ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ Original articles

УДК 549.2(470.22)

# ЭКЗОТИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ГНЕЙСОВ ЧУПИНСКОЙ ТОЛЩИ БЕЛОМОРИД\*

# А. М. Ручьев

Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН» (ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185910)

Экзотические минеральные образования (ЭМО) из парагнейсов чупинской толщи беломорского комплекса пород представлены ассоциацией субмикроскопических «сферул», «трубок», «стружек» и их комбинированных разновидностей. ЭМО формировались при полиэтапном аллохимическом стресс-метаморфизме вмещающих гнейсов в высокобарических условиях при температурных режимах, свойственных амфиболитовой (в позднем архее) и эпидот-амфиболитовой (в раннем протерозое) фациям. Особенность ЭМО – присутствие углерода во всех составляющих их минеральных фазах. Похожее на металлическое вещество «стружек», а также ядер «сферул» и «трубок» по химическому составу и показателю Me/C (Me = Fe + элементы-примеси) сопоставимо с известными карбидами железа и близко к составам земных минералов: чалипита, ярлонгита, когенита, хаксонита. В безъядерных ЭМО и в веществе обрамления ядер среднее валовое содержание углерода, ат. %: в архейских образованиях ≈ 7; в протерозойских ≈ 7–11. В преобладающей в «сферулах» и «трубках» минеральной фазе, иоците, среднее содержание углерода, ат. %: в архейских объектах ≈ 11, в протерозойских ≈ 14. В обломках минералов вмещающих пород (кварце, плагиоклазе, гранате, кианите), образующих включения в ЭМО, содержание углерода 7-20, но иногда достигает 46 ат. %. Особенности ЭМО, опубликованные данные о газовом составе и растворимом углеродистом эндогенном веществе газово-жидких включений в породообразующих минералах чупинских гнейсов, наличие в них графита - свидетельства значимой, но недостаточно выясненной роли углерода и его химических соединений в качестве компонентов флюидов, способствовавших глубоким преобразованиям беломорид.

Ключевые слова: сферула; иоцит; вюстит; земные карбиды железа; когенит; чалипит; хаксонит

Для цитирования: Ручьев А. М. Экзотические минеральные образования из гнейсов чупинской толщи беломорид // Труды Карельского научного центра РАН. 2023. № 2. С. 53–72. doi: 10.17076/geo1756

Финансирование. Статья подготовлена в рамках НИР Института геологии КарНЦ РАН по теме № 216 с государственным регистрационным № 1022040400124-6-1.5.5.

<sup>\*</sup> Редколлегия обращает внимание, что статья прошла полное рецензирование и получила поддержку рецензентов, однако интерпретация представленных данных является дискуссионной, а обсуждаемые минеральные образования могут иметь техногенную природу.

Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2023. № 2

# A. M. Ruchyev. EXOTIC MINERAL PRODUCTS FROM THE CHUPA GNEISSES OF THE BELOMORIDES

Institute of Geology, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences (11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia)

Exotic mineral products (EMP) in the Chupa paragneisses of the Belomorian rock complex occur as an association of submicroscopic "spherules", "pipes", "chips" and their combined varieties. EMPs were derived by multi-stage allochemical stress-metamorphism of host gneisses at high pressure in temperature regimes typical of amphibolite (in the Late Archean) and epidote-amphibolite (in the Early Proterozoic) facies. One distinctive feature of EMPs is the presence of carbon in all of their mineral phases. The metal-like substance of "chips" and the cores of "spherules" and "pipes" is comparable in chemical composition and the Me/C index (Me = Fe + impurity elements) with known iron carbides, and is similar in composition to terrestrial minerals, such as chalypite, yarlongite, cohenite, and haxonite. The average bulk carbon content of core-free EMPs and core margin substance (at.%) is  $\approx$  7 for Archean and  $\approx$  7-11 for Proterozoic rocks. The average carbon content of iozite, a mineral phase prevalent in "spherules" and "pipes", is  $\approx$  11 at.% for Archean and  $\approx$  14 at.% for Proterozoic units. The carbon content of the mineral fragments of host rocks (quartz, plagioclase, garnet, and kyanite), which form inclusions in EMPs, is 7-20 to 46 at. %. The distinctive characteristics of the EMPs, publications on the gas composition and soluble carbonaceous endogenic material of gas-liquid inclusions in the rock-forming minerals of Chupa gneisses, and the presence of graphite therein provide evidence for the significant, yet poorly understood contribution of carbon and its chemical compounds as fluid constituents to the highgrade metamorphism of the Belomorides.

Keywords: spherule; iozite; wustite; terrestrial iron carbides; cohenite; chalypite; haxonite

For citation: Ruchyev A. M. Exotic mineral products from the Chupa gneisses of the Belomorides. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2023. No. 2. P. 53–72. doi: 10.17076/geo1756

Funding. The article was prepared within state-funded research theme #216 of the Institute of Geology KarRC RAS, state registration #1022040400124-6-1.5.5.

## Введение

В разнообразных горных породах могут присутствовать преимущественно субмикроскопические силикатные, силикатно-оксидные, силикатно-оксидно-железные, оксидно-железные и иные по составу экзотические минеральные образования (ЭМО), которые с учетом их характерных морфологических особенностей именуются «глобулами», «глобулитами», «сферулами», «сфероидами», «шариками», «стружкой» и т. д. Сведения, в различных аспектах характеризующие эти объекты, изложены в многочисленных статьях. Среди них выделяется обобщающая публикация [Лукин, 2013 и ссылки в ней]. Ее наличие освобождает от необходимости приводить здесь какой-либо обзор, так как он неизбежно будет менее полным, чем уже сделанный.

Следует лишь отметить, что различия свойств ЭМО и геологических обстановок в местах находок используются для аргументации суждений об их космической или земной при-

роде и условиях образования. Изучение ЭМО земного происхождения дало интересные и важные новые знания, расширяющие и уточняющие представления об их генезисе, а также о специфике процессов петро-, рудогенеза [Малич, 1999; Сандимирова и др., 2003; Пушкарев и др., 2007; Щека, Гребенников, 2009 и др.].

Изложенные далее преимущественно фактографические сведения – первые результаты изучения ЭМО из гнейсов чупинской толщи беломорид Северной Карелии.

#### Материалы и методы

Содержащий ЭМО исходный материал – образцы метаморфических разновидностей гнейсов с Восточнослюдозерского участка Лоушского пегматитового поля, геологические особенности которого всесторонне и детально охарактеризованы [Гродницкий и др., 1985; Ручьев, 2009, 2010 и др.].

Отмечалось [Сандимирова и др., 2003], что «сферулы», образующиеся в полостях горных



пород, выкрашиваются при изготовлении шлифов, отсутствуют в них или встречаются очень редко. Образцы чупинских гнейсов в этом отношении не являются исключением, поэтому объекты исследований извлекались из магнитных фракций протолочек пород. Магнитной обработке были подвергнуты несколько десятков проб гнейсов, измельченных по одной и той же технологии. Индикатором присутствия ЭМО служили хорошо заметные в магнитной фракции «сферулы». Наличие этих объектов в одних пробах и отсутствие в других – аргумент в пользу их природного происхождения.

Определение химического состава ЭМО и их компонентов выполнялось в Центре коллективного пользования КарНЦ РАН (Петрозаводск). Использовался сканирующий электронный микроскоп VEGA II LSH (Tescan, Чехия), оснащенный энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 и детектором SDD X-Act3 (Oxford Inca Energy, Великобритания). Программное обеспечение – Oxford Instruments INCA 4.07, Microanalysis Suite Issue17+SP1. Ycловия анализа: ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 20 mA, диаметр пучка – 2 мкм, количество каналов – 1, размер спектра – 0–10 кэВ, время накопления - 60-180 сек. Калибровочные стандарты и рентгеновские линии – О-Ка (кварц), С-Ка (графит), Si-Ка (кварц), Са-Ка (волластонит), Al-Ka (Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Mg-Ka (MgO), Ti-Ka (металл Ti), Mn-Ка (металл Mn), Fe-Ка (металл Fe), Co-Ka (металл Co), Ni-Ka (металл Ni), Cu-Ka (металл Cu), Na-Ка (альбит), К-Ка (ортоклаз), S-Ka (FeS<sub>2</sub>), Dy-La (DyPO<sub>4</sub>).

Для выявления и определения собственных минеральных фаз углерода применялся спектрометр комбинационного рассеяния Nicolet Almega XR (Thermo Ficher Scientific, CША) с зеленым лазером (532 нм, Nd:YAG). Фокусировка возбуждающего лазерного луча на образце и сбор сигнала комбинационного рассеяния света с области диаметром 2 мкм обеспечивались конфокальным микроскопом с объективом 50<sup>×</sup>. Анализировались полученные при времени экспозиции 30–60 секунд спектры комбинационного рассеяния света с разрешением 2 см<sup>-1</sup>, отснятые в диапазоне 1000–2000 см<sup>-1</sup>.

Изготавливались препараты двух типов. Одни из них – закрепленные на двустороннем токопроводящем скотче ЭМО, природные свойства которых, как выяснилось, позволяют обойтись без нанесения электропроводящего покрытия. Другие – напыленные бериллием аншлифы минеральных образований, приклеенных эпоксидной смолой к стеклянной подложке.

## Результаты и обсуждение

Парагнейсы чупинской свиты – продукты полиэтапного архей-протерозойского (2,9-1,75 млрд лет назад) аллохимического стрессметаморфизма относительно однородных по составу граувакк протолита [Ручьев, 2000]. Формирование разновидностей гнейсов происходило в разновозрастных дискретных зонах сдвиговой деформации горных пород, инициировавшей процессы метаморфизма и контролировавшей их локализацию. Эта особенность дает возможность изучения всех продуктов последовательных преобразований. Классификация метаморфических разновидностей гнейсов выполнена в соответствии фундаментальными физико-химическими С представлениями о парагенезисе минералов и минеральной фации [Жариков, 1976], а на схеме последовательности их формирования (рис. 1), согласно рекомендации [Коржинский, 1973, с. 117], показаны естественные минеральные фации – совокупности горных пород, которые могут быть идентифицированы и выделены при геологическом картировании.

В процессе подготовки объектов исследования выяснилось, что разнообразные ЭМО часто присутствуют в образцах гнейсов второй, третьей и четвертой минеральных фаций. В гнейсе-3 «сферулы» встречаются относительно редко и, возможно, имеют реликтовый характер (унаследованы от гнейса-2). В гнейсе-1, древнейшей метаморфической разновидности парапород чупинской толщи и наименее измененном веществе их протолита [Ручьев, 2000 и др.], при целенаправленных поисках «сферулы» не найдены. Следовательно, наличие ЭМО в гнейсах нельзя связывать с осадконакоплением, рассматривая эти объекты как законсервированные в протолите гнейса-1 космические и (или) земные вулканогенные эксплозивные образования или как продукт разрушения магматических пород из источников кластического материала.

Исследовались охарактеризованные далее разновидности ЭМО из наиболее важных метаморфических разновидностей гнейсов (гнейс-2 – образец Сл-3/142,8; гнейс-4<sub>2</sub> – образец Сл-3/91; гнейс-4<sub>3</sub> – образец Сл-20/82).

«Стружки» – металлические на вид образования, чрезвычайно похожие на одноименные отходы металлообработки (рис. 2). Аналогичные объекты обнаружены в горных породах вулканических аппаратов трапповой провинции северо-запада Сибирской платформы [Горяинов, 1976], в глинах переходного слоя



*Рис. 1.* Схема развития естественных минеральных фаций и минеральных парагенезисов гнейсов чупинской свиты.

Доминирующие разновидности гнейсов выделены жирным шрифтом; минеральные парагенезисы: гнейс-1 –  $Grt^{26\pm10}_{72\pm10}$  +  $Bt_{37\pm4}$  + Pl +  $Qtz \pm Gr$  + pyдный; гнейс-2 – Ky +  $Grt^{30\pm9}_{70\pm4}$  +  $Bt_{38\pm4} \pm Kfs$  (Or) + Pl +  $Qtz \pm Kln \pm III \pm Gr$  + pyдный; гнейс-3<sub>2</sub> – Ky +  $Grt^{23\pm4}_{75\pm4}$  +  $Bt_{39\pm4}$  + Pl +  $Qtz \pm Kln \pm III \pm Gr$  + pyдный; гнейс-сы-4<sub>1</sub>, -4<sub>2</sub>, -4/3<sub>1</sub>, -4/3<sub>2</sub> –  $\pm Ky \pm Grt^{18\pm4}_{80\pm5} \pm Kfs$  + Ms +  $Bt_{46}$  + Pl +  $Qtz \pm Gr$  + pyдный. Символы минералов: Bt – биотит, Grt – гранат, Qtz – кварц, Ky – кианит, Kfs – калиевый полевой шпат, Or – ортоклаз, Pl – плагиоклаз, Ms – мусковит, Kln – кандиты; III – «иллиты»; Gr – графит; индексы после символов: подстрочные – средний коэффициент общей железистости и его стандартное отклонение, над-строчные – средняя доля пиропового минала в гранате и ее стандартное отклонение

*Fig. 1.* Scheme showing the evolution of the natural mineral facies and mineral parageneses of Chupa gneisses.

