

УДК 552.11:550.4

## ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАФИЧЕСКИХ КАЛЬЦИТ-КВАРЦЕВЫХ КАРБОНАТИТОИДОВ МУРУНСКОГО МАССИВА

И.А. Сотникова<sup>1</sup>, А.А. Боровиков<sup>2</sup>, Т.Б. Колотилина<sup>1</sup>, Н.В. Алымова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

Исследованы первичные расплавные, газовые и флюидные включения в кварце и делиите кальцит-кварцевых карбонатитоидов (торголитов) Мурунского массива. В первичных расплавных и флюидных включениях установлено присутствие CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S, а также сульфатов и гидрокарбонатов в качестве твердых дочерних фаз. Растворы включений содержат HS<sup>-</sup> и хлориды. Кроме того, в составе включений присутствуют неупорядоченный углерод и битум. Сделан вывод, что магматическая флюидная фаза, находившаяся в равновесии с кварцем, характеризовалась преимущественно H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S составом и восстановленным состоянием. Это объясняет появление сульфидов на магматической стадии кристаллизации кальцит-кварцевых карбонатитоидов Мурунского массива. Обосновано предположение, что сульфаты, углеводороды и H<sub>2</sub>, обнаруженные в составе включений, образуются при понижении температуры в результате смещения окислительно-восстановительного равновесия.

*Карбонатитоиды, торголиты, флюидные и расплавные включения, термобарогеохимия, кварц, делийт, Мурунский массив*

## FLUID REGIME OF CRYSTALLIZATION OF THE CALCITE-QUARTZ CARBONATITOIDS OF THE MURUN MASSIF

I.A. Sotnikova, A.A. Borovikov, T.B. Kolotilina, N.V. Alymova

Primary melt and fluid inclusions in quartz and dalyite of calcite-quartz carbonatitoids of the Murun massif have been studied. They contain CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S as well as sulfates and hydrocarbonates as solid daughter phases. The inclusion solutions contain HS<sup>-</sup> and chlorides. In addition, disordered carbon and bitumen are present. It is concluded that the magmatic fluid phase that was in equilibrium with quartz was characterized by a predominantly H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S composition and a reduced state. This explains the appearance of sulfides at the magmatic stage of crystallization of calcite-quartz carbonatitoids of the Murun massif. We substantiate the hypothesis that the sulfates, hydrocarbons, and H<sub>2</sub> detected in the inclusions form at decreasing temperature as a result of shift of the redox equilibrium.

*Carbonatitoids, torgolites, fluid and melt inclusions, thermobarogeochemistry, quartz, dalyite, Murun massif*

## ВВЕДЕНИЕ

Карбонатиты — одни из сложнейших геологических пород, связанных с глубинным магматизмом. В целом карбонатиты — это чрезвычайно разнообразные породы, минеральный и химический состав которых сильно варьирует и зависит от широкого спектра процессов: непосредственного выплавления из карбонатизированной перidotитовой мантии, жидкостной карбонатно-силикатной несмесимости, фракционной кристаллизации, постмагматических изменений и ряда других факторов [Bell, 1989; Kogarko et al., 1995; Vladykin, 2000; Woolley, 2001; Halama et al., 2005; Владыкин, 2009, 2016]. С щелочными массивами и карбонатитами связано образование широкого спектра (Nb, Ta, REE, Zr, Ti, Ba, Sr) магматического и (Cu, Pb, Zn, Au, Ag, U, Th, Mo) постмагматического и эптермального оруденения. Поэтому изучение флюидного режима кристаллизации карбонатитов чрезвычайно важно для понимания физико-химических процессов как собственно их образования, так и происходящих на этапе трансформации магматизма в гидротермальное рудообразование.

Карбонатиты и кальцит-кварцевые карбонатитоиды Мурунского массива являются заключительными фазами сложного цикла трансформации силикатно-карбонатного расплава-флюида, которые возникают на завершающих этапах становления мантийных магматических систем, результатом развития которых являются щелочные массивы [Владыкин, 2016]. Ранее были установлены *P-T* параметры образования всех типов карбонатных пород Мурунского массива [Прокофьев, Воробьев, 1991] и сделан вывод об их магматическом генезисе [Конев и др., 1996; Воробьев, 2001; Vladykin et al., 2018].

