.64	20.74	18.59	16.40	6.71	4.72
FeO	0.32	0.25	0.28	0.27	0.23	0.20	0.18	0.21	0.19	0.10

Компонент	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
MnO	0.05	0.03	0.01	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03	0.06	0.01
MgO	23.76	23.93	24.12	24.10	24.56	24.37	25.00	24.72	25.73	27.60
ZnO	0.02	0.03	0.06	нпо	0.02	0.04	0.01	0.07	0.14	0.11
Сумма	100.25	100.44	99.58	99.88	100.43	100.03	100.34	99.84	100.12	99.53
Количество атомов в формуле (на 4 атома кислорода)										
Si, а. ф.	—	0.003	0.001	0.003	—	—	—	—	—	—
Ti	0.001	0.001	—	0.001	0.001	—	0.001	—	—	—
Al	0.912	0.974	1.041	1.084	1.126	1.189	1.275	1.360	1.419	1.884
Cr ³⁺	0.504	0.456	0.416	0.386	0.382	0.369	0.332	0.308	0.436	0.023
V ³⁺	0.580	0.567	0.540	0.530	0.493	0.449	0.396	0.347	0.140	0.091
Fe ²⁺	0.007	0.005	0.007	0.007	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.001
Mn	0.002	—	—	—	—	0.002	—	—	0.002	—
Mg	0.995	0.990	0.997	0.987	0.993	0.982	0.990	0.973	1.000	1.000
Zn	—	—	0.002	—	—	—	—	0.002	0.003	0.001
Сумма	3.001	2.996	3.004	2.998	3.000	2.996	2.999	2.995	3.005	3.000
Компонентный состав										
MgAl ₂ O ₄ , мол. %	45.4	48.4	51.6	53.7	56.0	59.1	63.3	67.2	70.4	94.2
MgCr ₂ O ₄	25.2	22.7	20.6	19.2	19.0	18.3	16.5	15.1	21.6	0.2
MgV ₂ O ₄	29.0	28.2	26.8	26.2	24.4	22.3	19.7	17.0	7.0	5.5
Прочие	0.4	0.7	1.0	0.9	0.6	0.3	0.5	0.7	1.0	0.1

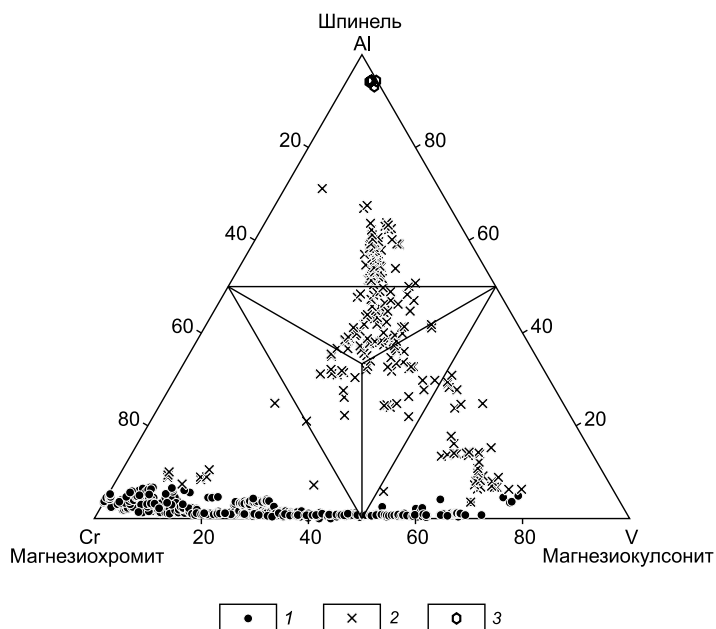
Таблица 4. Представительные электронно-зондовые анализы железо-магнетизальных шпинелидов
серии ванадиевый хромит—магнетит

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
TiO ₂ , мас. %	0.05	0.04	0.10	нпо	0.01	нпо	нпо	нпо	нпо	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	0.85	1.00	0.76	1.85	2.08	2.87	2.75	4.50	3.65	3.52	4.12	6.52	13.02	5.72	6.91
Cr ₂ O ₃	74.22	72.15	70.92	68.25	66.89	64.70	62.67	60.61	58.62	56.48	54.84	52.39	50.85	47.96	43.02
V ₂ O ₃	0.15	0.52	1.27	1.41	4.56	6.95	6.54	8.79	9.64	12.62	12.39	6.69	6.33	17.11	20.49
Fe ₂ O ₃	0.00	0.95	0.63	0.31	0.20	0.85	0.51	0.65	1.39	1.80	2.00	2.99	1.11	1.79	2.87
FeO	6.51	11.36	13.75	17.17	9.47	9.35	15.77	10.00	14.51	13.33	13.39	27.30	16.40	15.07	14.40
MnO	1.33	0.41	0.32	0.59	0.38	0.34	0.49	0.33	0.20	0.27	0.25	0.12	0.27	0.21	0.25
MgO	14.51	12.60	11.74	8.88	14.39	14.65	10.33	14.48	11.70	12.42	12.45	3.60	11.28	11.39	11.91
ZnO	1.89	1.49	0.48	1.20	0.52	0.54	0.73	0.57	0.46	0.34	0.52	0.21	0.40	0.49	0.41
Сумма	99.51	100.52	99.97	99.66	98.50	100.25	99.79	99.93	100.17	100.79	99.99	99.86	99.68	99.77	100.29
Количество атомов в формуле (расчет на 4 аниона и 3 катиона)															
Ti, а. ф.	0.001	0.001	0.003	—	—	—	—	—	—	—	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Al	0.034	0.039	0.030	0.075	0.082	0.111	0.111	0.174	0.143	0.138	0.162	0.271	0.497	0.225	0.268
Cr ³⁺	1.969	1.920	1.909	1.873	1.779	1.684	1.690	1.572	1.555	1.481	1.445	1.459	1.304	1.266	1.119
V ³⁺	0.004	0.014	0.034	0.039	0.123	0.184	0.179	0.232	0.259	0.336	0.331	0.189	0.164	0.457	0.541
Fe ³⁺	0.000	0.024	0.016	0.008	0.005	0.021	0.013	0.016	0.035	0.045	0.050	0.079	0.027	0.045	0.071
Fe ²⁺	0.183	0.320	0.391	0.498	0.266	0.258	0.450	0.274	0.406	0.370	0.372	0.803	0.444	0.420	0.396
Mn	0.038	0.012	0.010	0.017	0.010	0.010	0.014	0.010	0.006	0.008	0.008	0.004	0.008	0.006	0.008
Mg	0.725	0.633	0.595	0.459	0.723	0.718	0.525	0.708	0.584	0.614	0.619	0.188	0.545	0.568	0.586
Zn	0.046	0.037	0.012	0.031	0.012	0.014	0.018	0.014	0.012	0.008	0.012	0.006	0.010	0.012	0.010
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Mg/(Mg + Fe ²⁺)	0.798	0.664	0.603	0.480	0.731	0.736	0.538	0.721	0.590	0.624	0.625	0.190	0.551	0.575	0.597
Cr/(Cr + Al)	0.983	0.980	0.985	0.961	0.956	0.938	0.938	0.900	0.916	0.915	0.899	0.843	0.724	0.849	0.807

Примечание. Соотношение Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитано исходя из стехиометрии шпинели R²⁺R³⁺O₄.