Dominant gneiss varieties are shown in bold type; mineral parageneses: gneiss- $1 - Grt^{26\pm10}_{72\pm10} + Bt_{37\pm4} + Pl + Qtz \pm Gr + ore-bearing;$  gneiss- $2 - Ky + Grt^{30\pm9}_{70\pm4} + Bt_{38\pm4} \pm Kfs (Or) + Pl + Qtz \pm Kln \pm III \pm Gr + ore-bearing;$  gneiss- $3_2 - Ky + Grt^{32\pm4} + Bt_{39\pm4} + Pl + Qtz \pm Kln \pm III \pm Gr + ore-bearing;$  gneisses- $4_1, -4_2, -4/3_1, -4/3_2 - \pm Ky \pm Grt^{18\pm4}_{80\pm5} \pm Kfs + Ms + Bt_{46} + Pl + Qtz \pm Gr + ore-bearing.$  Mineral symbols: Bt – biotite, Grt – garnet, Qtz – quartz, Ky – kyanite, Kfs – K-feldspar, Or – orthoclase, Pl – plagioclase, Ms – muscovite, Kln – candites; III – «illites»; Gr – graphites; indices after symbols: sublinear – average total iron concentration coefficient and its standard deviation, superlinear – average fraction of pyrope minal in garnet and its standard deviation

на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Восточные Альпы) [Грачев и др., 2008, рис. 8, номера: 1, 2а, 2б, 13] и в других геологических обстановках. Ярко выраженная морфологическая особенность этих лентообразных образований – различие рельефа противоположных сторон (рис. 2, a, b, c): «...на уплощенной стороне рифленость ориентирована вдоль вытянутости частички и напоминает следы волочения, на противоположной стороне она ориентирована поперек. В этом случае рифленость похожа на миниатюрные наплывы вещества ... или представлена перпендикулярными к поверхности «стружки» лепестковидными пластинками» [Горяинов, 1976, с. 1737]. Процитированное описание соответствует особенностям «стружек» из чупинских гнейсов, следует лишь уточнить, что «наплывы» или «лепестковидные пластинки», судя по некоторым сечениям, ориентированы под острым углом к плоскости ленты.

«Сферулы» – разновидности ЭМО, форма которых близка к шарообразной. Термин используется в собирательном смысле, так как далеко не все наблюдавшиеся объекты имеют идеальную сферическую форму. Некоторые из них – полусферы, а также большие или меньшие по объему части минеральных сфероидов, ограниченные субплоскостной поверхностью – следом субстрата, на котором объект формировался. Встречаются сростки минералов субстрата и ЭМО (рис. 3, а). Нередко «сферулы» нарастают на «стружки» или образуются на их окончаниях (рис. 2, d, e, f).

«Сферулы» из гнейсов имеют различные размеры, но для исследований выбирались наиболее крупные, о величине которых позволяют судить масштабные линейки. Такие «сферулы» могут быть полыми с полигональным строением очень тонких стенок (рис. 3, a, b, c), полыми с различной толщиной губчатых или массивных стенок, сплошными губчатыми (рис. 3, d, e) или массивными образованиями (рис. 3, f). Массивные «сферулы» иногда имеют «колосовидную» внутреннюю структуру, характерную для метеоритных хондр. Во многих «сферулах» есть ядро, похожее на металлическое, реже - несколько мелких ядер (рис. 3, g, h). Типичная особенность таких «сферул» – наличие около ядра полости (место газового пузыря?) (рис. 3, g, h).





*Рис. 2.* «Стружки» из образцов метаморфических разновидностей гнейсов чупинской свиты: а – из образца Сл-3/142,8 гнейса-2; b-f – из образца Сл-3/91 гнейса-4<sub>2</sub>: b, с – отчетливо видны различия рельефа поверхности противоположных сторон «стружки»; d-f – различные варианты нарастания «сферул» на «стружки». Здесь и на рис. 3, 4, 6 – изображение в обратно отраженных электронах

*Fig. 2.* «Chips» from the metamorphic varieties of Chupa gneisses:

a – from sample Cn-3/142,8 of gneiss-2; b–f – from sample Cn-3/91 of gneiss-4<sub>2</sub>: b, c – differences in the surface relief of the opposite sides of a «chip» are well-defined; d–f – various options of the overgrowing of «spherules» by «chips». Here and in Figs. 3, 4, and 6 – BSE image

Вещество ядер – не ковкое, оно разрушается в порошок при раздавливании между двух стекол, царапая их. В некоторых «сферулах» вместе с субизометричным ядром (ядрами) присутствуют «стружки», нередко спирально скрученные или сильно деформированные (рис. 3, i). Нарастание на «стружки» и наличие последних внутри «сферул» – признаки более позднего формирования «сферул».

«Трубки» – разновидности ЭМО, сложенные такими же вещественными образованиями, как и «сферулы», но имеющие четко выраженное удлинение и преобладающие субцилиндрические или субконические формы (рис. 4). В срезах «трубок» нередко виден внутренний полый канал (рис. 4, b–d, f). В утолщениях его стенок могут находиться изометричные ядра (рис. 4, а), но более характерны инкапсулированные «стружки» (рис. 4, b, d–f).

В «сферулах» и «трубках» в виде включений присутствуют мелкие остроугольные облом-

ки породообразующих и акцессорных минералов вмещающих гнейсов, что указывает на дезинтеграцию горных пород, предшествующую или синхронную образованию ЭМО. Об интенсивной деформации, приводившей к потере сплошности и дилатансии гнейсов, также свидетельствуют бластокатакластические структуры, типичные для некоторых участков свекофеннских диафторитов четвертой минеральной фации.

Химический состав ЭМО и их минеральных фаз сначала определялся в препаратах, не требовавших нанесения электропроводящего покрытия. Это позволило сразу же выявить важную особенность ЭМО – повышенное содержание углерода во всех слагающих их минеральных фазах.

Валовый химический состав «неметаллического» вещества «сферул» и «трубок» определялся площадным анализом их внешней поверхности, сколов и срезов в аншлифах.



#### Рис. 3. «Сферулы» из разновидностей гнейсов чупинской свиты:

а – тонкостенная полая «сферула» на биотитовом субстрате, b – ажурная полая «сферула» с минимальной толщиной стенок; с – увеличенный участок полигональной поверхности «сферулы», показанной на фрагменте b, видна структура распада твердого раствора; d, e – полые «сферулы» с различной толщиной массивных или губчатых стенок; f – массивная «сферула» с включением обломков породообразующих минералов; g – массивная «сферула» с похожим на металлическое ядром и большой полостью; h – «сферула» с двумя ядрами и большой полостью; i – «стружки» внутри массивной «сферулы»

#### Fig. 3. «Spherules» from Chupa gneiss varieties:

a – thin-walled hollow «spherule» on biotite substrate; b – ornamental hollow «spherule» with minimum wall thickness; c – close-up of a polygonal «spherule» surface site shown in b, solid solution decomposition structure is visible; d, e – hollow «spherules» with variable massive or spongy wall thickness; f – massive «spherule» with rock-forming mineral fragment inclusions; g – massive «spherule» with a metal-like core and a large cavity; h – «spherule» with two cores and a large cavity; i – «chips» within a massive «spherule»

Сведения о среднем содержании элементов, полученные при статистической обработке фактических данных анализа в аншлифах (табл. 1), показывают, что главные из них – железо, кислород, кремний, алюминий и углерод. Содержание остальных элементов не превышает одного процента, и они могут считаться примесями. Ярко выраженных различий в химических составах разновозрастных сферул нет, но намечаются некоторые слабые тенден-





Рис. 4. «Трубки» из разновидностей гнейсов чупинской свиты:

а – «трубка», содержащая несколько мелких ядер и «стружку»; b, e, f – примеры обрастания «стружек» «трубками»; b, c, d, f – «трубки» с полым внутренним каналом

Fig. 4. «Pipes» from Chupa gneiss varieties:

a - «pipe» containing several small cores and «chips»; b, e, f - examples of the overgrowing of «chips» with «pipes»; b, c, d, f - «pipes» with a hollow internal channel

|                    | Гнейс-2<br>Gneiss- | , образеі<br>2, sample              | ц Сл-3/14<br>е Сл-3/14 | 42,8 Гнейс-42, образец Сл-3/91 Гнейс-43, образец Сл-20/82   42,8 Gneiss-42, sample Сл-3/91 Gneiss-43, sample Сл-20/82 |          |                  |                  |                                      |          | ′82<br>82        |                  |      |
|--------------------|--------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------------|------------------|--------------------------------------|----------|------------------|------------------|------|
| Элемент<br>Element | X (n=8)            | X <sub>max</sub>                    | X <sub>min</sub>       | s                                                                                                                     | X (n=28) | X <sub>max</sub> | X <sub>min</sub> | s                                    | X (n=16) | X <sub>max</sub> | X <sub>min</sub> | s    |
|                    | Сод                | одержание, мас. %<br>Content, wt. % |                        | Содержание, мас. %<br>Content, wt. %                                                                                  |          |                  |                  | Содержание, мас. %<br>Content, wt. % |          |                  |                  |      |
| С                  | 2,74               | 3,54                                | 1,17                   | 0,77                                                                                                                  | 4,60     | 9,06             | 1,37             | 2,03                                 | 2,93     | 7                | 1                | 1,44 |
| 0                  | 29,34              | 30,43                               | 27                     | 1,12                                                                                                                  | 29,51    | 32,84            | 25,85            | 1,60                                 | 28,12    | 32,1             | 24,31            | 2,17 |
| Na                 | 0,06               | 0,46                                | 0                      | 0,16                                                                                                                  | 0,10     | 0,49             | 0                | 0,19                                 | 0,09     | 0,48             | 0                | 0,18 |
| Mg                 | 0,68               | 1,02                                | 0,35                   | 0,22                                                                                                                  | 0,06     | 0,61             | 0                | 0,16                                 | 0,17     | 0,5              | 0                | 0,21 |
| Al                 | 1,91               | 2,32                                | 1,31                   | 0,31                                                                                                                  | 1,17     | 2,12             | 0,35             | 0,44                                 | 1,38     | 2,22             | 1,08             | 0,30 |
| Si                 | 4,51               | 5,23                                | 3,11                   | 0,67                                                                                                                  | 4,87     | 7,42             | 2,48             | 1,49                                 | 4,93     | 10,24            | 3,48             | 1,70 |
| S                  | 0                  | 0                                   | 0                      | 0                                                                                                                     | 0,01     | 0,21             | 0                | 0,05                                 | 0        | 0                | 0                | 0    |
| К                  | 0,52               | 0,78                                | 0,31                   | 0,14                                                                                                                  | 0,33     | 0,69             | 0                | 0,22                                 | 0,44     | 0,65             | 0,23             | 0,16 |
| Ti                 | 0,03               | 0,23                                | 0                      | 0,08                                                                                                                  | 0        | 0                | 0                | 0                                    | 0        | 0                | 0                | 0    |
| Ca                 | 0                  | 0                                   | 0                      | 0                                                                                                                     | 0,12     | 0,79             | 0                | 0,19                                 | 0,05     | 0,32             | 0                | 0,11 |
| Mn                 | 0,62               | 0,91                                | 0,46                   | 0,16                                                                                                                  | 0,52     | 0,8              | 0                | 0,17                                 | 0,62     | 1,04             | 0,31             | 0,25 |
| Fe                 | 59,61              | 64,81                               | 57,03                  | 2,47                                                                                                                  | 58,48    | 65,59            | 49,31            | 4,70                                 | 61,26    | 66,23            | 50,93            | 4,55 |
| Dy                 | 0                  | 0                                   | 0                      | 0                                                                                                                     | 0,23     | 1,82             | 0                | 0,58                                 | 0        | 0                | 0                | 0    |

| Таблица 1. Нормализованный химический состав «неметаллического» вещества ЭМС    |
|---------------------------------------------------------------------------------|
| Table 1. Normalized chemical composition of the «non-metallic» substance of EMP |

*Примечание.* Здесь и в табл. 2, 3: Х – среднее арифметическое по нормализованным частным составам, при его расчете «следовые» содержания примесных элементов обнулялись; Х<sub>тах</sub> – максимальное, Х<sub>тіп</sub> – минимальное содержание; s – стандартное отклонение; n – число анализов; 0 – значимое содержание не установлено.

Note. Here and in Tables 2 and 3: X is an arithmetic mean for normalized individual compositions. To calculate it, «trace» impurity element concentrations were nulled;  $X_{max}$  – maximum concentration,  $X_{min}$  – minimum concentration; s – standard deviation; n – number of analyses; 0 – significant concentration not found.

ции. Так, в «сферулах» из раннепротерозойских (свекофеннских) диафторитов, гнейсов-4<sub>2</sub> и -4<sub>3</sub>, по сравнению со «сферулами» из архейских гнейсов-2 возрастает среднее содержание углерода и кремния. Только в архейских сферулах присутствует титан, но в отличие от протерозойских нет кальция и диспрозия.

«Неметаллическое» вещество «сферул» и «трубок», судя по его структуре, – двухфазный продукт распада твердого раствора. Точечным способом на естественных поверхностях «сферул», их сколах и в аншлифах определены химические составы скелетных кристаллов более плотной минеральной фазы («светлой» на изображениях в обратно отраженных электронах) (табл. 2) и менее плотного («темного») цементирующего вещества (табл. 3).

Судя по химическим особенностям «светлой» фазы (табл. 2), скелетные кристаллы в архейских и протерозойских образованиях – железоокисные минералы, в различной степени насыщенные углеродом. Их видовая принадлежность может быть намечена лишь приблизительно по следующим причинам: присутствие в минералах значительного и изменчивого количества углерода, структурная позиция которого не определена; полуколичественный характер анализа; вероятность искажения частных составов при попадании в анализируемый объем вещества «темной» фазы (толщина обособлений «светлой» фазы неизвестна).