В настоящей статье представлены результаты изучения первичных расплавных, газовых и газожидких включений в кварце и делиите из графических кальцит-кварцевых карбонатитоидов Мурунского массива, которые позволили установить состав флюидной фазы, находившейся в равновесии с основными породообразующими минералами.

## КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Мурунский массив расположен на северо-западном замыкании Алдано-Станового щита, где гнейсы, гранитогнейсы и кристаллические сланцы фундамента перекрываются пологозалегающими терригенными и карбонатными породами платформенного чехла. На современном уровне эрозионного среза наблюдаются два выхода мезозойских щелочных пород, которые в литературе обычно называются Большимурунским и Маломурунским массивами (рис. 1). Их общая площадь составляет 150 км<sup>2</sup>, возраст 145 млн лет [Владыкин, 2005, 2009].

В составе массива выделяется расслоенный комплекс [Vladykin, 2005; Владыкин, 2009], состоящий из биотитовых пироксенитов, К-ийолитов, лейцитовых шонкинитов и кумулятивных оливин-шпинелиевых и оливин-пироксен-монтчеллит-слюдистых пород. Главная фаза сложена горизонтально расслоенным комплексом различных псевдолейцитовых, полевошпат-кальцилитовых, биотит-пироксен-полевошпатовых сиенитов, кристаллизация которых заканчивается кварцевыми сиенитами, дайками и штоками щелочных гранитов. Вулканическая фаза представлена потоками лейцитовых мелафонолитов, лейцититов, лейцитовых лампроитов, с участками их туфолов и туфобрекций. Дайковый комплекс этой фазы представлен лейцитовыми тингуаитами, рихтерит-сандиновыми лампроитами, трахит-порфирами, сиенит-порфирами и эвдиалитовыми лувиритами. Поздняя фаза состоит из расслоенного комплекса калиевых силикатно-карбонатных пород, наибольший интерес представляют стронций-бариевые, кальцитовые карбонатиты, а также кальцит-кварцевые и чароитовые породы. Силикатно-карбонатные и чароитовые породы локализуются в юг-юго-западной части Маломурунского массива, их ареал распространения охватывает площадь не более 10 км<sup>2</sup>. Карбонатиты и чароитовые породы образуют дайковые тела и шлировые обособления во вмещающих их пироксен-полевошпатовых фенитах [Конев и др., 1996; Воробьев, 2001]. Кровля силикатно-карбонатного комплекса сложена породами тетраферрифлогопит-К-рихтерит-кальцитового состава, которые Ю.А. Алексеев [1982] также относил к карбонатитам, а Ю.В. Малышонок с соавторами [1988] рассматривали их в качестве аподоломитовых метасоматитов. Породы Мурунского массива по многочисленным тектоническим зонам и трещинам подвержены интенсивному воздействию низкотемпературных гидротермальных процессов — сульфидизации и окварцеванию, с которыми связано образование рудопроявлений Cu, Pb, Zn, Au, Ag, U, Mo, Nb, Ti.