Рис. 3. Тройная диаграмма составов магнезиальных шпинелидов слюдянского комплекса в координатах Cr—V—Al.

1 — низкоглиноземистые шпинелиды; 2 — глиноземистые шпинелиды; 3 — ярко-красная Cr-V-содержащая шпинель (рассеянная вкрапленность в мраморах).



зональности выражен в значительном повышении Al_2O_3 от центра к краям кристаллов. Далее зональность этого типа условно названа «прямой». Разница в концентрации Al_2O_3 между центром и каймой может достигать 10—18 мас. %. Резко увеличивающаяся доля Al компенсируется соответствующим уменьшением концентрации Cr_2O_3 при слабоменяющемся (на 2—3 мас. %) содержании V_2O_3 (рис. 5, верхний ряд). В итоге в каймах таких зерен резко возрастает V/Cr отношение. Второй, более редкий тип зональности («обратная» зональность), характеризуется значительным снижением концентрации Al_2O_3 от центра к кайме (до 10—15 мас. %). Уменьшение содержания Al преимущественно компенсируется возрастанием концентрации V_2O_3 при значительно меньшем увеличении содержания Cr_2O_3 . Оба типа зональности характеризуются ростом V/Cr

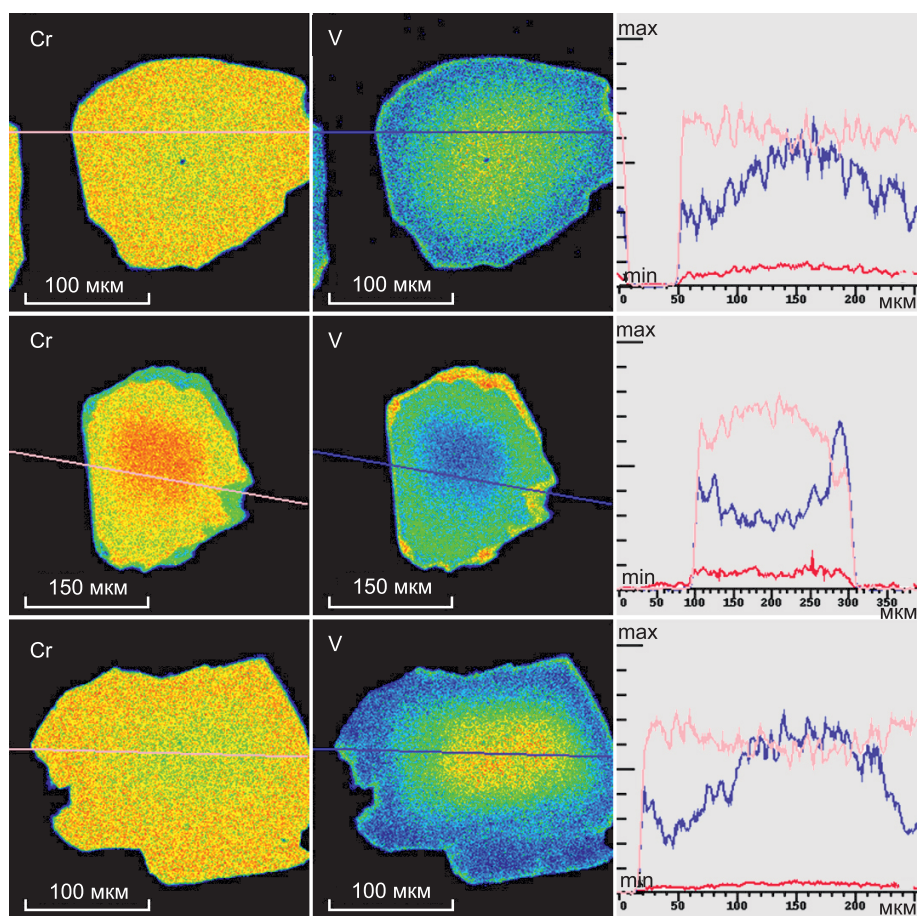


Рис. 4. Зональные кристаллы низкоглиноземистых шпинелидов.

От центра к краю повышается концентрация V (синий на профилях) или Cr (розовый). Концентрация Al (красный) не меняется.

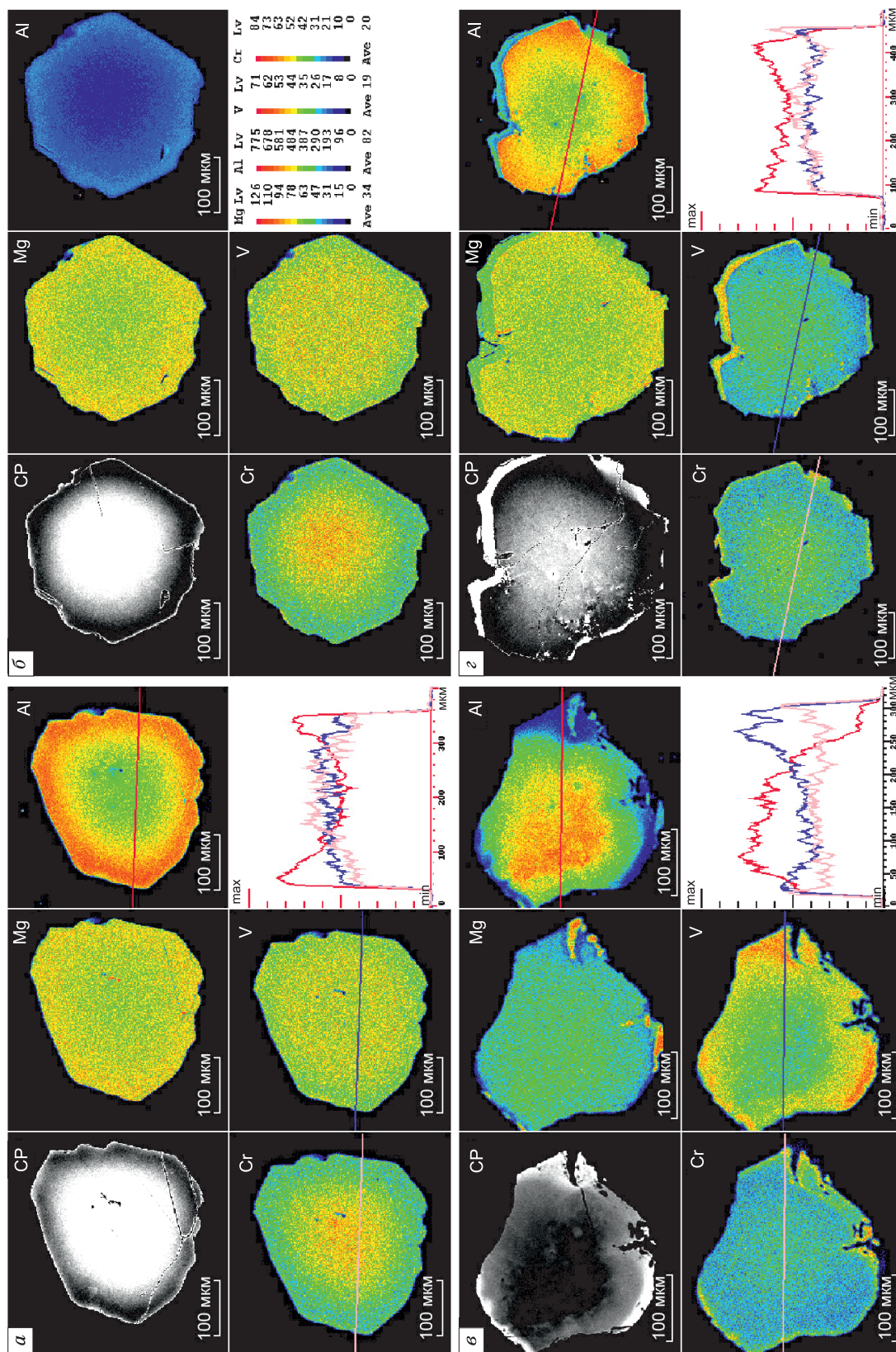


Рис. 5. Типы зональности в кристаллах глиноземистых шпинелидов.