При допущении, что углерод является компонентом кристаллической структуры «светлой» фазы, ее обособления по индивидуальным и средним по выборкам показателям (Me+C)/O (табл. 2) наиболее близки к нестехиометрическим монооксидам железа. Однако в составах хорошо изученных техногенных соединений этого типа наличие углерода не отмечается, поэтому правомерность допущения сомнительна.

В предположении, что в обособлениях «светлого» вещества углерод присутствует в виде

|                                                                                                       | Гнейс-2<br>Gneiss-                                                                                           | , образе<br>2, sampl                                                                                                          | ц Сл-3/1<br>е Сл-3/1                                                                                    | 42,8<br>42,8                                                                                      | Гнейс-<br>Gneiss                                                                                                | 4 <sub>2</sub> , обра:<br>-4 <sub>2</sub> , sam                                                                                  | зец Сл-3<br>ple Сл-3/                                                                                   | /91<br>/91                                                                                           | Гнейс-<br>Gneiss                                                                                          | 4 <sub>3</sub> , образ<br>-4 <sub>3</sub> , sam                                                                           | ец Сл-20/82<br>de Сл-20/82                                                                             |                                                                                                |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Элемент<br>Flement                                                                                    | X (n=27)                                                                                                     | X <sub>max</sub>                                                                                                              | X <sub>min</sub>                                                                                        | S                                                                                                 | X (n=32)                                                                                                        | X <sub>max</sub>                                                                                                                 | X <sub>min</sub>                                                                                        | S                                                                                                    | X (n=16)                                                                                                  | X <sub>max</sub>                                                                                                          | X <sub>min</sub>                                                                                       | S                                                                                              |  |
| Liomont                                                                                               | Сод                                                                                                          | цержание<br>Content,                                                                                                          | е, мас. %<br>wt. %                                                                                      | )                                                                                                 | Сод                                                                                                             | ержание<br>Content,                                                                                                              | е, мас. %<br>wt. %                                                                                      | )                                                                                                    | Co                                                                                                        | держани<br>Content,                                                                                                       | е, мас. %<br>wt. %                                                                                     | 6                                                                                              |  |
| С                                                                                                     | 4,70                                                                                                         | 10,81                                                                                                                         | 1,67                                                                                                    | 1,85                                                                                              | 5,47                                                                                                            | 9,91                                                                                                                             | 3,23                                                                                                    | 1,43                                                                                                 | 5,60                                                                                                      | 10,17                                                                                                                     | 3,19                                                                                                   | 2,10                                                                                           |  |
| 0                                                                                                     | 26,95                                                                                                        | 30,75                                                                                                                         | 24,71                                                                                                   | 1,26                                                                                              | 26,79                                                                                                           | 29,00                                                                                                                            | 21,38                                                                                                   | 1,61                                                                                                 | 26,11                                                                                                     | 29,81                                                                                                                     | 24,07                                                                                                  | 1,95                                                                                           |  |
| Mg                                                                                                    | 0,51                                                                                                         | 1,11                                                                                                                          | 0                                                                                                       | 0,34                                                                                              | 0,01                                                                                                            | 0,37                                                                                                                             | 0                                                                                                       | 0,07                                                                                                 | 0,16                                                                                                      | 0,67                                                                                                                      | 0                                                                                                      | 0,22                                                                                           |  |
| AI                                                                                                    | 0,62                                                                                                         | 1,70                                                                                                                          | 0,29                                                                                                    | 0,26                                                                                              | 0,28                                                                                                            | 0,79                                                                                                                             | 0                                                                                                       | 0,24                                                                                                 | 0,61                                                                                                      | 2,46                                                                                                                      | 0                                                                                                      | 0,66                                                                                           |  |
| Si                                                                                                    | 0,24                                                                                                         | 1,11                                                                                                                          | 0                                                                                                       | 0,30                                                                                              | 0,26                                                                                                            | 1,84                                                                                                                             | 0                                                                                                       | 0,40                                                                                                 | 0,43                                                                                                      | 1,82                                                                                                                      | 0                                                                                                      | 0,48                                                                                           |  |
| K                                                                                                     | 0,01                                                                                                         | 0,20                                                                                                                          | 0                                                                                                       | 0,04                                                                                              | 0,01                                                                                                            | 0,32                                                                                                                             | 0                                                                                                       | 0,06                                                                                                 | 0,00                                                                                                      | 0                                                                                                                         | 0                                                                                                      | 0,00                                                                                           |  |
| Cr                                                                                                    | 0,14                                                                                                         | 0,38                                                                                                                          | 0                                                                                                       | 0,15                                                                                              | 0,03                                                                                                            | 0,31                                                                                                                             | 0                                                                                                       | 0,09                                                                                                 | 0,07                                                                                                      | 0,38                                                                                                                      | 0                                                                                                      | 0,12                                                                                           |  |
| Mn                                                                                                    | 0,37                                                                                                         | 0,74                                                                                                                          | 0                                                                                                       | 0,24                                                                                              | 0,29                                                                                                            | 0,65                                                                                                                             | 0                                                                                                       | 0,24                                                                                                 | 0,47                                                                                                      | 1,88                                                                                                                      | 0                                                                                                      | 0,40                                                                                           |  |
| Fe                                                                                                    | 66,45                                                                                                        | 71,85                                                                                                                         | 58,62                                                                                                   | 2,71                                                                                              | 66,40                                                                                                           | 70,84                                                                                                                            | 60,61                                                                                                   | 2,80                                                                                                 | 66,57                                                                                                     | 70,14                                                                                                                     | 57,08                                                                                                  | 3,62                                                                                           |  |
| Dy                                                                                                    | 0                                                                                                            | 0                                                                                                                             | 0                                                                                                       | 0                                                                                                 | 0,45                                                                                                            | 2,14                                                                                                                             | 0                                                                                                       | 0,80                                                                                                 | 0                                                                                                         | 0                                                                                                                         | 0                                                                                                      | 0                                                                                              |  |
| -                                                                                                     |                                                                                                              |                                                                                                                               |                                                                                                         |                                                                                                   |                                                                                                                 |                                                                                                                                  |                                                                                                         |                                                                                                      | Содержание, ат. %<br>Content. at. %                                                                       |                                                                                                                           |                                                                                                        |                                                                                                |  |
| Элемент<br>Element                                                                                    | Co                                                                                                           | держани<br>Content,                                                                                                           | ıe, ат. %<br>at. %                                                                                      |                                                                                                   | Co                                                                                                              | держани<br>Content,                                                                                                              | ıe, ат. %<br>at. %                                                                                      |                                                                                                      | Co                                                                                                        | одержан<br>Content                                                                                                        | ие, ат. %<br>, at. %                                                                                   |                                                                                                |  |
| Элемент<br>Element<br>C                                                                               | Co<br>11,61                                                                                                  | держани<br>Content,<br>23,73                                                                                                  | ıe, ат. %<br>at. %<br>4,59                                                                              | 3,95                                                                                              | Co<br>13,53                                                                                                     | держани<br>Content,<br>22,10                                                                                                     | ie, ат. %<br>at. %<br>8,42                                                                              | 3,09                                                                                                 | Co<br>13,78                                                                                               | одержан<br>Content                                                                                                        | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37                                                                           | 4,40                                                                                           |  |
| Элемент<br>Element<br>С<br>О                                                                          | Co<br>11,61<br>50,68                                                                                         | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83                                                                                         | ie, ат. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39                                                                     | 3,95<br>2,08                                                                                      | Co<br>13,53<br>50,03                                                                                            | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52                                                                                            | ie, ат. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04                                                                     | 3,09<br>2,25                                                                                         | Co<br>13,78<br>48,85                                                                                      | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63                                                                                      | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55                                                                  | 4,40<br>2,66                                                                                   |  |
| Элемент<br>Element<br>С<br>О<br>Мg                                                                    | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62                                                                                 | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38                                                                                 | ie, ат. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0                                                                | 3,95<br>2,08<br>0,42                                                                              | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01                                                                                    | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46                                                                                    | ie, ат. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0                                                                | 3,09<br>2,25<br>0,08                                                                                 | Co<br>13,78<br>48,85<br>0,15                                                                              | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63<br>0,57                                                                              | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0                                                             | 4,40<br>2,66<br>0,23                                                                           |  |
| Элемент<br>Element<br>C<br>O<br>Mg<br>Al                                                              | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66                                                                         | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87                                                                         | ie, at. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22                                                        | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30                                                                      | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26                                                                            | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82                                                                            | ie, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0                                                           | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22                                                                         | Co<br>13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62                                                                      | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63<br>0,57<br>2,66                                                                      | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0<br>0                                                        | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67                                                                   |  |
| Элемент<br>Element<br>C<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si                                                        | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26                                                                 | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87<br>1,16                                                                 | ne, ar. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0                                                   | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31                                                              | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27                                                                    | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87                                                                    | ne, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0<br>0                                                      | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42                                                                 | 13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44                                                                    | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69                                                              | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0<br>0<br>0                                                   | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47                                                           |  |
| Элемент<br>Element<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si<br>K                                                        | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26<br>0,01                                                         | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,38<br>1,87<br>1,16<br>0,14                                                 | ne, at. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0<br>0<br>0                                         | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31<br>0,03                                                      | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27<br>0,01                                                            | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87<br>0,24                                                            | ne, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0<br>0<br>0                                                 | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42<br>0,04                                                         | 13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44<br>0                                                               | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69<br>0                                                         | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0                                         | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47<br>0                                                      |  |
| Элемент<br>Element<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si<br>K<br>Cr                                                  | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26<br>0,01<br>0,08                                                 | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87<br>1,16<br>0,14<br>0,22                                                 | ne, at. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0                               | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31<br>0,03<br>0,09                                              | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27<br>0,01<br>0,02                                                    | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87<br>0,24<br>0,17                                                    | ne, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0                                  | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42<br>0,04<br>0,05                                                 | Cc<br>13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44<br>0<br>0,04                                                 | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69<br>0<br>0,23                                                 | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0                                    | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47<br>0<br>0,07                                              |  |
| Элемент<br>Element<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si<br>K<br>Cr<br>Mn                                            | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26<br>0,01<br>0,08<br>0,20                                         | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87<br>1,16<br>0,14<br>0,22<br>0,41                                         | ne, ar. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0                | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31<br>0,03<br>0,09<br>0,14                                      | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27<br>0,01<br>0,02<br>0,16                                            | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87<br>0,24<br>0,17<br>0,37                                            | ne, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0                        | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42<br>0,04<br>0,05<br>0,13                                         | Cc<br>13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44<br>0<br>0,04<br>0,04<br>0,26                                 | одержан<br>Content<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69<br>0<br>0,23<br>1,06                                                  | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0                          | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47<br>0<br>0,07<br>0,22                                      |  |
| Элемент<br>Element<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si<br>K<br>Cr<br>Mn<br>Fe                                      | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26<br>0,01<br>0,08<br>0,20<br>35,89                                | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87<br>1,16<br>0,14<br>0,22<br>0,41<br>42,48                                | ne, ar. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>27,67                      | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31<br>0,03<br>0,09<br>0,14<br>2,93                              | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27<br>0,01<br>0,02<br>0,16<br>35,62                                   | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87<br>0,24<br>0,17<br>0,37<br>40,42                                   | ne, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>29,13                              | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42<br>0,04<br>0,05<br>0,13<br>2,75                                 | Cc<br>13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44<br>0<br>0,04<br>0,04<br>0,26<br>35,87                        | одержан<br>Content<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69<br>0<br>0,23<br>1,06<br>39,78                                         | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>26,62                      | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47<br>0<br>0,07<br>0,22<br>3,67                              |  |
| Элемент<br>Element<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si<br>K<br>Cr<br>Mn<br>Fe<br>Dy                                | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26<br>0,01<br>0,08<br>0,20<br>35,89<br>0                           | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87<br>1,16<br>0,14<br>0,22<br>0,41<br>42,48<br>0                           | ne, ar. %<br>at. %<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0<br>0<br>0<br>0<br>27,67<br>0                              | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31<br>0,03<br>0,09<br>0,14<br>2,93<br>0                         | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27<br>0,01<br>0,02<br>0,16<br>35,62<br>0,08                           | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87<br>0,24<br>0,17<br>0,37<br>40,42<br>0,40                           | ne, ar. %<br>at. %<br>41,04<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>29,13<br>0,00                                   | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42<br>0,04<br>0,05<br>0,13<br>2,75<br>0,15                         | Cc<br>13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44<br>0<br>0,04<br>0,04<br>0,26<br>35,87<br>0                   | одержан<br>Content<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69<br>0<br>0,23<br>1,06<br>39,78<br>0                                    | ие, ат. %<br>, at. %<br>44,55<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>26,62<br>0                              | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47<br>0<br>0,07<br>0,22<br>3,67<br>0                         |  |
| Элемент<br>Element<br>C<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si<br>K<br>Cr<br>Mn<br>Fe<br>Dy<br>Me+C                   | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26<br>0,01<br>0,08<br>0,20<br>35,89<br>0<br>49,32                  | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87<br>1,16<br>0,14<br>0,22<br>0,41<br>42,48<br>0<br>53,61                  | ne, ar. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0<br>0<br>0<br>0<br>27,67<br>0<br>43,16             | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31<br>0,03<br>0,09<br>0,14<br>2,93<br>0<br>2,09                 | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27<br>0,01<br>0,02<br>0,16<br>35,62<br>0,08<br>49,97                  | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87<br>0,24<br>0,17<br>0,37<br>40,42<br>0,40<br>58,97                  | ne, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>29,13<br>0,00<br>47,48                  | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42<br>0,04<br>0,05<br>0,13<br>2,75<br>0,15<br>2,25                 | Cc<br>13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44<br>0<br>0,04<br>0,26<br>35,87<br>0<br>51,15                  | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69<br>0<br>0,23<br>1,06<br>39,78<br>0<br>55,44                  | ие, ат. %<br>, at. %<br>44,55<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>26,62<br>0<br>46,37                     | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47<br>0<br>0,07<br>0,22<br>3,67<br>0<br>2,66                 |  |
| Элемент<br>Element<br>C<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si<br>K<br>Cr<br>Mn<br>Fe<br>Dy<br>Me+C<br>(Me+C)/O       | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26<br>0,01<br>0,08<br>0,20<br>35,89<br>0<br>49,32<br>0,97          | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87<br>1,16<br>0,14<br>0,22<br>0,41<br>42,48<br>0<br>53,61<br>1,16          | ne, ar. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0<br>0<br>0<br>27,67<br>0<br>43,16<br>0,76          | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31<br>0,03<br>0,09<br>0,14<br>2,93<br>0<br>2,09<br>0,08         | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27<br>0,01<br>0,02<br>0,16<br>35,62<br>0,08<br>49,97<br>1,00          | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87<br>0,24<br>0,17<br>0,37<br>40,42<br>0,40<br>58,97<br>1,44          | ne, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>29,13<br>0,00<br>47,48<br>0,90          | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42<br>0,04<br>0,05<br>0,13<br>2,75<br>0,15<br>2,25<br>0,10         | Cc<br>13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44<br>0<br>0,04<br>0,26<br>35,87<br>0<br>51,15<br>1,05          | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69<br>0<br>0,23<br>1,06<br>39,78<br>0<br>55,44<br>1,24          | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>26,62<br>0<br>46,37<br>0,86          | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47<br>0<br>0,07<br>0,22<br>3,67<br>0<br>2,66<br>0,11         |  |
| Элемент<br>Element<br>C<br>O<br>Mg<br>Al<br>Si<br>K<br>Cr<br>Mn<br>Fe<br>Dy<br>Me+C<br>(Me+C)/O<br>Me | Co<br>11,61<br>50,68<br>0,62<br>0,66<br>0,26<br>0,01<br>0,08<br>0,20<br>35,89<br>0<br>49,32<br>0,97<br>45,07 | держани<br>Content,<br>23,73<br>56,83<br>1,38<br>1,87<br>1,16<br>0,14<br>0,22<br>0,41<br>42,48<br>0<br>53,61<br>1,16<br>47,85 | ne, ar. %<br>at. %<br>4,59<br>46,39<br>0<br>0,22<br>0<br>0<br>0<br>27,67<br>0<br>43,16<br>0,76<br>40,48 | 3,95<br>2,08<br>0,42<br>0,30<br>0,31<br>0,03<br>0,09<br>0,14<br>2,93<br>0<br>2,09<br>0,08<br>1,47 | Co<br>13,53<br>50,03<br>0,01<br>0,26<br>0,27<br>0,01<br>0,02<br>0,16<br>35,62<br>0,08<br>49,97<br>1,00<br>44,84 | держани<br>Content,<br>22,10<br>52,52<br>0,46<br>0,82<br>1,87<br>0,24<br>0,17<br>0,37<br>40,42<br>0,40<br>58,97<br>1,44<br>52,61 | ne, ar. %<br>at. %<br>8,42<br>41,04<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>29,13<br>0,00<br>47,48<br>0,90<br>42,21 | 3,09<br>2,25<br>0,08<br>0,22<br>0,42<br>0,04<br>0,05<br>0,13<br>2,75<br>0,15<br>2,25<br>0,10<br>2,11 | Cc<br>13,78<br>48,85<br>0,15<br>0,62<br>0,44<br>0<br>0,04<br>0,26<br>35,87<br>0<br>51,15<br>1,05<br>46,10 | одержан<br>Content<br>22,77<br>53,63<br>0,57<br>2,66<br>1,69<br>0<br>0,23<br>1,06<br>39,78<br>0<br>55,44<br>1,24<br>49,32 | ие, ат. %<br>, at. %<br>8,37<br>44,55<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0<br>26,62<br>0<br>46,37<br>0,86<br>42,03 | 4,40<br>2,66<br>0,23<br>0,67<br>0,47<br>0<br>0,07<br>0,22<br>3,67<br>0<br>2,66<br>0,11<br>2,22 |  |