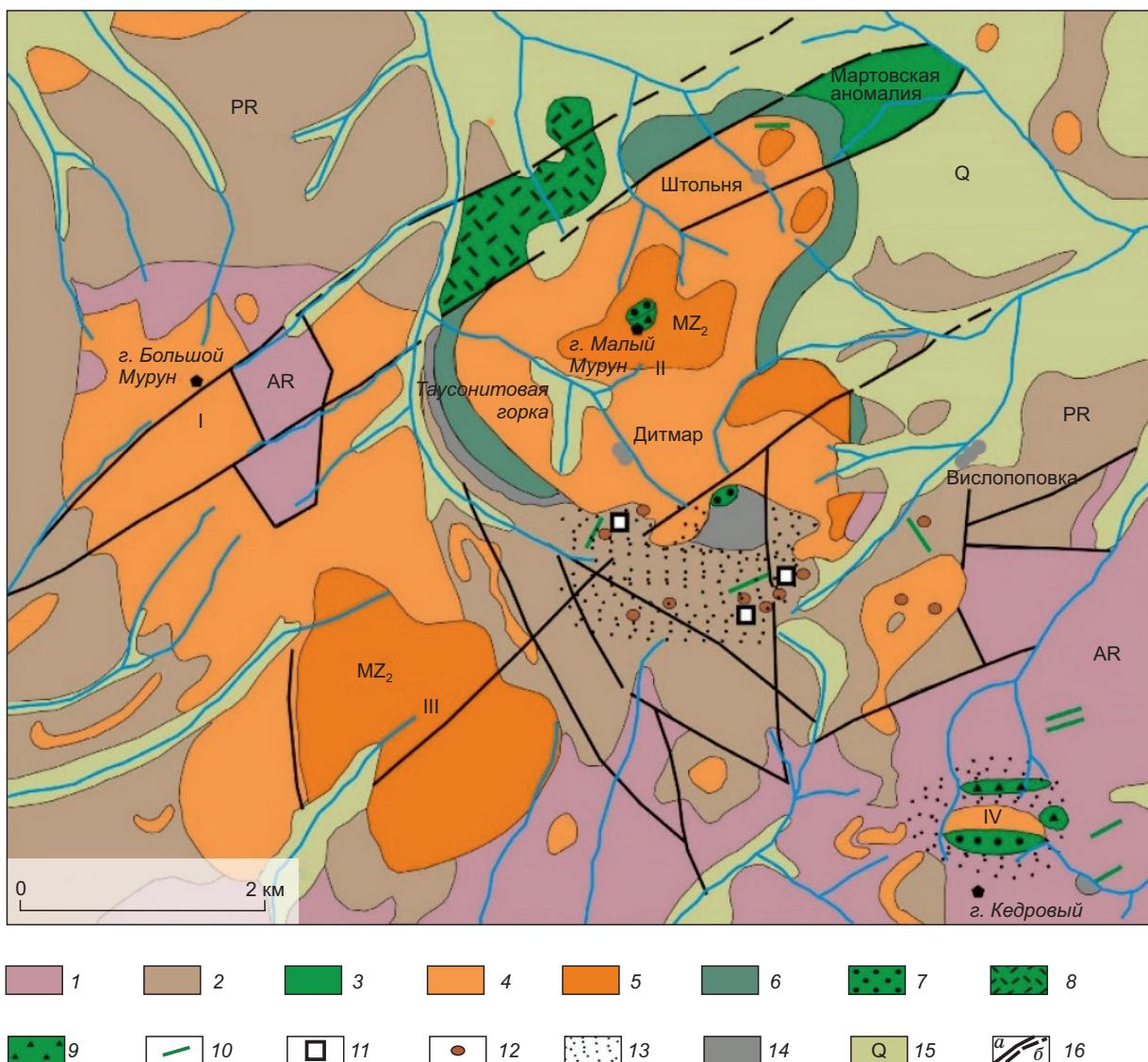
Первые сведения о необычных кальцит-кварцевых породах с графической структурой в Мурунском массиве были представлены в работе Е.И. Воробьева с соавторами [1984]. Ими же было предложено дать этим породам собственное название — торголит, по месту обнаружения.

Кальцит-кварцевые карбонатитоиды образуют как небольшие жильные тела мощностью от 1 см до 1 м, так и крупные мощностью до 10 м и протяженностью до 100 м [Воробьев и др., 1984; Конев и др., 1996], секущие разнообразные вмещающие породы, контакты с которыми четкие, ровные и резкие [Воробьев и др., 1984; Конев и др., 1996]. Иногда в торголитах присутствуют обломки вмещающих пород. Вдоль контактов и на замыкании жил во вмещающих породах образуются маломощные зоны калишпатизации и эгиринизации [Воробьев и др., 1984].

Макроскопически — это белые или светло-серые породы массивной текстуры, структура меняется от тонко- до крупно- и гигантозернистой. Главной особенностью торголитов являются эпитаксические срастания кварца и кальцита (см. рис. 2), в структурном отношении аналогичные графическим срастаниям кварца и микроклина в гранитных пегматитах. Графическая структура развита повсеместно во всем объеме жил [Воробьев и др., 1984; Конев и др., 1996]. Подобного рода графические сростки кальцита и кварца наблюдались также и в щелочных гранитах Мурунского массива [Воробьев и др., 1984].