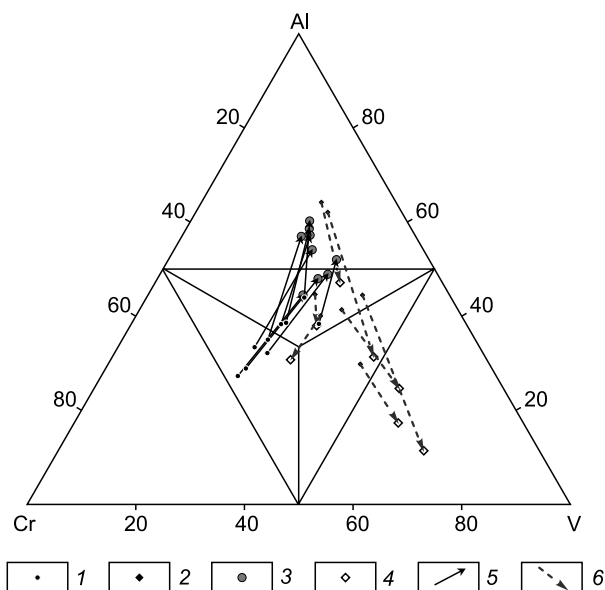
a, б — резкое повышение концентрации Al_2O_3 в каймах зерен («прямая» зональность); *в* — снижение концентрации Al_2O_3 от центра к кайме («обратная» зональность); *г* — сложная зональность: рост концентрации Al_2O_3 от центра к краю («прямая» зональность), а затем ее резкое снижение, компенсирующееся ростом концентрации V_2O_5 . На профилях элементам соответствуют следующие цвета: Al — красный, Cr — розовый, V — синий. Здесь и на рис. 8: Lv(Level) — уровень (интенсивность) сигнала, imp/c; Ave — среднее по накопленным интенсивностям по площади сканирования.

Рис. 6. Тройная диаграмма Cr—V—Al для зональных кристаллов глиноземистых шпинелидов.

1, 2 — центры кристаллов; 3, 4 — каймы кристаллов; 5, 6 — направления от центра кристаллов к кайме: 5 — «прямая» зональность, 6 — «обратная» зональность.

отношения в процессе роста кристалла (рис. 6). Наконец, третий тип зональности — сложный. Для большей части объема кристалла в этом случае характерна «прямая» зональность, но его узкая кайма резко обедняется Al_2O_3 и обогащается V_2O_3 (см. рис. 5, нижний ряд, справа).

Железо-магнезиальные шпинелиды в акцессорных количествах встречаются в слоисто-полосчатых кварц-диопсидовых породах в виде включений в кварце. По соотношению трехвалентных катионов среди шпинелидов этой группы резко преобладают существенно хромистые составы с низкими умеренными количествами Al и V. По соотношению Mg—Fe^{2+} выделяются магнезиальные разновидности хромита и встречающиеся чаще железистые разновидности магнезиохромита (табл. 4, рис. 7). Зональность в их кристаллах выражена слабо, приблизительно как в группе низкоглиноземистых магнезиальных V-Cr шпинелидов.



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во введении мы обозначили две главные цели статьи. Первая заключается в полной характеристике магнезиальных хромшпинелидов слюдянского комплекса и обосновании факторов, определяющих особенности их химического состава. Вторая цель — сравнение условий образования метаморфических шпинелидов и близких по составу магматогенных мантийных шпинелидов.

Факторы, определяющие состав хромшпинелидов слюдянского комплекса. Пласты кварц-диопсидовых пород с прослоями диопсидитов, кварцитов и мраморов залегает на нескольких стратиграфических уровнях слюдянской серии согласно с другими породами слоистой толщи и составляют до 6—7 % объема серии [Васильев и др., 1981]. V-Cr минерализация встречается эпизодически, но присутствует во всех пластах кварц-диопсидовых пород и по всей площади распространения слюдянского комплекса. Постоянная приуроченность V-Cr минерализации только к определенной литолого-петрографической группе метаосадочных пород доказывает, что Cr и V изначально существовали в протолите, а не были привнесены в процессе метаморфизма. Морфологические особенности микрокристаллов

V-Cr шпинелидов также подчеркивают их рост в процессе регионального метаморфизма протолита.

Предполагается, что источником Cr и V в осадках протолита был конседиментационный вулканизм, причем доставка в осадочный бассейн Cr и V осуществлялась подводными газогидротермами в промежутках между активными фазами вулканизма — излияниями магм. В качестве последних предполагаются пластовые тела базитовых гранулитов в разрезе слюдянской серии, реконструируемые как метабазальтоиды [Васильев и др., 1981; Школьник и др., 2011].

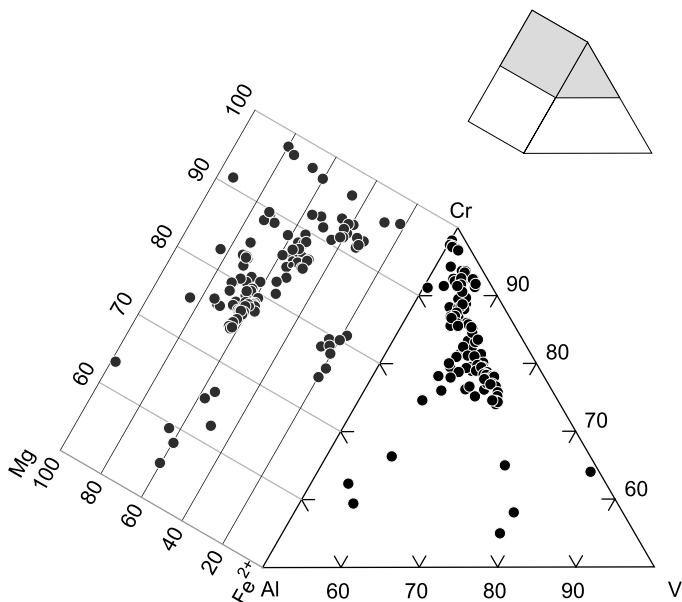


Рис. 7. Диаграммы Al—V—Cr и Fe^{2+} —Mg для железисто-магнезиальных шпинелидов из кварц-диопсидовых пород.

Проблема возникает при выяснении возможных источников поступления и форм нахождения Cr и V в протолите. В диопсидитах нет признаков присутствия органического вещества в осадке, а устойчиво низкое содержание глинозема указывает на незначительную примесь пелитовой составляющей. Таким образом, исключаются «традиционные» механизмы фиксации Cr и V — адсорбция глинистыми минералами типа иллит-сметитов или органическим веществом. Накопление с тяжелой фракцией, содержащей хромшпинелиды, также исключается. В магматогенных хромшпинелидах мало ванадия и, кроме того, с хромшпинелидами привносилось бы железо и типичные для них микроэлементы — Ni и Co, которых нет в слюдянских шпинелидах.