Таблица 2. Нормализованный химический состав «светлой» минеральной фазы ЭМО Table 2. Normalized chemical composition of the «light» mineral phase of EMP

Примечание. Me = Fe + примесные элементы, расчет показателей Me/O и (Me+C)/O выполнен по содержанию в ат. %. Показатель Me/O определен для каждого частного состава после исключения углерода из результатов анализа. Note. Me = Fe + impurity elements, Me/O and (Me+C)/O indices were calculated from concentrations, at. %. Me/O index was calculated for each individual composition after carbon was removed from analytical results.



самостоятельной минеральной фазы (кластеров?), не выявляемой применявшимися техническими средствами, этот элемент был исключен из результатов частных анализов. Затем рассчитывались отношения Me/O (Me = Fe + элементы-примеси; Ме и О в ат. %), которые сравнивались с аналогичными показателями соединений системы Fe-O: гематита, магнетита и вюстита, являющегося аналогом природного иоцита. В идеальных по составу гематите (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или в записи формулы на один моль атомов –  $Fe_{0,400}O_{0,600}$ ) и магнетите ( $Fe_3O_4$ , или Fe<sub>0,429</sub>O<sub>0,571</sub>) отношения Fe/O - постоянные величины, равные 0,67 и 0,75 соответственно. Вюстит – фаза переменного состава (Fe<sub>1-x</sub>O), варьирующего от Fe<sub>0,500</sub>O<sub>0,500</sub> до Fe<sub>0,454</sub>O<sub>0,546</sub> [Демидов, Маркелов, 2017]. Показатель Fe/O, свойственный обогащенному кислородом вюститу Fe<sub>0,454</sub>O<sub>0,546</sub> и равный 0,83, принят в качестве минимального граничного для выделения минеральных фаз, отвечающих вюститу (иоциту).

Графики сравнения проанализированных и эталонных составов (рис. 5) показывают, что в ЭМО из гнейса-2 (образец Сл-3-142,8) только два частных состава «светлой» минеральной фазы по показателю Fe/O близки к магнетиту и один к гематиту. Фигуративные точки показателей Fe/O остальных составов располагаются выше пунктира, делящего пополам интервал между линиями Fe/O магнетита и граничного состава вюстита, а несколько точек – в поле вюститовых показателей (рис. 5, а). Таким образом, есть основания полагать, что скелетные кристаллы «светлой» фазы «сферул» и «трубок» из гнейса-2 представлены преимущественно аналогом вюстита – иоцитом.

Графики, демонстрирующие химические особенности «светлой» фазы в ЭМО из пород четвертой фации (рис. 5, b, c), тоже свидетельствуют о значимом количестве кристаллов иоцита в ее минеральном составе. Особенно отчетливо это проявлено в «сферулах»

|                    | Гнейс-2<br>Gneiss- | , образе<br>2, sampl | ец Сл-3/1<br>е Сл-3/1 | 42,8<br>42,8 | Гнейс-<br>Gneiss | 4 <sub>2</sub> , обра:<br>5-4 <sub>2</sub> , sam | зец Сл-3<br>ple Сл-3 | 8/91<br>/91 | Гнейс-<br>Gneiss | 4 <sub>3</sub> , образ<br>-4 <sub>3</sub> , samp | ец Сл-20<br>le Сл-20, | /82<br>/82 |
|--------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|--------------|------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-------------|------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|------------|
| Элемент<br>Element | X (n=22)           | X <sub>max</sub>     | X <sub>min</sub>      | S            | X (n=26)         | X <sub>max</sub>                                 | X <sub>min</sub>     | s           | X (n=16)         | X <sub>max</sub>                                 | X <sub>min</sub>      | S          |
|                    | Сод                | цержание<br>Content, | е, мас. %<br>wt. %    | )            | Сод              | цержание<br>Content,                             | е, мас. %<br>wt. %   | ,<br>)      | Сод              | цержаниє<br>Content,                             | е, мас. %<br>wt. %    |            |
| С                  | 8,62               | 17,99                | 3,07                  | 3,48         | 7,12             | 10,7                                             | 2,94                 | 1,90        | 7,62             | 13,94                                            | 2,94                  | 3,65       |
| 0                  | 35,95              | 38,28                | 32,81                 | 1,58         | 35,18            | 38,13                                            | 32,1                 | 1,47        | 33,50            | 36,95                                            | 31,95                 | 1,43       |
| Na                 | 0,40               | 1,30                 | 0                     | 0,51         | 0,22             | 0,84                                             | 0                    | 0,28        | 0,31             | 1,48                                             | 0                     | 0,40       |
| Mg                 | 0,80               | 2,31                 | 0                     | 0,58         | 0,04             | 0,46                                             | 0                    | 0,12        | 0,14             | 0,46                                             | 0                     | 0,17       |
| AI                 | 4,29               | 9,63                 | 0,79                  | 2,02         | 1,75             | 3,06                                             | 0,51                 | 0,82        | 1,56             | 3,97                                             | 0                     | 1,05       |
| Si                 | 10,81              | 12,39                | 6,27                  | 1,43         | 11,80            | 13,03                                            | 10,4                 | 0,65        | 11,81            | 16,09                                            | 9,94                  | 1,44       |
| S                  | 0,28               | 1,44                 | 0                     | 0,40         | 0,06             | 0,38                                             | 0                    | 0,11        | 0,05             | 0,4                                              | 0                     | 0,12       |
| К                  | 0,89               | 2,80                 | 0                     | 0,55         | 0,52             | 1,01                                             | 0                    | 0,30        | 0,44             | 0,99                                             | 0                     | 0,21       |
| Ti                 |                    |                      |                       |              | 0                | 0                                                | 0                    | 0           | 0,01             | 0,2                                              | 0                     | 0,05       |
| Ca                 | 0,47               | 1,03                 | 0                     | 0,32         | 0,11             | 0,43                                             | 0                    | 0,16        | 0,23             | 0,89                                             | 0                     | 0,25       |
| Mn                 | 0,70               | 1,22                 | 0,33                  | 0,23         | 0,69             | 1,04                                             | 0                    | 0,25        | 3,27             | 43,15                                            | 0,31                  | 10,64      |
| Fe                 | 36,78              | 42,38                | 30,20                 | 3,73         | 42,40            | 50,68                                            | 34,3                 | 3,52        | 40,92            | 50,12                                            | 0                     | 11,98      |
| Мо                 |                    |                      |                       |              | 0                | 0                                                | 0                    | 0           | 0,05             | 0,75                                             | 0                     | 0,19       |
| Dy                 |                    |                      |                       |              | 0,11             | 1,69                                             | 0                    | 0,41        | 0                | 0                                                | 0                     | 0          |
| Элемент            | Co                 | держани              | ие, ат. %             |              | Co               | держани                                          | 1е, ат. %            |             | Co               | держани                                          | е, ат. %              |            |
| Element            |                    | Content,             | at. %                 |              |                  | Content,                                         | at. %                |             |                  | Content,                                         | at. %                 |            |
| С                  | 16,51              | 31,46                | 6,58                  | 5,58         | 14,43            | 21                                               | 6,71                 | 3,39        | 15,35            | 25,59                                            | 6,68                  | 6,47       |
| 0                  | 52,68              | 56,70                | 45,66                 | 2,71         | 53,94            | 56,77                                            | 49,51                | 1,78        | 52,00            | 57,1                                             | 45,96                 | 3,17       |
| Na                 | 0,39               | 1,29                 | 0                     | 0,51         | 0,23             | 0,89                                             | 0                    | 0,29        | 0,31             | 1,42                                             | 0                     | 0,40       |
| Mg                 | 0,76               | 2,04                 | 0                     | 0,51         | 0,04             | 0,45                                             | 0                    | 0,12        | 0,15             | 0,47                                             | 0                     | 0,18       |
| AI                 | 3,71               | 8,59                 | 0,73                  | 1,71         | 1,58             | 2,84                                             | 0,45                 | 0,73        | 1,48             | 3,25                                             | 0,27                  | 0,87       |
| Si                 | 9,07               | 10,88                | 4,80                  | 1,48         | 10,32            | 11,88                                            | 9,02                 | 0,76        | 10,45            | 13,29                                            | 8,13                  | 1,37       |
| S                  | 0,22               | 1,14                 | 0                     | 0,31         | 0,05             | 0,25                                             | 0                    | 0,08        | 0,04             | 0,33                                             | 0                     | 0,10       |
| К                  | 0,54               | 1,68                 | 0                     | 0,34         | 0,32             | 0,66                                             | 0                    | 0,18        | 0,28             | 0,63                                             | 0                     | 0,14       |
| Ti                 |                    |                      |                       |              | 0                | 0                                                | 0                    | 0           | 0,01             | 0,11                                             | 0                     | 0,03       |
| Ca                 | 0,27               | 0,59                 | 0                     | 0,18         | 0,06             | 0,26                                             | 0                    | 0,09        | 0,12             | 0,49                                             | 0                     | 0,14       |
| Mn                 | 0,31               | 0,57                 | 0,13                  | 0,11         | 0,31             | 0,44                                             | 0                    | 0,11        | 0,27             | 0,4                                              | 0,13                  | 0,08       |
| Fe                 | 15,53              | 19,27                | 11,20                 | 2,35         | 18,70            | 24,85                                            | 13,86                | 2,28        | 19,54            | 24,52                                            | 13                    | 3,37       |
| Мо                 | 47,32              | 54,35                | 43,29                 | 2,71         | 0                | 0                                                | 0                    | 0           | 0,01             | 0,18                                             | 0                     | 0,05       |
| Dy                 | 0,90               | 1,19                 | 0,76                  | 0,10         | 0,02             | 0,27                                             | 0                    | 0,06        | 0                | 0                                                | 0                     | 0          |

Таблица 3. Нормализованный химический состав «темной» минеральной фазы ЭМО *Table 3*. Normalized chemical composition of the «dark» mineral phase of EMP



Рис. 5. Графики сравнения по показателю Me/O (Me = Fe + элементы-примеси; Me и O в ат. %) проанализированных составов скелетных кристаллов «светлой» фазы и идеальных составов гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и вюстита (FeO):

а – ЭМО из образца Сл-3-142,8 гнейса-2; b – ЭМО из образца Сл-3/91 гнейса-4<sub>2</sub>; с – ЭМО из образца Сл-20/82 гнейса-4<sub>3</sub>; черный кружок – среднее значение

*Fig. 5.* Plots showing comparison in the Me/O index (Me = Fe + impurity elements; Me and O in at. %) of the analyzed compositions of the skeletal crystals of a «light» phase and perfect compositions of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), wuestite (FeO):

a – EMP from sample Cл-3-142.8 of gneiss-2; b – EMP from sample Cл-3/91 of gneiss-4<sub>2</sub>; c – EMP from sample Cл-20/82 of gneiss-4<sub>3</sub>; the black circle is the average value

и «трубках» из образца Сл-20/82 гнейса-4<sub>3</sub> (рис. 5, с). Магнетит в протерозойских образованиях встречается чаще, чем в архейских. По относительному количеству его скелетных кристаллов лидируют ЭМО из образца Сл-3/91 гнейса-4<sub>2</sub> (рис. 5, b).