Состав пород характеризуется постоянным соотношением главных породообразующих минералов — кварца и кальцита, которые находятся в соотношении ~2 : 1, вне зависимости от зернистости пород [Воробьев и др., 1984; Конев и др., 1996; Vladykin, 2005]. Второстепенные и акцессорные минералы встречаются редко и представлены ортоклазом, эгирин-авгитом, делиитом ( $K_2ZrSi_6O_{15}$ ), апатитом, баритом, титанитом, торитом, чароитом, а сульфидно-рудные — пирротином, пиритом, халькопиритом и галенитом.

Петрография и минералогия торголитов подробно рассмотрена в работах [Воробьев и др., 1984; Конев и др., 1996]. Отметим только, что состав кальцита характеризуется повышенным содержанием SrO (1.5—3.3 мас. %) и постоянным присутствием MnO (0.2—4.9 мас. %) и FeO (0.26—1.0 мас. %). Делийт — белый, водяно-прозрачный, максимальный размер зерен достигает 1 мм. Содержания в нем  $TiO_2$  не превышают 1.8 мас. %.



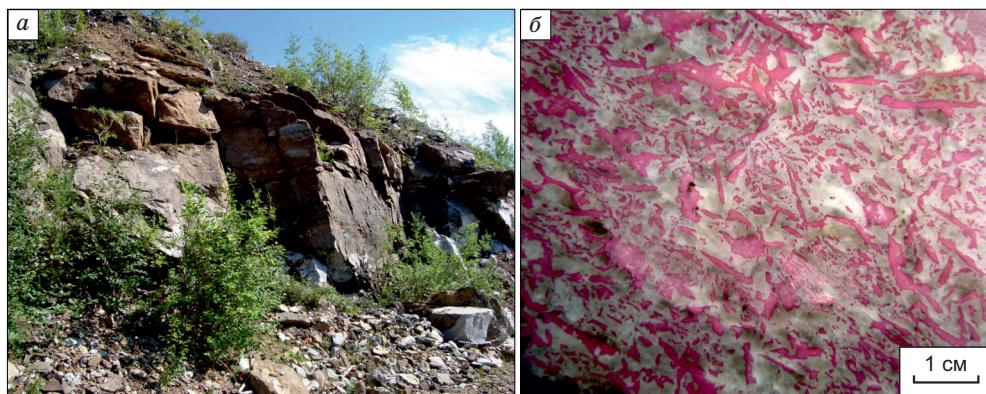
**Рис. 1. Схема строения мурунского вулканоплутонического комплекса пород.**

Составлена по материалам [Конев и др., 1996]. Номенклатура свит дана по Государственным геологическим картам третьего поколения (<http://webmapget.vsegei.ru>). 1 — гнейсы, гранитогнейсы, кристаллические сланцы олекминской серии; 2 — аргиллиты, мергели торгинской свиты, кварциты, песчаники, доломиты сеньской свиты; 3—14 — мурунский щелочный комплекс, в том числе большемурунский (I), маломурунский (II), дагалдынский (III), кедровый (IV): 3 — шонкиниты, авгитовые сиениты, 4 — щелочные сиениты, 5 — нефелиновые сиениты; 6 — меланократовые синниты, синниты, якутиты, ийолиты, фергуситы колыцевой интрузии, 7 — полевошпатово-эгириновые породы и эгириноолиты, 8 — трахиты, фоюолиты, лейцит-порфиры, туфоловы, 9 — эруптивные брекции, 10 — дайки псевдолейцитовых порфиров, грорудитов, калиевых щелочных минетт, 11 — проявления карбонатитов и кальцит-кварцевых карбонатитоидов (торголитов), 12 — коренные проявления чароитовых пород, 13 — поля интенсивной фенитизации силикатных пород, 14 — скарны и скарнированные породы; 15 — рыхлые четвертичные отложения; 16 — тектонические нарушения: а — установленные, б — предполагаемые.

Ранее [Прокофьев, Воробьев, 1991] было установлено, что кварц в торголитах содержит включения бинарной смеси  $N_2 + CO_2$ .  $P-T$  условия кристаллизации, оцененные этими авторами по кальцит-волластонитовому равновесию с учетом количества мольной доли  $CO_2$  во флюиде, соответствуют 665—500 °C и 1.2—0.8 кбар.