Судя по постоянному срастанию кристаллов шпинелидов в диопсидитах с кальцитом (см. рис. 1), образование шпинелидов могло идти по реакции эсколаит-карелианита с доломитом: $(\text{Cr}, \text{V})_2\text{O}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{Cr}, \text{V})_2\text{O}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$. Откуда в протолите возник эсколаит-карелианит? Можно только предположить, что эсколаит образовался при восстановлении некоего неуставленного V-Cr гидроксида с высоковалентными формами Cr и V, накапливающегося в осадке вместе с карбонатами и кремнеземом. Среди минералов ванадия известно немало низкотемпературных оксидов и гидроксидов с четырех- и пятивалентным ванадием, например, ваноксит $\text{V}_4^{4+}\text{V}_2^{5+}\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, даттонит $\text{VO}(\text{OH})_2$ и леноболит $\text{V}_2^{4+}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Так, ваноксит был обнаружен вместе с карбонатами в цементе песчаников на урановом месторождении, т. е. он явно выпал в осадок из воды [Masters, 1955]. Однако хром ни в одном из этих минералов не фиксировался. Что касается хрома, то среди его минералов много водосодержащих, но все они поликомпонентные. У собственно хрома только три оксигидроксида — полиморфы $\text{CrO}(\text{OH})$ — бресуэллит, гримальдит и гвиананит, все с трехвалентным хромом. Они были обнаружены в мерумитах — гидротермально переработанных пеплах и песчаниках. Эти минералы могут содержать примесь ванадия, но, судя по природным и экспериментальным данным, они относительно высокотемпературные. Температуры их синтеза от 140 °C и выше, т. е. они, скорее всего, не могли выпасть в осадок из воды в природных условиях [Milton et al., 1976]. Таким образом, среди известных V-Cr минералов нет таких, которые могли бы накапливаться в осадках, и вопрос остается открытым.

С магнезиальными шпинелидами в мраморах и кальцифирах ситуация иная. Здесь шпинелиды ассоциируют с глиноземистыми силикатами (флогопит, хлорит, паргасит), что позволяет предполагать накопление Cr и V в осадке путем их адсорбции на слоистых силикатах. Учитывая анхимономинеральный состав полос-слоев шпинелидов в мраморах, для образования даже глиноземистой шпинели, с существенным уровнем обогащения Cr и V, была необходима очень высокая концентрация Cr и V в глинистых минералах, что вряд ли было здесь возможно. Следовательно, нельзя исключить комбинированный механизм накопления Cr и V, т. е. участие гипотетического гидроксида.

Несмотря на обычные для V-Cr минералов метаморфических пород значительные вариации состава шпинелидов в одном штуде, зависимость их состава от состава протолита (осадка) несомненна. Диопсидиты и карбонатные породы с магнезиальными шпинелидами характеризуются очень низкими содержаниями оксидов железа (см. табл. 1). При этом породы-хозяева низкоглиноземистых и глиноземистых шпинелидов резко различаются по концентрации Al_2O_3 (а также Na_2O и K_2O). Cr/V отношение в шпинелидах при значительных вариациях в среднем согласуется с Cr/V отношением во вмещающих породах, но у шпинелида оно всегда значительно выше: это самый «хромофильный» после хромфиллита метаморфический минерал в обеих группах пород. У ванадиопаргасита, самого «ванадиофильного» здесь минерала, Cr/V отношение значительно ниже, чем у породы в целом.

Второй фактор, который должен контролировать состав и ростовую зональность шпинелида — это распределение Cr и V между ним и сосуществующими V-Cr-содержащими силикатными минералами. В диопсидитах пироксен содержит небольшие примеси Cr и V и относительно стабилен по составу. Различия в Cr/V отношении между разными кристаллами шпинелидов, скорее всего, связаны с составом карелианит—эсколаита, за счет которого предположительно образовались шпинелиды. Простая зональность, выраженная в обогащении каймы кристаллов либо Cr, либо V, в таком случае обусловлена тем, какой из элементов был израсходован прежде, чем прекратился рост кристаллов шпинелида. С глиноземистыми магнезиальными шпинелидами ситуация сложнее. Трудно обоснованно предложить реакцию образования шпинелидов, поскольку в парагенезис входит несколько V-Cr-содержащих минералов (амфибол, хлорит, диопсид, очень немного Cr и V во флогопите). Чтобы выяснить, как влияет на образование зональности непосредственный парагенезис шпинелида, т. е. контакт с другими минералами, в аншлифах были изучены два типа парагенезисов — с ванадиопаргаситом и с доломитом, в состав которого не входят ни хром, ни ванадий (рис. 8). На рисунке 8, а показан фрагмент полосы шпинелидов, где в интерстициях находится ванадиопаргасит (есть Ca, Mg, Al, V, почти нет Cr). Четко видна «прямая» зональность (обогащение Al каймы). На рисунке 8, б видна граница полосы шпинелидов с зерном ванадиопаргасита, содержащим включения шпинелида с «обратной» зональностью (снижение Al, возрастание концентраций V и Cr). На рисунке 8, в, г показан фрагмент полосы шпинелидов с доломитом в интерстициях (присутствуют только Ca и Mg). Обнаруживаются оба типа зональности, т. е. механизм