«Темная» фаза с учетом вариативности содержания химических элементов и их соотношений в частных анализах характеризуется усредненными составами (табл. 3), близкими в разновозрастных ЭМО. По сравнению с архейскими протерозойские образования лишь немного обеднены алюминием и обогащены железом. В минералогическом аспекте «темная» фаза не определена, можно лишь отметить, что при исключении углерода из данных анализов проявляется сходство многих частных, а также усредненных составов с химическим составом фаялита.

Химический состав ядер «сферул» и «трубок» определялся и в препаратах, не требовавших электропроводящего покрытия (рис. 6, a–f), и в аншлифах (рис. 6, g, i). «Стружки», как правило, снаружи покрыты тонкой оксидной пленкой, поэтому анализ их внутренней части выполнялся на разрезах в аншлифах.

В расколотых ЭМО хорошо видны разнозернистая структура ядер и полигональные границы зерен на их поверхности (рис. 6, b, d, f). В некоторых деформированных ядрах начавшие выкрашиваться, но не отвалившиеся зерна имеют близкую к изометричной форму. Химические данные, полученные при изучении расколотых ЭМО, характеризуют индивидуальные особенности зерен, в пределах видимых границ которых выполнялся точечный микрозондовый анализ (рис. 6, b, d, f). В качестве примера таких первичных материалов приводятся результаты анализов (табл. 4) объектов, показанных на рис. 6, a–f.

В аншлифах границы зерен чаще всего не видны. Для получения более полной информации и выявления возможной зональности таких ядер выполнялся анализ по профилям (рис. 6, g). В редких случаях неоднородность вещества ядер проявлена достаточно отчетливо (рис. 6, h, i). Иногда она выражена в виде концентрической зональности (рис. 6, h): внутренняя часть ядра сложена более плотным материалом, периферия - менее плотным, цементирующим обособления такого же вещества, как в центральной части. В других случаях картина морфологически иная, но соотношения фаз такие же: менее плотный (более темный на изображениях) материал играет роль матрицы или связующего (рис. 6, і). Представление о химическом составе минеральных фаз неко-





#### Рис. 6. Примеры проанализированных ядер сферул:

a-g – ЭМО из образца Сл-3/142,8 гнейса-2: а – расколотая сферула с крупным ядром; b – участок анализа (Уа) ее ядра Уа3, видны полигональные границы зерен, номера точек анализа соответствуют номерам спектров (Сп) Уа3Сп1-9 в табл. 4; с – расколотая сферула с крупным ядром; d – участок анализа ее ядра, спектры Уа5Сп1-8 (табл. 4); е – почти полностью обколотое ядро, в его самой выпуклой части сделаны анализы Уа18Сп1-2 (табл. 4); f – второй участок анализа ядра, спектры Уа19Сп1-8 в табл. 4; g – профиль по визуально однородному ядру, спектры Уа63Сп1-23 (табл. 5); h, g – ЭМО из образца Сл-20/82 гнейс-4<sub>3</sub>: h – зональное ядро, спектры Уа5Сп1-16 (табл. 5); i – зональное ядро, спектры Уа14Сп1-9 (табл. 5); изображения в обратно отраженных электронах

#### Fig. 6. Examples of analyzed «spherule» cores:

a-g – EMP from sample Cn-3/142,8 of gneiss-2: a – split-up «spherule» with a big core; b – analyzed site (Ya) of its core Ya3, polygonal grain boundaries are visible, analytical point numbers are consistent with spectrum numbers (Cn) Ya3Cn1-9 in Table 4; c – split-up «spherule» with a big core; d – part of its core analyzed, spectrum Ya5Cn1-8 (Table 4); e – almost completely split-up core, Ya18Cn1-2 were performed in its most convex portion (Table 4); f – other portion of the same core, spectra Ya19Cn1-8 in Table 4; g – profile along a visually isotropic core, spectra Ya63Cn1-23 (Table 5); h, g – EMP from sample Cn-20/82 of gneiss-43: h – zonal core, spectra Ya5Cn1-16 (Table 5); i – zonal core, spectra Ya14Cn1-9 (Table 5)

Таблица 4. Нормализованный химический состав зерен в ядрах расколотых «сферул» из образца Сл-3/142,8 гнейса-2

| Table 4. | Normalized | chemical | composition | of grai | ns in th | e cores | of split | «spherules» | from | sample | Сл-3/1 | 42,8 of |
|----------|------------|----------|-------------|---------|----------|---------|----------|-------------|------|--------|--------|---------|
| gneiss-2 | 2          |          |             |         |          |         |          |             |      |        |        |         |

| Участок анализа (Уа),<br>спектр (Сп) |       | Содержан<br>Conten | ие, мас. %<br>t, wt. % |       |       | Содержа<br>Conten |      |       |       |
|--------------------------------------|-------|--------------------|------------------------|-------|-------|-------------------|------|-------|-------|
| Analysis site (Уа),<br>Spectrum (Сп) | С     | Si                 | Mn                     | Fe    | С     | Si                | Mn   | Fe    | Me/C  |
| УаЗСп1                               | 7,09  | 0,73               | 0,45                   | 91,73 | 26,03 | 1,15              | 0,36 | 72,46 | 2,84  |
| Уа3Сп2                               | 5,51  | -                  | 0,52                   | 93,96 | 21,34 | -                 | 0,44 | 78,21 | 3,69  |
| Уа3Сп3                               | 5,67  | 0,27               | 0,39                   | 93,67 | 21,78 | 0,44              | 0,33 | 77,44 | 3,59  |
| УаЗСп4                               | 5,18  | -                  | 0,62                   | 94,2  | 20,25 | -                 | 0,53 | 79,22 | 3,94  |
| УаЗСп5                               | 6,04  | 0,37               | 0,53                   | 93,06 | 22,95 | 0,59              | 0,44 | 76,02 | 3,36  |
| УаЗСп6                               | 6,24  | 0,52               | 0,68                   | 92,56 | 23,52 | 0,84              | 0,56 | 75,08 | 3,25  |
| УаЗСп7                               | 7,77  | 0,3                | 0,47                   | 91,47 | 28,07 | 0,47              | 0,37 | 71,1  | 2,56  |
| УаЗСп8                               | 4,69  | 0,46               | 0,72                   | 94,14 | 18,55 | 0,77              | 0,62 | 80,06 | 4,39  |
| УаЗСп9                               | 5,02  | -                  | 0,48                   | 94,5  | 19,73 | -                 | 0,41 | 79,85 | 4,07  |
| Уа5Сп1                               | 5,87  | 0,42               | 0,74                   | 92,97 | 22,39 | 0,68              | 0,62 | 76,31 | 3,47  |
| Уа5Сп2                               | 3,33  | 0,32               | 0,62                   | 95,73 | 13,76 | 0,56              | 0,56 | 85,12 | 6,27  |
| Уа5Сп3                               | 5,99  | -                  | 0,54                   | 93,47 | 22,86 | -                 | 0,45 | 76,69 | 3,37  |
| Уа5Сп4                               | 5,47  | 0,31               | 0,69                   | 93,54 | 21,14 | 0,51              | 0,58 | 77,77 | 3,73  |
| Уа5Сп5                               | 3,57  | 0,33               | 0,67                   | 95,43 | 14,64 | 0,58              | 0,6  | 84,17 | 5,83  |
| Уа5Сп6                               | 1,76  | 0,2                | 0,56                   | 97,48 | 7,66  | 0,38              | 0,54 | 91,42 | 12,05 |
| Уа5Сп7                               | 3,55  | 0,34               | 0,77                   | 95,35 | 14,55 | 0,6               | 0,69 | 84,17 | 5,87  |
| Уа5Сп8                               | 3,76  | -                  | -                      | 96,24 | 15,38 | -                 | -    | 84,62 | 5,50  |
| Уа5Сп9                               | 3,55  | -                  | 0,84                   | 95,61 | 14,59 | -                 | 0,76 | 84,65 | 5,85  |
| Уа5Сп10                              | 2,73  | 0,29               | 0,67                   | 96,32 | 11,5  | 0,52              | 0,62 | 87,37 | 7,70  |
| Уа18Сп1                              | 10,35 | -                  | -                      | 89,65 | 34,93 | -                 | -    | 65,07 | 1,86  |
| Уа18Сп2                              | 11,15 | 0,35               | -                      | 88,49 | 36,77 | 0,5               | -    | 62,73 | 1,72  |
| Уа19Сп1                              | 18,48 | -                  | -                      | 81,52 | 51,31 | -                 | -    | 48,69 | 0,95  |
| Уа19Сп2                              | 12,15 | -                  | -                      | 87,85 | 39,15 | -                 | -    | 60,85 | 1,55  |
| Уа19Сп3                              | 11,78 | -                  | -                      | 88,22 | 38,31 | -                 | -    | 61,69 | 1,61  |
| Уа19Сп4                              | 32,94 | -                  | -                      | 67,06 | 69,55 | -                 | -    | 30,45 | 0,44  |
| Уа19Сп5                              | 18,96 | 0,32               | 0,61                   | 80,1  | 52    | 0,38              | 0,37 | 47,25 | 0,92  |
| Уа19Сп6                              | 20,75 | 0,29               | -                      | 78,97 | 54,81 | 0,33              | -    | 44,87 | 0,82  |
| Уа19Сп7                              | 15,99 | -                  | -                      | 84,01 | 46,96 | -                 | -    | 53,04 | 1,13  |
| Уа19Сп8                              | 9,84  | -                  | -                      | 90,16 | 33,67 | -                 | -    | 66,33 | 1,97  |

Примечание. Параметры программной обработки: все элементы (нормализовано), коррекция рентгеновского спектра может быть вычислена приблизительно, так как образец не отполирован. Здесь и в табл. 5: расчет показателя Me/C выполнен по содержанию в атомных процентах, Me = Fe + элементы-примеси. Прочерк – элемент не обнаружен.

*Note*. Software processing parameters: all elements (normalized), correction of an X-ray spectrum can be calculated approximately, because the sample was not polished. Here and in Table 5: the Me/C index was calculated from concentrations, at. %, Me = Fe + impurity elements. Dashed line – element was not found.

торых ядер и его изменчивости (рис. 6, g, h, i) дают результаты анализов (табл. 5), являющихся примером первичных данных, полученных при изучении аншлифов.

Совокупность первичных фактических данных, включающая и вышеприведенные (табл. 4, 5), показывает, что минеральные фазы «стружек», ядер «сферул» и «трубок» химически наиболее близки к карбидам железа. Углерод присутствует во всех 390 анализах вещества ядер, его количество обычно значительно больше выявленного минимального содержания, ат. %: в архейских – 7,66, в протерозойских – 15,19 (гнейс-4<sub>3</sub>) и 17,25 (гнейс-4<sub>2</sub>).

Обнаружение в ядрах ЭМО карбидов железа не является первой их находкой в подобных объектах. Ранее наличие карбидов установлено в ядрах силикатно-металлических «глобул» игнимбритов [Щека, Гребенников, 2009]. Вообще же, присутствие карбидов во многих гетерогенных геологических образованиях на территории Карелии отмечалось неоднократно. Когенит обнаружен еще в сороковых годах прошлого века, позднее – муассонит, ярлонгит [Куликова и др., 2011, 2012], карбиды ванадия V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> и V<sub>2</sub>C [Kovalevski, Moshnikov, 2022].