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ

Флюидные включения, содержащиеся в кварце и делиите, были исследованы методами крио- и термометрии (микротермокамера THMSG-600 фирмы «Linkam» с диапазоном измерений  $-196...+600$  °C,



**Рис. 2. Коренное обнажение графических кальцит-кварцевых карбонатитоидов (а), графические сростки кальцита (красное) и кварца (белое) (б).**

Фото образца. С целью диагностики кальцит был окрашен слабокислым раствором ализарина красного.

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, стандартная методика). Изучение состава газовой фазы и определение отдельных твердых фаз включений проводились методом КР-спектроскопии (спектрометр «Ramanor U-1000» фирмы JobinYvon, лазер MilleniaProS2 (532 нм), детектор HORIBA JOBIN YVON, ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Для идентификации отдельных дочерних фаз в многофазных включениях использовалась открытая база КР-спектров RRUFF (<http://rruff.info/>).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ И ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ И ДЕЛИИТЕ

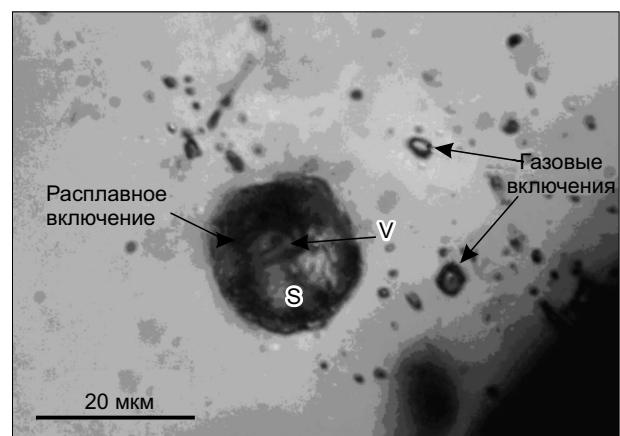
В результате изучения основных породообразующих минералов карбонатитов Мурунского массива установлено, что кальцит содержит многочисленные минеральные, газовые и двухфазные флюидные включения. Изучение включений в кальците осложняется его идеальной спайностью, к тому же в кальците невозможно надежно идентифицировать включения карбонатного расплава. Поэтому наше исследование было сосредоточено на включениях в кварце и делиите.

Кварц содержит первичные расплавные, а также газовые и газово-жидкие включения. Первичные расплавные включения характеризуются формой, близкой к сферической, и содержат кристаллическое минеральное вещество и флюидное обособление, состоящее из пузырька газа и небольшой порции водно-солевого флюида (рис. 3).

Расплавные включения сопровождаются ореолом мелких темных вторичных газовых включений, образование которых связано с разгерметизацией таких включений после захвата и утечкой из них флюидной фракции. Остальные газовые и двухфазные флюидные включения отчетливо располагаются по системам трещин и являются вторичными (рис. 4).

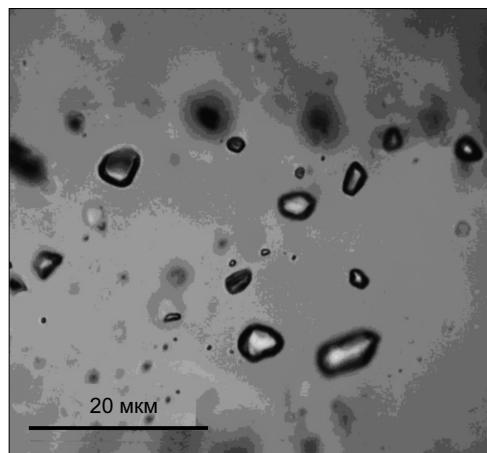
В водяно-прозрачных кристаллах делиита ( $K_2ZrSi_6O_{15}$ ) были обнаружены первичные многофазные флюидные включения, в которых наблюдаются пузырек газа, водно-солевой раствор и тонкозернистый агрегат солей (рис. 5) и газово-жидкие включения.

Присутствие такого сообщества флюидных включений в минералах кальцит-кварцевых карбонатитоидов позволяет предполагать гетерофазное состояние минералообразующей среды при их кристаллизации.