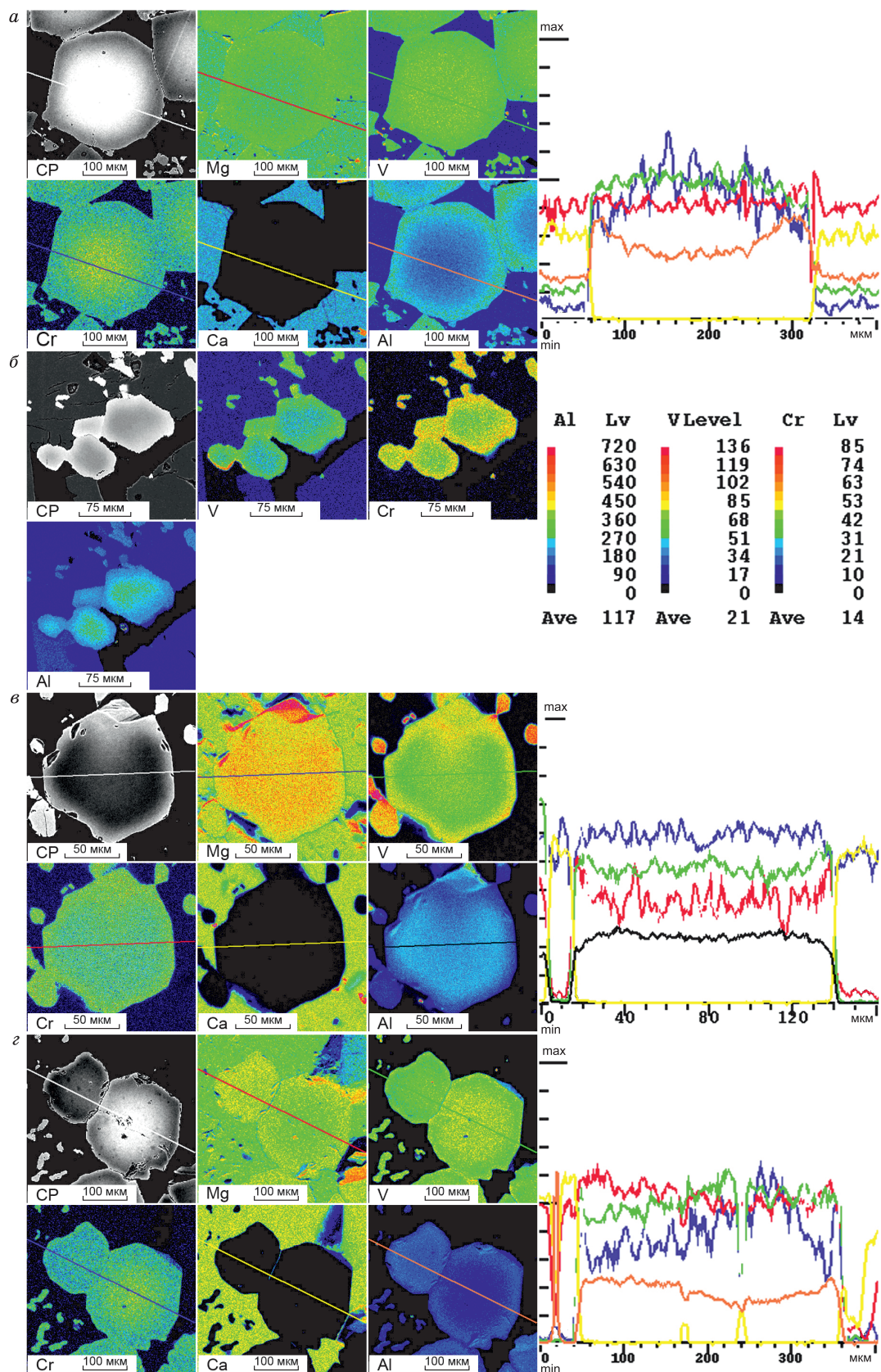


Рис. 8. Зональные кристаллы глиноземистых шпинелидов в разных парагенезисах (аншлифы).

a, б — парагенезис с ванадиопаргаситом: *a* — фрагмент из анхимономинерального слоя шпинелида; в интерстициях ванадиопаргасит (фиксируются Ca (желтый на профилях), Mg (красный), Al (розовый) и V (зеленый)), «прямая» зональность; *б* — включения шпинелида с «обратной» зональностью в зерне ванадиопаргасита; *в, г* — парагенезис с доломитом, полностью окружающим хромшпинелид (в характеристических рентгеновских лучах фиксируются только Ca и Mg): *в* — «обратная» зональность; *г* — «прямая» зональность.

образования разнотипной концентрической ростовой зональности более сложный, связанный как с составом неустановленных фаз, вовлеченных в реакции шпинелиобразования, так и с особенностями диффузии Cr и V и их распределения между сосуществующими минералами метаморфических пород.

Cr-V-содержащие породы слюдянского комплекса метаморфизованы в условиях гиперстен-кордиерит-ортоклазовой субфации гранулитовой фации умеренных давлений — $T \sim 800^\circ\text{C}$, $P \sim 6$ кбар [Васильев и др., 1981]. Состав шпинелидов обусловлен преимущественно составом протолита (осадка). Определенный вклад в вариации их состава вносило распределение V и Cr между минералами, а также предпочтительное вхождение Cr или V в разные минералы («хромофильность» и «ванадиофильность» определенных структурных типов природных кристаллических соединений). Такая особенность Cr-V-содержащих метаморфитов всегда обнаруживается в полиминеральных парагенезисах Cr-V минералов. Для слюдянских пород получен эмпирический ряд хромофильности (по убыванию), установленный при анализе контактирующих со шпинелидом минералов или включений шпинелида вместе с каким-либо минералом в другом минерале: диоктаэдрическая слюда (ряд мусковит—хромфиллит)—шпинелид—хлорит—флогопит (?)—клинопироксен—тремолит—паргасит (ряд паргасит—ванадиопаргасит). Положение флогопита в этом ряду не вполне определено из-за очень низких концентраций Cr и V, а положение гранатов серии уваровит—голдманит не установлено.

Сопоставление состава магнезиальных хромшпинелидов слюдянского комплекса и магматогенных хромшпинелидов. При дискриминации шпинелидов с высокими содержаниями хрома и магния используется диаграмма $\text{Cr\#}—\text{Mg\#}$ (Fe^{2+}), вообще обычная при исследованиях хромовых шпинелидов. Из диаграммы (рис. 9) видно, что составы исследованных шпинелидов перекрываются с составами шпинелидов из бонинитов и «алмазного» парагенезиса. Для шпинелидов «алмазного» парагенезиса характерны высокие содержания Cr_2O_3 и Cr#, MgO и Mg#. Среднее (812 анализов), по [Stachel, Harris, 2008]: Cr_2O_3 64.57 мас. %, Cr# 86.5, MgO 14.26 мас. %, Mg# 69.5, при TiO_2 менее 0.2 мас. % и Fe_2O_3 2.4 мас. % (но нередко Fe^{3+} вообще отсутствует). По Н.В. Соболеву [Соболев, 1974; Соболев и др., 1975], критерий алмазного парагенезиса — содержание в шпинелиде Cr_2O_3 более 62 мас. % и Al_2O_3 менее 8 мас. %, однако фактически значительная часть включений хромита в алмазах содержит заметно меньше Cr_2O_3 , т. е. не соответствует этому критерию.

В наиболее поздней сводке [Nimis, 2022] суммированы общемировые результаты термобарометрии по наиболее надежным для оценок PT комбинациям минеральных включений в алмазах. При нормальном распределении данных по P и T медианное значение давления составило ~ 60 кбар, что соответствует глубине ~ 190 км при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$.

Почти идентичные по составу включения в алмазах хромшпинелиды встречаются и непосредственно в магматических породах, чаще всего в бонинитах. Бониниты — бесполовошпатовые пироксеновые андезиты, особенностями химического состава которых, наряду с повышенным содержанием

SiO_2 (не ниже 52 мас. %), являются высокая магнезиальность (более 8 мас. %, до 20 мас. % MgO), низкие концентрации TiO_2 (менее 0.5 мас. %) и Al_2O_3 , а также повышенные — Cr и Ni [Cameron et al., 1979]. Бониниты образуются в зонах внутриокеанической плитовой конвергенции в пределах энзиматических островных дуг, большей частью в ассоциации с офиолитами [Bloomer, Hawkins, 1987; Crawford et al., 1989; Складов и др., 2016]. Для генезиса бонинитов необходимы два условия: инфильтрация водным флюидом тугоплавкого сильно деплементированного перидотита и механизм поддержания высо-

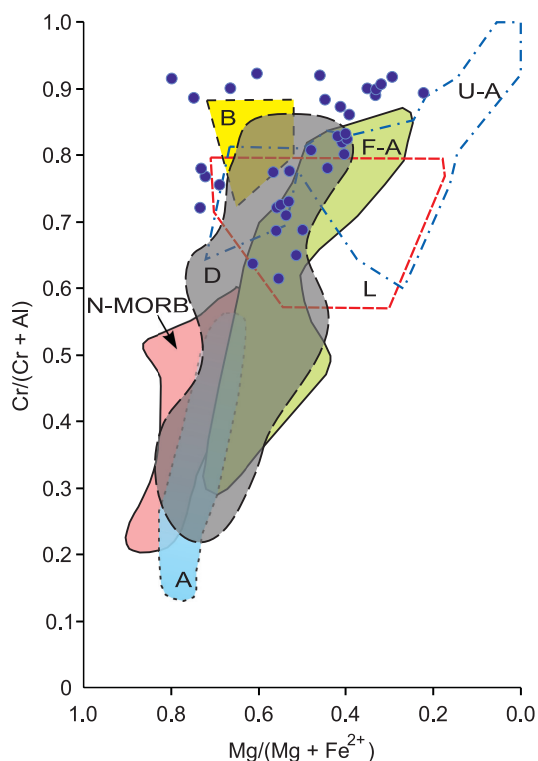


Рис. 9. Составы магнезиохромитов Слюдянки на диаграмме $\text{Mg\#}—\text{Cr\#}$.