Минеральные фазы, обособленные в зернах, слагающих ядра «сферул» и «трубок», различаются по химическому составу (табл. 4, 5), иначе говоря, принадлежат нескольким видам карбидов. Большое количество выполненных анализов позволяет, используя показатель Me/C в качестве критерия сходства-раз-



Таблица 5. Нормализованный химический состав компонентов ядер «сферул» в аншлифах с бериллиевым токопроводящим покрытием

*Table 5.* Normalized chemical composition of the components of the cores of «spherules» in polished sections with beryllium conductive coating

| Участок анализа, | Содержание, мас. %<br>Content, wt. %<br>Content, at. % |      |      |       |         |          |           | Me/C      |                      |       |      |      |      |
|------------------|--------------------------------------------------------|------|------|-------|---------|----------|-----------|-----------|----------------------|-------|------|------|------|
| спектр           | С                                                      | Si   | Mn   | Fe    | Ni      | Cu       | С         | Si        | Mn                   | Fe    | Ni   | Cu   | · ·  |
| Analysis site,   |                                                        |      |      |       | ЭМО и   | з образ  | ца Сл-3/  | 142,8 гн  | ейса-2               | •     |      |      |      |
| spectrum         |                                                        |      |      |       | EMP fr  | om sam   | оle Сл-20 | )/82 of g | neiss-2              |       |      |      |      |
| Уа63Сп1          | 6.43                                                   | _    | 0.72 | 92.85 | _       |          | 24.23     | , ,       | 0.59                 | 75.18 | _    | _    | 3.13 |
| Уа63Сп2          | 6.76                                                   | _    | _    | 93.24 | _       | _        | 25.22     |           | -,                   | 74.78 | _    | _    | 2.97 |
| Уа63Сп3          | 5.78                                                   | _    | _    | 94.22 | _       | _        | 22.19     |           |                      | 77.81 | _    | _    | 3.51 |
| Уа63Сп4          | 6.31                                                   | _    | _    | 93.08 | 0.62    | _        | 23.84     |           |                      | 75.68 | 0.48 | _    | 3.19 |
| Уа63Сп5          | 5.75                                                   | 0.31 | 0.58 | 93.36 | _       | _        | 22.05     | 0.52      | 0.48                 | 76.95 | _    | _    | 3.54 |
| Уа63Сп6          | 6.02                                                   | _    | _    | 93,47 | 0,51    | _        | 22,94     | -,-       | -, -                 | 76,66 | 0,4  | _    | 3,36 |
| Уа63Сп7          | 5,29                                                   | 0,43 | 0.76 | 93,52 | _       | _        | 20,55     | 0,72      | 0.64                 | 78,09 | _    | _    | 3,87 |
| Уа63Сп8          | 6,77                                                   | _    | 0,56 | 92,68 | _       | -        | 25,23     | ,         | 0,45                 | 74,31 | _    | _    | 2,96 |
| Уа63Сп9          | 5.53                                                   | 0.38 | 0.83 | 93.27 | _       | _        | 21.31     | 0.62      | 0.7                  | 77.36 | _    | _    | 3.69 |
| Уа63Сп10         | 6,21                                                   | _    | _    | 93,79 | _       | _        | 23,55     | _         | - ,                  | 76,45 | _    | _    | 3,25 |
| Уа63Сп11         | 5.42                                                   | _    | 0.66 | 93.93 | _       | _        | 21.02     | _         | 0.56                 | 78.42 | _    | _    | 3.76 |
| Уа63Сп12         | 4,80                                                   | _    | 0.81 | 94,39 | _       | _        | 18,98     | _         | 0,7                  | 80,32 | _    | _    | 4,27 |
| Уа63Сп13         | 5,64                                                   | _    | _    | 94,36 | _       | _        | 21,76     | -         |                      | 78,24 | _    | _    | 3,60 |
| Уа63Сп14         | 5,18                                                   | _    | 0,94 | 93,87 | _       | _        | 20,27     | _         | 0.8                  | 78,93 | _    | _    | 3,93 |
| Уа63Сп15         | 4,23                                                   | _    | _    | 95,77 | _       | _        | 17,05     | _         |                      | 82,95 | _    | _    | 4,87 |
| Уа63Сп16         | 4,13                                                   | _    | _    | 95,87 | _       | _        | 16,69     | _         |                      | 83,31 | _    | _    | 4,99 |
| Уа63Сп17         | 5,32                                                   | _    | -    | 94,68 | _       | _        | 20,72     | _         |                      | 79,28 | _    | _    | 3,83 |
| Уа63Сп18         | 4,22                                                   | _    | _    | 95,78 | _       | _        | 16,99     | _         |                      | 83,01 | _    | _    | 4,89 |
| Уа63Сп19         | 4,83                                                   | _    | _    | 95,17 | _       | _        | 19,09     | _         |                      | 80,91 | _    | _    | 4,24 |
| Уа63Сп20         | 4,18                                                   | _    | 0.68 | 95,14 | _       | _        | 16,87     | _         | 0.6                  | 82,53 | _    | _    | 4,93 |
| Уа63Сп21         | 5,02                                                   | -    | _    | 94,98 | -       | -        | 19,72     | _         |                      | 80,28 | -    | -    | 4,07 |
| Уа63Сп22         | 4,48                                                   | _    | _    | 95,52 | _       | _        | 17,9      | _         |                      | 82,1  | _    | _    | 4,59 |
| Уа63Сп23         | 4,29                                                   | -    | 0,79 | 94,92 | -       | -        | 17,23     | _         | 0,69                 | 82,08 | -    | -    | 4,80 |
|                  |                                                        |      |      |       | ЭМО     | 13 образ | вца Сл-20 | )/82 гне  | йса-4                |       |      |      |      |
|                  |                                                        |      |      |       | EMP fro | om samp  | le Сл-20  | /82 of gi | neiss-4 <sub>3</sub> |       |      |      |      |
| Уа5Сп1           | 11.05                                                  | -    | _    | 88,95 | _       | -        | 36,61     | _         | _                    | 63.39 | -    | -    | 1,73 |
| Уа5Сп2           | 12,08                                                  | -    | -    | 87,92 | -       | -        | 38,99     | _         | -                    | 61,01 | -    | -    | 1,56 |
| Уа5Сп3           | 12,19                                                  | 0,24 | -    | 87,58 | -       | -        | 39,15     | 0,33      | -                    | 60,52 | -    | -    | 1,55 |
| Уа5Сп4           | 6.82                                                   | _    | -    | 92,73 | 0,46    | -        | 25.39     | _         | _                    | 74,26 | 0.35 |      | 2,94 |
| Уа5Сп5           | 6,61                                                   | -    | -    | 92,4  | 0,44    | 0,55     | 24,78     | _         | -                    | 74,5  | 0,33 | 0,39 | 3,04 |
| Уа5Сп7           | 6,69                                                   | -    | -    | 93,31 | _       | _        | 25,01     | _         | -                    | 74,99 | _    | _    | 3,00 |
| Уа5Сп8           | 7,70                                                   | -    | -    | 91,71 | 0,59    | -        | 27,96     | _         | -                    | 71,60 | 0,44 | -    | 2,58 |
| Уа5Сп11          | 6,73                                                   | -    | 0,62 | 92,65 | _       | -        | 25,13     | _         | 0,5                  | 74,36 | _    | -    | 2,98 |
| Уа5Сп12          | 6,39                                                   | 0,32 | 0,61 | 92,67 | -       | -        | 24,04     | 0,52      | 0,5                  | 74,94 | -    | -    | 3,16 |
| Уа5Сп13          | 6,32                                                   | 0,27 | 0,83 | 92,58 | -       | -        | 23,84     | 0,43      | 0,68                 | 75,05 | -    | -    | 3,19 |
| Уа5Сп14          | 6,66                                                   | _    | _    | 93,34 | -       | -        | 24,9      | _         | -                    | 75,1  | -    | -    | 3,02 |
| Уа5Сп15          | 6,48                                                   | _    | -    | 93,52 | _       | _        | 24,37     | _         | _                    | 75.63 | _    | _    | 3,10 |
| Уа5Сп16          | 10,75                                                  | -    | -    | 89,25 | -       | -        | 35,9      | _         | -                    | 64,1  | -    | -    | 1,79 |
| Уа14Сп1          | 12,06                                                  | _    | _    | 87,94 | _       | _        | 38,94     | _         | _                    | 61.06 | _    | _    | 1,57 |
| Уа14Сп2          | 7,38                                                   | 0.28 | 0.81 | 91,53 | _       | -        | 26,98     | 0,43      | 0.65                 | 71,95 | _    | _    | 2,71 |
| Уа14Сп3          | 8,28                                                   | 0,29 | 0,51 | 90.91 | -       | _        | 29.5      | 0,45      | 0.4                  | 69.65 | -    | -    | 2,39 |
| Уа14Сп6          | 12,78                                                  | 0,25 | _    | 86.49 | -       | 0,47     | 40.48     | 0,34      | <u> </u>             | 58.9  | -    | 0,28 | 1,47 |
| Уа14Сп7          | 9,79                                                   |      | -    | 90,21 | -       |          | 33,55     | _         | -                    | 66,45 | -    | _    | 1,98 |
| Уа14Сп8          | 12,62                                                  | -    | -    | 86.29 | 0,51    | 0,58     | 40.21     | _         | _                    | 59.11 | 0,33 | 0,35 | 1,49 |
| Уа14Сп9          | 7,37                                                   | 0,24 | 0,7  | 91,69 | _       | _        | 26,94     | 0,38      | 0,56                 | 72,12 | _    | _    | 2,71 |

личия, в первом приближении оценить соотношение разновидностей карбидов в ядрах ЭМО из чупинских гнейсов и соответствие их химических особенностей каноническим составам.

На графиках «число случаев / показатель Me/C» (рис. 7) видно, что разновидности карбидов, наиболее часто встречающиеся в гетерохронных ЭМО, имеют одинаковые или очень близкие по значениям абсциссы Ме/С максимумы, то есть могут быть отнесены к одним и тем же видам. Вместе с тем в ЭМО из пород разных минеральных фаций отчетливо проявляется тенденция преимущественного развития различающихся по отношениям Ме/С групп карбидов. Эту особенность хорошо отражают





*Рис. 7.* Графики распределения значений показателей Me/C (Me = Fe + элементы-примеси; Me и C в ат. %) проанализированных составов карбидов и показателей Fe/C, рассчитанных по формулам известных карбидов:

а – карбиды ЭМО из образца Сл-3-142,8 гнейса-2; b – ЭМО из образца Сл-20/82 гнейса-4<sub>3</sub>; с – ЭМО из образца Сл-3/91 гнейса-4<sub>2</sub>; пунктир – линии сглаживания полиномом шестой степени

*Fig. 7.* Plots showing the distribution of Me/C index values (Me = Fe + impurity elements; Me and C in at. %) of analyzed carbide compositions and Fe/C indices calculated using the formulas of known carbides:

a – EMP carbides from sample Cn-3-142.8 of gneiss-2; b – EMP from sample Cn-20/82 of gneiss-4<sub>3</sub>; c – EMP from sample Cn-3/91 of gneiss-4<sub>3</sub>; dashed line – lines of smoothing by a polynomial in the sixth power



тренды полиномиального сглаживания (пунктирные линии на рис. 7).

Видовые составы карбидов железа характеризуются каноническими формулами: FeC, Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>2.2</sub>C, Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>4</sub>C, Fe<sub>16</sub>C<sub>2</sub>, но некоторые карбиды (Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>4</sub>C) при постоянном химическом составе имеют модификации с различным строением кристаллической решетки [Liu et al., 2016] и, как следствие, не вполне одинаковые свойства. Перечень карбидов может быть дополнен разновидностью Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [Sagatov et al., 2020]. Coставы природных карбидов железа, возможно, лишь приблизительно соответствуют вышеприведенным формулам. Так, например, для карбидов из включений в алмазах установлены следующие вариации показателя Fe/C, рассчитанного по содержаниям компонентов в атомных процентах: для чалипита (Fe<sub>2</sub>C, Fe/C=2) -1,65-2,32, для когенита (Fe<sub>3</sub>C, Fe/C=3) - 3,02-3,39, для предполагаемого хаксонита (Fe23C6, Fe/C=3,83) - 3,59-3,98 [Kaminsky, Wirth, 2011]. При изучении метеоритных карбидов железа в разных работах выделялись минеральные фазы, идентифицированные как хаксонит [Farley, 2019, табл. 6], их усредненным составам соответствуют различающиеся показатели (Fe+Ni)/C, равные 3,69 и 4,21.

При сравнении по показателю Me/C карбидов ЭМО с известными разновидностями этих химических соединений наблюдается неожиданная картина: вертикальные линии, отмечающие рассчитанные по химическим формулам значения Fe/C, располагаются преимущест-

венно между пиками распределения составов с различными показателями Ме/С (рис. 7). В выборке, характеризующей карбиды ЭМО из гнейса-2, формульные и фактические показатели точно совпадают только у когенита (рис. 7, а). В выборке показателей Ме/С карбидов из образца Сл-20/82 гнейса-4, (рис. 7, b) четыре максимума распределения совпадают с линиями Fe/C канонических составов: Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, когенита  $Fe_{3}C$ , хаксонита  $Fe_{23}C_{6}$ ,  $Fe_{7}C_{3}$  и (или) ярлонгита Fe<sub>q</sub>C<sub>4</sub> (при округлении значений формульных отношений Fe/C до десятых долей, соответствующих шагу распределения, их линии сливаются). На графике распределения Ме/С карбидов из образца С-3/91 гнейса-4, (рис. 7, с) совпадений не наблюдается.