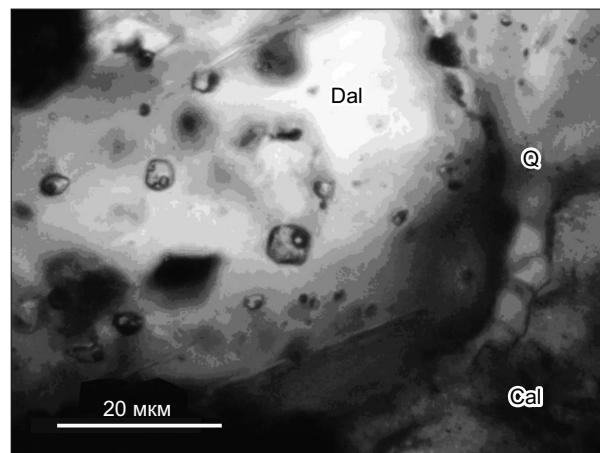


**Рис. 3. Первичное расплавное включение в кварце в ареоле сопутствующих ему газовых включений.**

Указаны газовая (V) и минеральные (S) фазы расплавного включения.



**Рис. 4. Газовые флюидные включения в кварце.**



**Рис. 5. Первичные многофазные флюидные включения в зерне делиита ( $K_2ZrSi_6O_{15}$ ).**

Dal — делиит, Q — кварц, Cal — кальцит.

### КР-СПЕКТРОСКОПИЯ РАСПЛАВНЫХ И ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

КР-спектры твердых фаз в расплавных включениях содержат полосу  $526\text{ cm}^{-1}$ , характерную для делиита ( $K_2ZrSi_6O_{15}$ ), присутствующего в минеральном составе кальцит-кварцевой графики (рис. 6). Однако анализ состава твердых фаз включения показывает отсутствие циркония. В составе включения не было обнаружено серы, тем не менее на КР-спектрах присутствуют характерные для сульфатов полосы — сильная  $993\text{ cm}^{-1}$ , а также слабые в интервале  $620—650\text{ cm}^{-1}$ . Можно предполагать, что хорошо растворимая сульфатная фаза, содержащаяся во включениях, была утеряна в процессе вывода включения на поверхность препарата, хотя шлифовка и полировка производились с применением безводных абразивных материалов. Газовая фаза расплавных включений представлена смесью  $CO_2-N_2-CH_4-H_2$ , состав сопутствующих газовых включений представлен  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $H_2S$  (табл. 1).

В многофазных включениях, обнаруженных в делиите, установлены тенардит ( $Na_2SO_4$ ), трона ( $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) и натрон ( $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ) (рис. 7). Кроме того, на КР-спектрах присутствуют полосы, относящиеся к углероду различной степени упорядоченности, и многоатомным углеводородам (см.

**Таблица 1. Состав (мол. %) газовой фазы в расплавных, флюидных и газовых включениях в кварце и делиите из кальцит-кварцевых карбонатитоидов (по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света)**

Тип включения	Минерал-хозяин	$CO_2$	$N_2$	$H_2S$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$H_2$
Газовое*	Кварц	8.1	22.2	1.3	68.4	0.0	0.0	0.0
»	»	10.1	23.5	1.0	65.4	0.0	0.0	0.0
»	»	9.9	14.8	0.7	74.6	0.0	0.0	0.0
Расплавное	»	30.7	21.8	0.0	9.8	0.0	0.0	37.7
»	»	27.1	26.5	0.0	7.1	0.0	0.0	39.2
»	»	33.2	23.6	0.0	10.6	0.0	0.0	32.6
Газовое	»	0.0	34.3	0.0	65.7	0.0	0.0	0.0
»	»	0.0	8.0	0.0	92.0	0.0	0.0	0.0
»	»	0.0	21.4	0.0	78.6	0.0	0.0	0.0
»	»	0.0	11.9	0.0	88.1	0.0	0.0	0.0
»	»	0.0	5.2	0.0	94.8	0.0	0.0	0.0
Многофазное	Делийт	0.0	0.0	8.6	91.4	0.0	0.0	0.0
»	»	0.0	11.0	0.0	82.0	4.6	2.3	0.0
Газово-жидкое	»	0.0	6.3	0.0	87.8	4.0	1.9	0.0
»	»	0.0	22.4	0.0	72.9	3.4	1.2	0.0
»	»	0.0	25.0	0.0	71.0	3.2	0.8	0.0

\*Газовые включения вокруг расплавных включений в кварце (см. рис. 4).