Обозначения полей составов хромшпинелидов из: A — абиссальных перидотитов [Dick, Bullen, 1984], B — бонинитов [Dick, Bullen, 1984], F-A — ультрабазитов преддуговых бассейнов [Ishii et al., 1992; Ohara, Ishii, 1998], D — «алмазного» парагенезиса [Соболев и др., 1971, 1975, 1997, 2009; Meyer, Boid, 1972; Соболев, 1974; Копылова et al., 1977; Daniels, Gurney, 1991; Griffin et al., 1993; Bulanova, 1995; Соболев, Ефимова, 1998; Schulze, 2001; Masun et al., 2004; Sobolev et al., 2004; Logvinova et al., 2008], L — расслоенных интрузий [Dick, Bullen, 1984], N-MORB — ультрабазитов срединно-океанических хребтов [Dick, Bullen, 1984], U-A — ультрабазитов урало-алейского типа [Barnes, Roeder, 2001].

кой температуры на малой глубине [Wolker, Cameron, 1983; Bloomer, Hawkins, 1987; Crawford et al., 1989; Falloon, Danyushevsky, 2000]. Частичное плавление с образованием сильно истощенного перидотитового расплава, обогащенного Mg, Cr, Ni и обедненного Al, происходит в мантийном клине, а источником высоководного флюида, содержащего несовместимые компоненты, является погружающийся слэб.

Температура плавления по разным оценкам и в зависимости от типа бонинитов колеблется в пределах 1050—1350 °C при давлении менее 10 кбар, что отвечает глубине менее 30 км [Kuroda et al., 1978; Crawford, 1980; Wolker, Cameron, 1983; Crawford et al., 1989]. Кристаллизация расплава происходит на значительно меньшей глубине. В случае высококальциевых бонинитов [Sobolev, Danyushevsky, 1994] расплав формируется при $P = 20\text{—}25$ кбар и $T = 1450\text{—}1550$ °C, а кристаллизуется при $T = 1150\text{—}1350$ °C и $P = 1.7\text{—}0.5$ кбар.

Главное, что привлекает внимание при сопоставлении условий формирования бонинитов и кристаллизации алмазов, это резкое, почти на порядок, различие по давлению. При этом диапазоны глиноземистости (и, соответственно, хромистости) у шпинелидов бонинитов и включенных в алмазы совпадают. Следовательно, возникает давно обсуждаемый вопрос — какими факторами обусловлены низкий Al и высокий Cr в шпинелидах мантийного и алмазного парагенезисов в магматогенных шпинелях?

Условия вхождения Al и Cr в шпинелиды (Al/Cr отношение) — часть более общего вопроса об условиях, определяющих состав магматогенных шпинелидов в целом. Главная дискутируемая проблема — это влияние термодинамических параметров — PTf_{O_2} и химического состава расплава (протолита) при кристаллизации шпинелидов. Альтернативные представления заключаются либо в признании определяющей роли протолита [Irvine, 1965; Basu, McCregore, 1975; Sinton, 1977; Nagao et al., 1978; Dick, Bullen, 1984; и др.], либо PTf_{O_2} параметров [Dickey, Yoder, 1972; Sigurdsson, Schilling, 1976; Haggerty, 1977, 1979; Roeder et al., 1979; Suzuki, Shiraki, 1980; Shiraki et al., 1981; и др.]. Последнее предполагает возможность использования хромшпинелидов как мономинерального термобарометра [Sigurdsson, Schilling, 1976; Shiraki et al., 1981; Малахов, 1989]. По [Haggerty, 1977, 1979], высокое давление способствует переходу $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ и, как следствие, изменению схемы изоморфизма и росту концентрации Cr в шпинелидах. В доказательство приводится существование заметных отклонений внутрикристаллического распределения катионов от стехиометрии $R^{2+}R_2^{3+}O_4$. Но при расчетах большого количества составов для диаграммы на рис. 9 заметных отклонений не обнаружилось. Расчет среднего состава хромшпинелидов из алмазов [Stachel, Harris, 2008] дал следующую формулу: $(Mg_{0.688}Fe_{0.301}^{2+}Mn_{0.007}Zn_{0.001}Ni_{0.003})_{1.000}(Cr_{1.652}Al_{0.260}Fe_{0.016}^{3+}Si_{0.005}Ti_{0.004}V_{0.004})_{1.941}O_4$, которая строго отвечает стехиометрии $R^{2+}R_2^{3+}O_4$ (с учетом компенсации $R^{4+} = 0.009$ равным количеством R^{2+}).

Анализ разнообразных сочетаний физико-химических условий и составов протолитов как факторов, контролирующих состав шпинелида, дан в работе [Eales, Marsh, 1983]. Авторы цитируемой статьи установили отсутствие корреляции между температурой, давлением и составом шпинелида и пришли к выводу, что состав шпинелида контролируется равновесным распределением катионов между минералами парагенезиса. Влияние температуры и давления было оценено как косвенное или опосредованное. Заметим, что при заданных PTf_{O_2} -параметрах минеральный парагенезис породы полностью определяется химическим составом расплава. Положительная корреляция установлена при сопоставлении глиноземистости шпинелидов и вмещающей породы в координатах $Al_2O_3\text{—}Cr_2O_3$ (мас. %) [Crawford, 1980; Dick, Bullen, 1984]. В рассматриваемой здесь ситуации при снижении температуры переуравновешивания не происходило, поскольку Fe-Mg-шпинелиды в кварц-диопсидовых породах находятся в виде включений в кварце и не граничат с Cr-V-содержащими минералами (в данном случае с диопсидом) подобно «неконтактирующим» включениям в алмазе.

Таким образом, ведущим фактором, определяющим состав шпинелидов как в метаморфических, так и в магматических породах, является химический состав протолитов. Принципиальное различие между условиями образования магматических шпинелидов алмазного и мантийного парагенезисов и аналогичных по составу метаморфических шпинелидов заключается не в различии физико-химических условий, а в разных типах протолитов — магматогенного в одном случае и осадочного — в другом.