По ординатам точек пересечения линий формульных показателей Fe/C и графиков распределения Me/C в первом приближении оценены количества проанализированных составов, отвечающих формулам карбидов (табл. 6). По результатам оценки можно заключить, что в ЭМО присутствуют карбиды почти всех канонических составов, их соотношение в разновидностях гнейсов различно, а суммы чисел случаев, в которых эти составы были определены, невелики.

Характер распределения фактических значений Me/C относительно фиксированных Fe/C позволяет предполагать следующее.

1. Присутствие в ЭМО вместе с карбидами канонических составов иных (ранее неизвестных?) карбидов, отчетливый признак доминирования которых – наличие на графиках неидентифицируемых максимумов.

67

| Карбид                                                                   | Fe/C                                         | Минерал<br>Minorol          | Число случаев, %<br>Number of cases, % |          |         |  |  |  |  |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|----------|---------|--|--|--|--|
| Carbide                                                                  |                                              | winera                      | Сл-3/142,8                             | Сл-20/82 | Сл-3/91 |  |  |  |  |
| FeC                                                                      | 1                                            | ?                           | -                                      | 1,19     | -       |  |  |  |  |
| $Fe_{3}C_{2}$                                                            | 1,5                                          | ?                           | -                                      | -        | 2,90    |  |  |  |  |
| Fe <sub>2</sub> C                                                        | 2                                            | Чалипит<br>Chalypite        | 1,79                                   | 1,19     | 1,45    |  |  |  |  |
| Fe <sub>9</sub> C <sub>4</sub><br>и (или) Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub> | 2,3                                          | Ярлонгит<br>Yarlongite<br>? | 1,19                                   | 5,95     | 1,45    |  |  |  |  |
| $Fe_5C_2$                                                                | 2,5                                          | ?                           | 1,19                                   | 5,95     | 0,72    |  |  |  |  |
| Fe₃C                                                                     | 3                                            | Когенит<br>Cohenite         | 5,95                                   | 4,76     | 2,17    |  |  |  |  |
| $Fe_{10}C_3$                                                             | 3,3                                          | ?                           | 4,17                                   | 1,19     | 0,72    |  |  |  |  |
| Fe <sub>23</sub> C <sub>6</sub>                                          | 3,8                                          | Хаксонит<br>Haxonite        | 2,38                                   | 3,57     | 1,45    |  |  |  |  |
| Fe₄C                                                                     | 4                                            | ?                           | 1,79                                   | 0        | 0,72    |  |  |  |  |
| Su                                                                       | Сумма чисел случаев<br>im of the cases numbe | 3<br>Prs                    | 18,48                                  | 23,80    | 11,58   |  |  |  |  |

Таблица 6. Частота встречаемости канонических составов карбидов Table 6. Frequency of occurrence of canonical compositions of carbides

2. В карбидах, обогащенных углеродом по сравнению с каноническими, этот элемент, возможно, присутствует в виде мельчайших включений самостоятельной минеральной фазы, не выявленной в ходе исследований.

Следует отметить, что при изучении нескольких карбидных ядер методом рамановской спектроскопии самостоятельные минеральные фазы углерода не обнаружены, что свидетельствует в пользу первого предположения. Однако ограниченное число исследованных объектов и полученных спектров комбинационного рассеивания не позволяет уверенно отвергать второе предположение.

Отклонения составов карбидов от канонических, вероятно, могли быть обусловлены особенностями среды образования и (или) последующими воздействиями.

Судя по графику, характеризующему ЭМО из гнейса-2 (рис. 7, а), смещенные относительно формульных показателей Fe/C многие максимумы распределения фактических значений показателя Me/C «сдвинуты» в сторону уменьшения содержания углерода в карбидах. Гнейсы-2 формировались при полифазных деформациях и экстремальных, но изменчивых РТ-параметрах [Ручьев, 2010]. Из-за этого карбиды архейских ЭМО и при образовании, и после него могли подвергаться воздействиям, приводившим к уменьшению содержания углерода. Так, например, в выборке по карбидам ЭМО из образца гнейса-2 (табл. 6) составы Ме<sub>7</sub>С<sub>3</sub> или близкие к ним Me<sub>o</sub>C<sub>4</sub> (ярлонгит) встречаются в два раза реже, чем хаксонитовые. Эта особенность распределения может быть объяснена тем, что гексагональные карбиды Ме<sub>2</sub>С<sub>2</sub> при высокотемпературном прогреве в зависимости от его длительности частично или полностью преобразуются в карбид Me23C6 с гранецентрированной кубической решеткой [Крапошин и др., 2017]. При новообразовании карбидных фаз высвобождавшийся углерод мог выноситься из ядер ЭМО.

Условия протерозойского метаморфизма явно благоприятствовали генезису карбидов с повышенным содержанием углерода (рис. 7, b, c). Аллохимические процессы четвертого этапа эндогенеза приводили к обогащению гнейсов углеродистым веществом (УВ). На связь образования УВ с газосодержащими флюидами указывает статистически значимая положительная парная корреляция содержания в породах графита и кристаллизационной воды, а также наличие в графите гнейсов-4, гомогенизирующихся при нагреве полифазных включений с варьирующим соотношением газа, жидкости и твердой фазы [Ручьев и др.,

2007]. Происхождение всех разновидностей природного графита обусловлено пиролизом ювенильного водородно-метанового флюида [Дигонский, Тен, 2006]. Водород присутствует в газово-жидких включениях в породообразующих минералах гнейсов вместе с окисью и двуокисью углерода, радоном, окисью азота, сероводородом и углеводородами: формальдегидом; 2-3 видами аминов; 60 видами алканов и алкенов (от С<sub>1</sub> до С<sub>42</sub>); 10 видами полициклических ароматических соединений, среди которых преобладают нафталин и фенантрен [Богомолов и др., 1996; Бушев, 1998], служащие индикаторами небиогенного происхождения углеводородов [Мартихаева и др., 2001]. Повышенное содержание УВ характерно для включений в минералах пегматитов и обрамляющих пород в ореолах мощностью 50-100 м, прослеживающихся по падению и восстанию пегматитовых тел [Бушев, 1998], то есть в областях активного динамического влияния свекофеннских сдвиговых деформаций, контролировавших процессы диафтореза и пегматитогенеза.

Карбиды Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>C синтезируются при газовом науглероживании железа [Liu et al., 2016]. О том, что при свекофеннском диафторезе реализовывались подобные условия, прямо свидетельствует карбонизация обломков минералов вмещающих гнейсов в виде включений, присутствующих в «сферулах» и «трубках». Примером могут служить науглероженные изначально кварцевые обломки (табл. 7). Исключение углерода из их химических анализов и последующие пересчеты свидетельствуют об утрате стехиометрических соотношений кремния и кислорода.

В отношении формирования состава ЭМО возможны и другие предположения, но уже в рамках высказанных возникают многие вопросы, ответы на которые требуют дополнительных исследований.

Разумеется, материал, полученный при изучении ЭМО всего лишь из трех образцов пород, недостаточен для исчерпывающей характеристики и объяснения особенностей и условий генезиса этих объектов. Для обоснованных суждений о них необходимо расширение фактографической базы.

Ранее отмечалось, что эндогенные «сферулы» и карбиды могут рассматриваться в качестве индикаторов и трассеров глубинных сверхсжатых газовых флюидов, насыщенных микро-, наночастицами и кластерами металлов [Лукин, 2013]. Дальнейшее изучение ЭМО будет способствовать развитию представлений о процессах, происходивших в системе горная порода – газонасыщенный флюид.



| Образец    |       | Содержан<br>Conten | ие, мас. %<br>t, wt. % |      | Содержание, ат. %<br>Content, at. % |       |       |      |  |
|------------|-------|--------------------|------------------------|------|-------------------------------------|-------|-------|------|--|
| Sample     | С     | 0                  | Si                     | Fe   | С                                   | 0     | Si    | Fe   |  |
| Сл-20/82   | 17,68 | 44,72              | 37,6                   | -    | 26,26                               | 49,86 | 23,88 | -    |  |
| Сл-20/82   | 11,48 | 47,05              | 41,47                  | -    | 17,78                               | 54,73 | 27,48 | -    |  |
| Сл-3/142,8 | 11,29 | 48,67              | 39,56                  | 0,48 | 17,41                               | 56,34 | 26,08 | 0,16 |  |
| Сл-3/142,8 | 7,86  | 54,58              | 37,01                  | 0,55 | 12,14                               | 63,25 | 24,43 | 0,18 |  |
| Сл-3/142,8 | 8,83  | 23,61              | 65,77                  | 1,79 | 16,04                               | 32,19 | 51,07 | 0,7  |  |
| Сл-3/142,8 | 4,61  | 53,86              | 41,24                  | 0,29 | 7,35                                | 64,44 | 28,11 | 0,1  |  |
| Сл-3/142,8 | 33,87 | 38,18              | 27,73                  | 0,22 | 45,5                                | 38,51 | 15,93 | 0,06 |  |

Таблица 7. Нормализованные химические составы карбонизированных кварцевых включений Table 7. Normalized chemical compositions of carbonized quartz inclusions

#### Выводы

В архейских и протерозойских метаморфических разновидностях гнейсов чупинской толщи беломорид выявлены экзотические субмикроскопические минеральные образования (ЭМО), с учетом их морфологических особенностей именуемые «сферулами», «трубками» и «стружками».

ЭМО образовались при полиэтапном аллохимическом стресс-метаморфизме вмещающих пород в высокобарических условиях при температурных режимах, свойственных верхам амфиболитовой (в позднем архее) и эпидотамфиболитовой (в раннем протерозое) фаций.

Главная особенность ЭМО – повышенное содержание углерода во всех составляющих их минеральных фазах. Вещество «сферул» и «трубок» – продукт распада твердого раствора, представленный преимущественно скелетными кристаллами углеродсодержащего иоцита (вюстита), заключенными в неидентифицированной цементирующей фазе, состоящей из железа, кислорода, кремния, углерода. Кристаллы магнетита и гематита в этой структуре встречаются относительно редко, особенно в архейских ЭМО.

Похожие на металлические ядра «сферул» и «трубок», а также «стружки» состоят из карбидов железа. Судя по значениям показателя Me/C (Fe/C), в ядрах присутствуют: FeC, Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>C (чалипит); близкие по составу Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и (или)  $Fe_{9}C_{4}$  (ярлонгит),  $Fe_{5}C_{2}$ ,  $Fe_{3}C$  (когенит),  $Fe_{10}C_3$ ,  $Fe_{23}C_6$  (хаксонит),  $Fe_4C$ . В выборках анализов карбидов ЭМО из различных метаморфических разновидностей гнейсов лишь 12-24 % составов соответствуют каноническим. Большая часть составов, дающих отчетливые максимумы на графиках распределения, отвечает неидентифицированным карбидам, или продуктам изменения карбидов канонических составов. Определение их природы требует дополнительных исследований.

Выявлена тенденция предпочтительного образования различных групп карбидов в гетерохронных ЭМО. В позднеархейских объектах преобладают карбиды с пониженным содержанием углерода, в раннепротерозойских – с повышенным.

Результаты изучения обломков породообразующих минералов гнейсов, присутствующих в ЭМО в виде включений, указывают на проявление процессов карбонизации, приводивших к утрате стехиометричности химических составов этих минералов.

Наличие в гнейсах углеродсодержащих ЭМО, графита, водорода и разнообразных углеродистых веществ в газово-жидких включениях породообразующих минералов свидетельствует о значимой, но недостаточно выясненной роли углерода и водорода в качестве газовых компонентов флюидов, способствовавших глубоким преобразованиям пород беломорского комплекса.

Автор благодарит д. г.-м. н. В. В. Ковалевского и д. г.-м. н. Ю. И. Пыстину за ценные советы, способствовавшие улучшению статьи, а также А. Н. Тернового и В. А. Колодея, специалистов ЦКП КарНЦ РАН, за помощь в проведении аналитических работ.

#### Литература

Богомолов О. Н., Бушев А. Г., Кудрин В. С., Соколов С. В., Сидоренко Г. А., Петров Н. Н., Поленов Ю. А., Семенов Е. И. Токсичные органические вещества в рудах твердых полезных ископаемых и их влияние на экологическую обстановку // Геоэкология. 1996. № 3. С. 113–123.

Бушев А. Г. Геоэкологическое картирование мусковитовых месторождений по токсичным органическим веществам // Геоэкологическое картографирование: Тезисы докл. Всерос. науч.-практ. конф. Ч. II. Методы региональных геоэкологических исследований и картографирование. М.: ВСЕГИНГЕО, 1998. С. 161–163. Горяинов И. Н. «Метеорная пыль» в траппах: космическое вещество или продукт вулканизма? // Геохимия. 1976. № 11. С. 1735–1738.

Грачев А. Ф., Корчагин О. А., Цельмович В. А., Коллман Х. А. Космическая пыль и микрометеориты в переходном слое на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Восточные Альпы): морфология и химический состав // Физика Земли. 2008. № 7. С. 42–57.

Гродницкий Л. Л., Ручьев А. М., Крохин А. И. Лоушское пегматитовое поле (структурное развитие, полиметаморфизм, гранито- и пегматитообразование). Петрозаводск: Карелия, 1985. 176 с.

Демидов А. И., Маркелов И. А. О фазовых превращениях в системе железо – кислород и их термодинамических характеристиках // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23, № 4. С. 127–131. doi: 10.18721/ JEST.230412

Дигонский С. В., Тен В. В. Неизвестный водород (роль водорода в полиморфизме твердых веществ, процессах твердофазного восстановления оксидов и спекания порошков). СПб.: Наука, 2006. 235 с.

Жариков В. А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 420 с.