**Рис. 6. КР-спектр минеральной фазы расплавного включения в кварце кальцит-кварцевой графики.**

На фотографии показаны точки экспонирования.

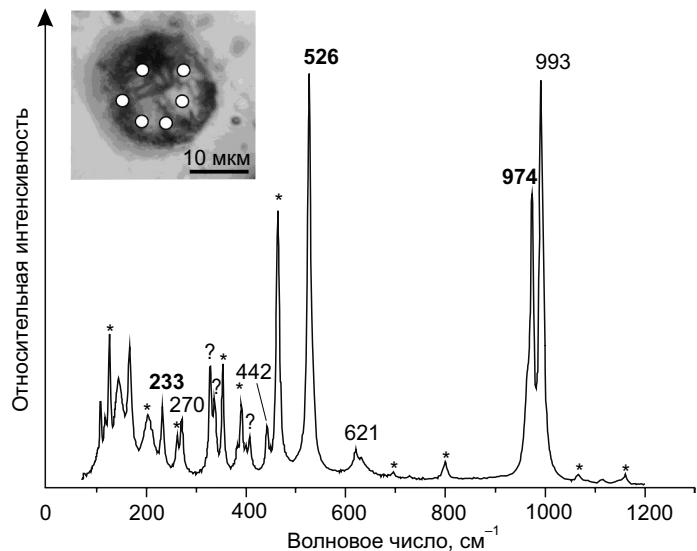


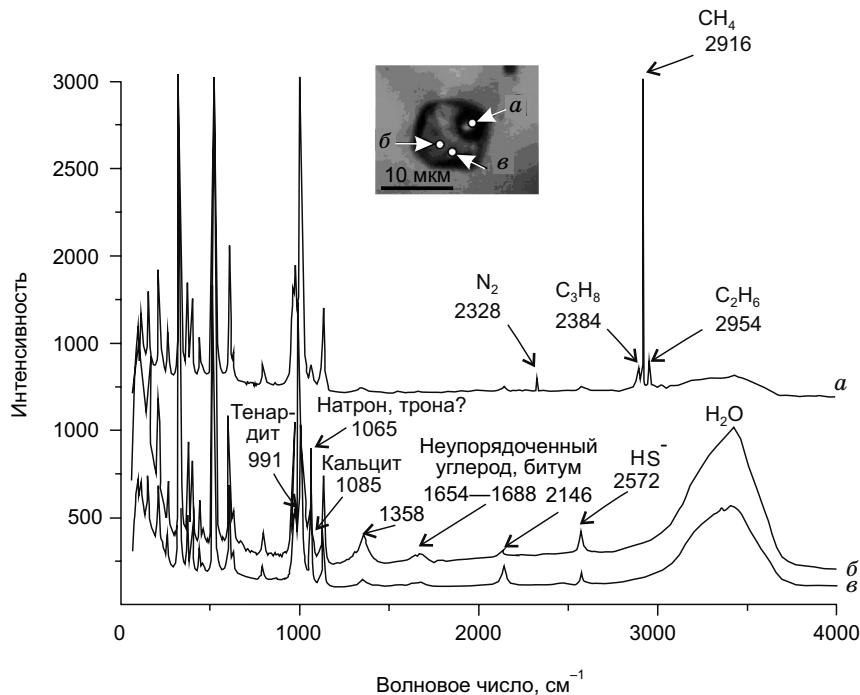
рис. 7, полосы 1358 и 1688  $\text{cm}^{-1}$ ) [Lawrie et al., 1999; Bakar et al., 2011; Billström et al., 2012; Arutyunyan et al., 2017; Shchepetova et al., 2017; Tobała, 2018]. Эффект сильной люминесценции, возникающий при анализе некоторых флюидных включений, свидетельствует о вероятном присутствии битуминозных или нефтеподобных веществ.

Газовая фаза таких включений содержит  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , водно-солевой раствор — ион  $\text{HS}^-$ , вторичные газовые включения в кварце —  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ . В некоторых вторичных газовых включениях также фиксируются признаки присутствия неупорядоченного углерода.