Следует еще отметить, что богатые одновременно Mg и Cr шпинелиды рассматриваются как индикаторы алмазоносности и типа алмазоносных пород, а также как индикатор платиноносных магматических пород. Присутствие подобных хромшпинелидов в метаосадочных породах еще раз ставит проблему так называемых «ложных» индикаторов, на которую уже обращали внимание [Афанасьев и др., 2000]. Об этой проблеме упоминалось и в первой нашей публикации по магнезиохромиту Слюдянки [Резницкий и др., 1995]. Состав шпинелидов курунгского типа очень близок шпинелидам алмазного и мантийного парагенезисов. Однако источником шпинелидов этого типа могли быть ультраосновные массивы типа Кемпирсай, Чад и подобные им. Предлагается [Афанасьев и др., 2000] отличать курунгский тип по морфологии кристаллов и учитывать присутствие в осадочных коллекторах кимберлитовых минералов. Конечно, метаморфогенные хромшпинелиды «мантийного состава» несравненно менее распространены, чем магматогенные, но их развитие не ограничивается слюдянским комплексом. Высоко-

хромистые шпинелиды есть в Cr-V-содержащих породах ольхонского комплекса (Западное Прибайкалье) [Конева, 1994], они встречаются в метасоматических и метаморфических породах и других регионов. Для исключения таких хромшпинелидов из прогнозов на алмазоносность, так же как и в случае с курунским типом, следует ориентироваться на присутствие в осадках других индикаторных для кимберлитов минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Шпинелиды всех рассмотренных групп кристаллизовались в ходе изохимического регионального метаморфизма осадков, обогащенных Cr и V. Последнее следует из присутствия Cr-V-минерализации только в определенных литопетрографических типах метаморфических пород. Процесс образования кристаллов зафиксирован их характерной морфологией со ступенями послынного роста.

Необычный состав шпинелидов, в том числе аналогичных шпинелидам мантийного типа магматических пород и включений в алмазах, в данном случае определялся в первую очередь не *PT*-параметрами и флюидным режимом метаморфизма, а валовым химическим составом протолитов.

При анализе детритовых шпинелидов из россыпей и осадочных пород с целью палеогеодинамических реконструкций и прогнозирования алмазоносных площадей необходимо учитывать возможность присутствия конвергентных по составу шпинелидов другого генезиса, так называемых «ложных индикаторов».

Мы искренне благодарны рецензентам чл.-корр. РАН И.В. Пекову и д.г.-м.н. Э.В. Сокол за основательное и вдумчивое рецензирование нашей статьи с многочисленными замечаниями и предложениями по ее улучшению.

Работа выполнена в рамках проекта № 075-15-2019-1883 по постановлению Правительства РФ р220 (конкурс мегагрантов). В работе использовалось оборудование ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН в рамках гранта № 075-15-2021-682.

ЛИТЕРАТУРА

Афанасьев В.П., Похиленко Н.П., Логвинова А.М., Зинчук Н.Н., Ефимова Э.С., Сафьянников В.И., Красавчиков В.О., Подгорных Н.М., Пругов В.П. Особенности морфологии и состава некоторых хромшпинелидов алмазоносных площадей в связи с проблемой «ложных» индикаторов кимберлитов // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (12), с. 1729—1741.

Васильев Е.П., Резницкий Л.З., Вишняков В.Н., Некрасова Е.А. Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск, Наука, 1981, 198 с.

Конева А.А. Геохимия и минералогия обогащенных хромом, ванадием и марганцем метаосадочных пород Приольхонья (Западное Прибайкалье): Автореф. дис.... к.г.-м.н., Иркутск, 1994, 26 с.

Конев А.А., Резницкий Л.З., Феоктистов Г.Д., Сапожников А.Н., Конева А.А., Скляров Е.В., Воробьев Е.И., Иванов В.Г., Ушаповская З.Ф. Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы). М., Интернет Инжиниринг, 2001, 240 с.

Малахов И.А. Хромшпинелиды как индикатор термобарометрического режима минералообразования // Геология метаморфических комплексов. Межвуз. темат. сб. Свердловск, Свердловский горный ин-т им. В.В. Вахрушева, 1989, с. 41—45.

Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Некрасова Е.А., Ушаповская З.Ф. Магнезиохромит в метакристаллических породах слюдянской серии (Южное Прибайкалье) // ДАН, 1995, т. 343, № 1, с. 87—90.

Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Галускин Е.В. Непрерывный изоморфный ряд диопсид—космохлор $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ в метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 51—65.

Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Бараш И.Г. Ванадиево-хромовые метаморфические шпинели (слюдянский комплекс, Южное Прибайкалье). Железистые шпинели // Геология и геофизика, 2023, т. 64 (4), с. 494—515, doi: 10.15372/GiG2022118.

Скляров Е.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Кузьмичев А.Б., Лавренчук А.В., Переляев В.И., Щипанский А.А. Бониниты и офиолиты: проблемы их соотношения и петрогенезиса бонинитов // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (1), с. 163—180, doi: 10.15372/GiG20160109.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С. Вариации состава включений хромита как индикатор зональности кристаллов алмаза // ДАН, 1998, т. 358, № 5, с. 649—652.