Ковалевский В. В. Природные карбиды в шунгитовых породах // RMS DPI 2010-1-180-0. URL: http://www.minsoc.ru/2010-1-180-0 (дата обращения: 10.01.2023).

*Коржинский Д. С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.

Крапошин В. С., Кондратьев С. Ю., Талис А. Л., Анастасиади Г. П. Экспериментальное исследование in situ превращения карбида М<sub>7</sub>С<sub>3</sub> в литом сплаве Fe-Cr-Ni // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118, № 3. С. 240–246. doi: 10.7868/ S0015323017030081

Куликова В. В., Куликов В. С., Терновой А. Н., Бычкова Я. В. Новые для ЮВ Фенноскандии минералы как возможные свидетели палеопротерозойского космического события // Труды VIII Всероссийской Ферсмановской научной сессии «Минералогия, петрология и полезные ископаемые Кольского региона». Апатиты: K&M, 2011. С. 100–115.

Куликова В. В., Куликов В. С., Бычкова Я. В. Ярлонгит – загадка происхождения // Годичное собрание РМО и Федоровская сессия. 2012. С. 163–165. URL: http://www.minsoc.ru/2012-1-59-0 (дата обращения: 10.01.2023).

Лукин А. Е. Минеральные сферулы – индикаторы специфического флюидного режима рудообразования и нафтидогенеза // Геофизический журнал. 2013. Т. 35, № 6. С. 10–53.

Малич К. Н. Платиноиды клинопироксенит-дунитовых массивов Восточной Сибири (геохимия, минералогия, генезис). СПб.: ВСЕГЕИ, 1999. 296 с.

Мартихаева Д. Х., Макрыгина В. А., Воронцова А. Е., Развозжаева Э. А. Углеродистое вещество в метаморфических и гидротермальных породах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, ф-л ГЕО, 2001. 127 с.

Пушкарев Е. В., Аникина Е. В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Хром-платиновое оруденение нижнетагильского типа на Урале: структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса // Литосфера. 2007. № 3. С. 28–65.

*Ручьев А. М.* О протолите северокарельских гнейсов чупинской свиты беломорского комплекса // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 2. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2000. С. 12–25.

Ручьев А. М. Структурные особенности сдвиговых дислокаций, контролирующих благороднометалльную минерализацию и пегматитогенез в гнейсах чупинской свиты (беломорский комплекс пород Балтийского щита) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 12. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. С. 65–87.

Ручьев А. М. Образование кианитовых гнейсов в тектонофизическом аспекте (беломорский комплекс пород Балтийского щита) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 13. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. С. 13–27.

Ручьев А. М., Антонова Т. А., Кевлич В. И., Ковалевский В. В., Сафронов А. Н. Углеродистое вещество гнейсов чупинской свиты беломорид // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии: Мат-лы юбилейной науч. сессии, посвящ. 45-летию Института геологии Карельского НЦ РАН и 35-летию Карельского отделения РМО. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2007. С. 93–96.

Сандимирова Е. И., Главатских С. Ф., Рычагов С. Н. Магнитные сферулы из вулканогенных пород Курильских островов и Южной Камчатки // Вестник КРАУНЦ, Науки о Земле. 2003. № 1. С. 135–140.

Щека С. А., Гребенников А. В. Силикатно-металлические хондры как индикаторы флюидного режима игнимбритообразующих расплавов // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2009. С. 883–888. URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/ articles/2009/066.pdf (дата обращения: 22.02.2023).

*Farley K. R.* Distribution and Origin of Carbide in Ordinary Chondrites // Dissertations and Theses. 2019. Paper 5040. doi: 10.15760/etd.6916

*Kaminsky F. V., Wirth R.* Carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // The Canadian Mineralogist. 2011. Vol. 49. P. 555–572. doi: 10.3749/ canmin.49.2.555IRON

*Kovalevski V. V., Moshnikov I. A.* Vanadium carbides in shungite // Eur. J. Mineral. 2022. No. 34. P. 131–141. doi: 10.5194/ejm-34-131-2022

*Liu X.-Wu., Zhao S., Meng Y., Peng Q., Dearden A. K., Huo C.-F., Yang Y., Li Y.-W., Wen X.-D.* Mössbauer Spectroscopy of Iron Carbides: From Prediction to Experimental Confirmation // Sci. Rep. 2016. No. 6. Art. 26184. doi: 10.1038/srep26184

Sagatov N. E., Gavryushkin P. N., Medrish I. V., Inerbaev T. M., Litasov K. D. Phase Relations of Iron Carbides  $Fe_2C$ ,  $Fe_3C$ , and  $Fe_7C_3$  at the Earth's Core Pressures and Temperatures // Russ. Geol. Geophys. 2020. Vol. 61, no. 12. P. 1345–1353. doi: 10.15372/RGG2019146

#### References

Bogomolov O. N., Bushev A. G., Kudrin V. S., Sokolov S. V., Sidorenko G. A., Petrov N. N., Polenov Yu. A., Semenov E. I. Toxic organic substances in ores of solid minerals and their influence on the ecological



situation. *Geoekologiya* = *Geoecology*. 1996;3:113–123. (In Russ.)

Bushev A. G. Geoecological mapping of muscovite deposits by toxic organic substances. Geoekologicheskoe kartografirovanie. Tezisy dokl. Vseros. nauchno-prakticheskoi konf. Ch. II. Metody regional'nykh geoekologicheskikh issledovanii i kartografirovanie = Geoecological mapping. Abstracts of the All-Russian scientific and practical conference. Part II. Methods of regional geoecological research and mapping. Moscow: VSEGINGEO; 1998. P. 161–163. (In Russ.)

*Demidov A. I., Markelov I. A.* Phase transitions in the iron-oxygen system and their thermodynamic properties. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbPU. Estestvennye i inzhenernye nauki = Scientific and Technical Bulletin of SPbPU. Natural and Engineering Sciences.* 2017;23(4):127–131. doi: 10.18721/JEST.230412 (In Russ.)

*Digonskii S. V., Ten V. V.* Unknown hydrogen (the role of hydrogen in polymorphism of solids, processes of solid-phase reduction of oxides and sintering of powders). St. Petersburg: Nauka; 2006. 235 p. (In Russ.)

*Farley K. R.* Distribution and origin of carbide in ordinary chondrites. *Dissertations and Theses*. 2019;5040. doi: 10.15760/etd.6916

*Goryainov I. N.* "Meteor dust" in traps: Cosmic substance or product of volcanism? *Geokhimiya* = *Geochemistry*. 1976;11:1735–1738. (In Russ.)

Grachev A. F., Korchagin O. A., Tsel'movich V. A., Kollman Kh. A. Cosmic dust and micrometeorites in the transition layer at the boundary of the Cretaceous and Paleogene in the Gams section (Eastern Alps): Morphology and chemical composition. *Fizika Zemli = Physics of the Earth.* 2008;7:42–57. (In Russ.)

*Grodnitskii L. L., Ruch'ev A. M., Krokhin A. I.* Loukhsky pegmatite field (structural development, polymetamorphism, granite and pegmatite formation). Petrozavodsk: Kareliya; 1985. 176 p. (In Russ.)

Kaminsky F. V., Wirth R. Carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil. The Canadian Mineralogist. 2011;49;555–572. doi: 10.3749/ canmin.49.2.555IRON

*Korzhinskii D. S.* Theoretical foundations of the analysis of paragenesis of minerals. Moscow: Nauka; 1973. 288 p. (In Russ.)

*Kovalevski V. V., Moshnikov I. A.* Vanadium carbides in shungite. *Eur. J. Mineral.* 2022;34:131–141. doi: 10.5194/ejm-34-131-2022

*Kovalevskii V. V.* Natural carbides in shungite rocks. RMS DPI 2010-1-180-0. URL: http://www.minsoc. ru/2010-1-180-0 (accessed: 10.01.2023). (In Russ.)

Kraposhin V. S., Kondrat'ev Yu. S., Talis A. L., Anastasiadi G. P. Experimental investigation of insitu transformations of the  $M_7C_3$  carbide in the cast Fe-Cr-Ni alloy. Physics of Metals and Metallography. 2017;118(3):227-232. doi: 10.1134/ S0031918X17030085 (In Russ.)

Kulikova V. V., Kulikov V. S., Bychkova Ya. V. Yarlongit – the riddle of origin. Godichnoe sobranie RMO i Fedorovskaya sessiya = Annual meeting of the RMS and Fedorovskaya session. 2012:163–165. URL: http://www.minsoc.ru/2012-1-59-0 (accessed: 10.01.2023). (In Russ.) Kulikova V. V., Kulikov V. S., Ternovoi A. N., Bychkova Ya. V. Minerals new to South Fennoscandia as possible witnesses of the Paleoproterozoic cosmic event. Trudy VIII Vserossiiskoi Fersmanovskoi nauchnoi sessii «Mineralogiya, petrologiya i poleznye iskopaemye Kol'skogo regiona» = Proceedings of the VIII All-Russian Fersman Scientific session 'Mineralogy, petrology and minerals of the Kola region'. Apatity: K&M; 2011. P. 100–115. (In Russ.)

*Liu X.-Wu., Zhao S., Meng Y., Peng Q., Dearden A. K., Huo C.-F., Yang Y., Li Y.-W., Wen X.-D.* Mössbauer spectroscopy of iron carbides: From prediction to experimental confirmation. *Sci. Rep.* 2016;6:26184. doi: 10.1038/srep26184

*Lukin A. E.* Mineral spherules – indicators of a specific fluid regime of ore formation and naphtide genesis? *Geofizicheskii zhurnal* = *Geophysical Journal.* 2013;35(6):10–53. (In Russ.)

*Malich K. N.* Platinum-group elements in clinopyroxenite-dunite massifs of the East Siberia (geochemistry, mineralogy, and genesis). St. Petersburg: VSEGEI; 1999. 296 p. (In Russ.)

*Martikhaeva D. H., Makrygina V. A., Vorontsova A. E., Razvozzhaeva E. A.* Carbonaceous matter in metamorphic and hydrothermal rocks. Novosibirsk: SO RAN; 2001. 127 p. (In Russ.)

*Pushkarev E. V., Anikina E. V., Garuti J., Zaccarini F.* Chromium-platinum mineralization of the Nizhny Tagil type in the Urals: Structural and material characteristics and the problem of genesis. *Litosfera = Lithosphere*. 2007;3:28–65. (In Russ.)

*Ruch'ev A. M.* On the protolith of the North Karelian Chupa gneisses of the Belomorian Complex. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii = Geology and Useful Minerals of Karelia*. Iss. 2. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2000. P. 12–25. (In Russ.)

*Ruch'ev A. M.* Structural features of shear dislocations controlling noble metal mineralization and pegmatitogenesis in the gneisses of the Chupa suite (Belomorian Complex of rocks of the Baltic Shield). *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii = Geology and Useful Minerals of Karelia*. Iss. 12. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2019. P. 65–87. (In Russ.)

*Ruch'ev A. M.* The formation of kyanite gneisses: A tectonophysical aspect (Belomorian Complex of the Baltic Shield rocks). *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii = Geology and Useful Minerals of Karelia.* Iss. 13. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2010. P. 13–27. (In Russ.)

Ruch'ev A. M., Antonova T. A., Kevlich V. I., Kovalevsky V. V., Safronov A. N. Carbonaceous matter of gneisses of the Chupa suite of the belomorides. Mineralogiya, petrologiya i minerageniya dokembriiskikh kompleksov Karelii: Materialy yubileinoi nauchnoi sessii, posvyashch. 45-letiyu Instituta geologii Karel'skogo NTs RAN i 35-letiyu Karel'skogo otdeleniya RMO = Mineralogy, petrology and minerogeny of the Precambrian complexes of Karelia: Materials of the jubilee scientific session dedicated to the 45<sup>th</sup> anniversary of the Institute of Geology of the KarRC RAS and the 35<sup>th</sup> anniversary of the KarRC RAS. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2007. P. 93–96. (In Russ.)

Sagatov N. E., Gavryushkin P. N., Medrish I. V., Inerbaev T. M., Litasov K. D. Phase Relations of Iron Carbides  $Fe_2C$ ,  $Fe_3C$ , and  $Fe_7C_3$  at the Earth's Core Pressures and Temperatures. *Russ. Geol. Geophys.* 2020;61(12):1345–1353. doi: 10.15372/RGG2019146

Sandimirova E. I., Glavatskikh S. F., Rychagov S. N. Magnetic spherules from volcanogenic rocks of the Kuril Islands and Southern Kamchatka. Vestnik KRAUNTs, Nauki o Zemle = Bulletin of the Kamchatka Regional Association Educational and Scientific Center (KRA-SEC), Earth Sciences. 2003;1:135–140. (In Russ.) Shcheka S. A., Grebennikov A. V. Silicate-metal chondrules as indicators of the fluid regime of ignimbrite-forming melts. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Issledovano v Rossii» = Electronic scientific journal 'Researched in Russia'*. P. 883–888. URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/066.pdf (accessed: 22.02.2023). (In Russ.)

*Zharikov V. A.* Fundamentals of physico-chemical petrology. Moscow: Moscow University Publ.; 1976. 420 p. (In Russ.)

Поступила в редакцию / received: 01.02.2023; принята к публикации / accepted: 07.03.2023. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов / The author declares no conflict of interest.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ:

#### **CONTRIBUTOR:**

#### Ручьев Андрей Михайлович

старший научный сотрудник отдела минерального сырья e-mail: ruchyov@krc.karelia.ru

72

Ruchyov, Andrey Senior Researcher