- Соболев Н.В., Боткунов А.И., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н.** Особенности состава минералов, ассоциирующих с алмазами из трубки «Мир» (Якутия) // ЗВМО, 1971, т. 100, № 5, с. 558—564.
- Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.** Особенности состава хромшпинелидов из алмазов и кимберлитов Якутии // Геология и геофизика, 1975 (11), с. 7—24.
- Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Реймерс Л.Ф., Захарченко О.Д., Махин А.И., Усова Л.В.** Минеральные включения в алмазах Архангельской кимберлитовой провинции // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 358—370.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С.** Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.
- Школьник С.И., Резницкий Л.З., Бараш И.Г.** Возможность диагностики задуговых палеобассейнов по высокоградным ортометаморфитам (на примере основных кристаллосланцев слюдянского кристаллического комплекса, Южное Прибайкалье) // Геохимия, 2011, № 12, с. 1253—1257.
- Barnes S.J., Roeder P.L.** The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks // J. Petrol., 2001, v. 42 (12), p. 2279—2302, doi: 10.1093/petrology/42.12.2279.
- Basu A.R., McGregor I.D.** Chromite spinels from ultramafic xenoliths // Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, v. 39 (6—7), p. 937—945, doi: 10.1016/0016-7037(75)90039-3.
- Bloomer S.H., Hawkins J.W.** Petrology and geochemistry of boninite series volcanic rocks from the Mariana trench // Contrib. Mineral. Petrol., 1987, v. 97 (3), p. 361—377, doi: 10.1007/BF00371999.
- Bulanova G.P.** The formation of diamond // J. Geochem. Explor., 1995, v. 53 (1—3), p. 1—23, doi: 10.1016/0375-6742(94)00016-5.
- Cameron W., Nisbet E., Dietrich V.** Boninites, komatiites and ophiolitic basalts // Nature, 1979, v. 280, p. 550—553, doi: 10.1038/280550a0.
- Crawford A.J.** A clinoenstatite-bearing cumulate Olivine Pyroxenite from Howqua, Victoria // Contrib. Mineral. Petrol., 1980, v. 75, p. 353—367, doi: 10.1007/BF00374719.
- Crawford A.J., Falloon T.J., Green D.H.** Classification, petrogenesis and tectonic setting of boninites // Boninites / Ed. A.J. Crawford. London, Unwin Hyman, 1989, p. 2—44.
- Daniels L.R.M., Gurney J.J.** Oxygen fugacity constraints on the southern African lithosphere // Contrib. Mineral. Petrol., 1991, v. 108 (1—2), p. 154—161, doi: 10.1007/BF00307334.
- Dick H.J.B., Bullen T.** Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas // Contrib. Mineral. Petrol., 1984, v. 86 (1), p. 54—76, doi: 10.1007/BF00373711.
- Dickey J.S., Yoder H.S.** Partitioning of chromium and aluminium between clinopyroxene and spinel // Carnegie Inst. Yearb., 1972, v. 71, p. 384—392.
- Eales H.V., Marsh J.S.** Al/Cr ratios of coexisting pyroxenes and spinellids in some ultramafic rocks // Chem. Geol., 1983, v. 38 (1—2), p. 57—74, doi: 10.1016/0009-2541(83)90045-1.
- Falloon T.J., Danyushevsky L.V.** Melting of refractory mantle at 1.5, 2 and 2.5 GPa under anhydrous and H₂O-undersaturated conditions: Implications for the petrogenesis of high-Ca boninites and the influence of subduction components on mantle melting // J. Petrol., 2000, v. 41 (2), p. 257—283, doi: 10.1093/petrology/41.2.257.
- Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G., Pokhilenko N.P., Win T.T., Yefimova E.S.** Trace elements in garnets and chromites: Diamond formation in the Siberian lithosphere // Lithos, 1993, v. 29 (3—4), p. 235—256, doi: 10.1016/0024-4937(93)90019-9.
- Haggerty S.E.** Spinel and ilmenites in high pressure regimes: an empirical analysis // Int. Kimberlite Conf.: Extended Abstracts, 1977, v. 2, p. 129—131, doi: 10.29173/ikc965.
- Haggerty S.E.** Spinel in high pressure regimes // The mantle sample: inclusion in kimberlites and other volcanics. AGU, 1979, v. 16, p. 183—196, doi: 10.1029/SP016p0183.
- Irvine T.N.** Chromian spinel as a petrogenetic indicator: Part 1. Theory // Can. J. Earth Sci., 1965, v. 2 (6), p. 648—671, doi: 10.1139/e65-046.
- Ishii T., Robinson P.T., Maekawa H., Fiske M., Fryer P., Pearce J.A., Stokking L.B.** Petrological studies from diapiric serpentine seamounts in the Izu—Ogasawara—Mariana forearc // Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results / Eds. P. Fryer, J.A. Pearce, L.B. Stokking. Texas, College Station, 1992, v. 125, p. 445—485.
- Kopylova M.G., Gurney J.J., Daniels L.R.M.** Mineral inclusions in diamonds from the River Ranch kimberlite, Zimbabwe // Contrib. Mineral. Petrol., 1997, v. 129, p. 366—384, doi: 10.1007/s004100050343.
- Kuroda N., Shiraki K., Urano H.** Boninite as a possible calc-alkalic primary magma // Bull. Volcanol., 1978, v. 41, p. 563—575, doi: 10.1007/BF02597387.
- Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V., Seryotkin Yu.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.** Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia // Am. Mineral., 2008, v. 93 (4), p. 685—690, doi: 10.2138/am.2008.2670.

- Masters J.A.** Geology of the uranium deposits of the Lukachukai Mountains area, northeastern Arizona // *Econ. Geol.*, 1955, v. 50 (2), p. 111—126, doi: 10.2113/gsecongeo.50.2.111.
- Masun K.M., Doyle B.J., Ball S., Walker S.** The geology and mineralogy of the Anuri kimberlite, Nunavut, Canada // *Lithos*, 2004, v. 76, p. 75—97, doi: 10.1016/j.lithos.2004.03.022.
- Meyer H.O.A., Boyd F.R.** Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, v. 36 (11), p. 1255—1273, doi: 10.1016/0016-7037(72)90048-8.
- Milton C., Appleman D.E., Appleman M.H., Chao E.C.T., Cuttitta F., Dinnin J.I., Dwornik E.J., Ingram B.L., Rose H.J., Jr.** Merumite—a complex assemblage of chromium minerals from Guyana // *USGS Prof. Pap.* 887. Washington, D.C., 1976, 29 p.
- Nagao T., Yamamoto M., Onuma K.** Crystallization trend of chromian spinel in some alkali basalts and calc-alkali andesites from Japanese island // *J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, 1980, v. 75 (2), p. 44—54, doi: 10.2465/ganko1941.75.44.
- Nimis P.** Pressure and temperature data for diamonds // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2022, v. 88 (1), p. 533—565, doi: 10.2138/rmg.2022.88.10.
- Ohara Y., Ishii T.** Peridotites from the southern Mariana forearc: Heterogeneous fluid supply in mantle wedge // *Isl. Arc*, 1998, v. 7 (3), p. 541—558, doi: 10.1111/j.1440-1738.1998.00209.x.
- Peltonen P.** Crystallization and re-equilibration of zoned chromite in ultramafic cumulates, Vammala Nibelt, southwestern Finland // *Can. Mineral.*, 1995, v. 33 (3), p. 521—535.
- Roeder P.L.** Chromite: from the fiery rain of chondrules to the Kilauea Iki lava lake // *Can. Mineral.*, 1994, v. 32 (4), p. 729—746.
- Roeder P.L., Campbell I.H., Jamieson H.E.** A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1979, v. 68, p. 325—334, doi: 10.1007/BF00371554.
- Schulze D.J.** Origins of chromian and aluminous spinel macrocrysts from kimberlites in southern Africa // *Can. Mineral.*, 2001, v. 39 (2), p. 361—376, doi: 10.2113/gscanmin.39.2.361.
- Shiraki K., Ohashi F., Kuroda N.** Comment on «Crystallization trend of chromian spinel in some alkali basalts and calc-alkali andesites from Japanese island» // *J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, 1981, v. 76 (1), p. 26—29, doi: 10.2465/ganko1941.76.26.
- Sigurdsson H., Schilling J.-G.** Spinels in Mid-Atlantic basalts: Chemistry and occurrence // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1976, v. 29 (1), p. 7—20, doi: 10.1016/0012-821X(76)90021-2.
- Sinton J.M.** Equilibration history of the basal Alpine-type peridotite, Red Mountain, New Zealand // *J. Petrol.*, 1977, v. 18 (2), p. 216—246, doi: 10.1093/petrology/18.2.216.
- Sobolev A.V., Danyushevsky L.V.** Petrology and geochemistry of boninites from the north termination of the Tonga trench: Constraints on the generation conditions of primary high-Ca boninite magmas // *J. Petrol.*, 1994, v. 35 (5), p. 1183—1211, doi: 10.1093/petrology/35.5.1183.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Seryotkin Yu.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.** Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // *Lithos*, 2004, v. 77 (1—4), p. 225—242, doi: 10.1016/j.lithos.2004.04.001.
- Stachel T., Harris J.W.** The origin of cratonic diamonds — Constraints from mineral inclusions // *Ore Geol. Rev.*, 2008, v. 34 (1—2), p. 5—32, doi: 10.1016/j.oregeorev.2007.05.002.
- Suzuki K., Shiraki K.** Chromite-bearing spessartites from Kasuga-mura, Japan, and their bearing on possible mantle origin andesite // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1980, v. 71 (3), p. 313—322, doi: 10.1007/BF00371673.
- Walker D.A., Cameron W.E.** Boninite primary magmas: Evidence from the Cape Vogel Peninsula, PNG // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1983, v. 83 (1—2), p. 150—158, doi: 10.1007/BF00373088.