На фотографии включения показаны точки экспонирования, в которых были получены идентичные спектры (см. рис. 6). Спектральные полосы, волновое число которых указано полужирным шрифтом, соответствуют минералу, идентичному по составу конечному члену изоморфного ряда делийт—даванит ( $\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ — $\text{K}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ ), либо неидентифицированным Nb-Na-K-Ti силикатным фазам, содержащих мотив  $\text{Si}_6\text{O}_{15}$ . Спектральные полосы, обозначенные простым шрифтом, принадлежат сульфатной твердой фазе.

### МИКРОТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

К сожалению, не удалось достичь полной гомогенизации расплавных включений в кварце и многофазных — в делиите. При нагревании расплавные и некоторые газовые включения декриптируют в интервале температур от 450 до 550 °C.



**Рис. 7. КР-спектры многофазного включения в зерне делиита ( $\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ ).**

Указаны идентифицированные газы и минеральные фазы и частоты их спектральных полос: газовая фаза (a), раствор с кашеобразной смесью твердых фаз (б, в).

Таблица 2. Данные ЭДС для твердых фаз из расплавного включения в кварце (мас. %)

Точка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	UO <sub>2</sub>	Сумма
1	66.38	14.50	—	—	16.55	0.26	—	97.69
2	67.43	14.76	—	—	16.80	0	—	99.00
3	69.08	14.0	—	—	15.58	0	—	98.65
4	100.00	—	—	—	—	—	—	100.00
5	42.04	9.54	4.7	1.09	0.75	23.42	18.75	100.29
6	63.54	32.70	0.17	0.85	2.28	0.46	—	100.00
7	62.19	31.14	0.11	0.69	5.04	0.49	—	99.65
8	75.97	20.63	0.13	0.55	2.55	—	—	99.83

Примечание. Номера точек соответствуют таковым на рис. 8.

Глубокое охлаждение (до  $-195^{\circ}\text{C}$ ) (по методу криометрии [Борисенко, 1982]) газовых включений, сопутствующих расплавным, вызвало конденсацию жидкости и появление в ней газового пузырька. Включения гомогенизировались при температурах от  $-86.5$  до  $-95^{\circ}\text{C}$ ; плотность газовой фазы оценивалась в  $0.22 \text{ г}/\text{см}^3$ . В глубоко охлажденных вторичных газовых включениях в кварце появляется кайма жидкости, которая гомогенизируется в газовую фазу при температуре от  $-89$  до  $-91^{\circ}\text{C}$ , плотность газовой смеси в таких включениях составляет  $0.08 \text{ г}/\text{см}^3$ . Многофазные включения в делиите содержат газ, который сжижается при охлаждении и гомогенизируется в газовую фазу при температуре от  $-95$  до  $-89^{\circ}\text{C}$ , плотность газовой фазы оценивается в  $0.085 \text{ г}/\text{см}^3$ . Давление, при котором происходила частичная разгерметизация первичных расплавных включений, составляет величину около  $120 \text{ МПа}$ , учитывая плотность газовой фазы. Вторичные газовые включения могли быть захвачены при давлении порядка  $36 \text{ МПа}$ .

### ЭЛЕКТРОННАЯ СКАНИРУЮЩАЯ МИКРОСКОПИЯ

Результаты изучения фаз сферического расплавного включения методом электронной сканирующей микроскопии показали, что твердые фазы включения представлены Ti-Nb-U содержащими силикатными фазами (рис. 8). Пересчет результатов анализа на формульные единицы позволяет определить твердые фазы включения как даванит  $\text{K}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$  (анализы 1—3, см. табл. 2), а также как минеральные фазы, аналогичные К-батиситу  $\text{KNaBaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$ , либо щербаковиту  $\text{BaKNaTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}_2$ , но содержащие Ca вместо Ba (анализы 5—8, см. табл. 2).

В результате проведенных исследований в кварце и делиите кальцит-кварцевых карбонатитоидов с графической структурой установлено, что первичные расплавные и флюидные включения содержат сульфаты, разупорядоченный углерод и углеводороды, которые представлены широкой гаммой органических соединений от битума до метана, а также в некоторых случаях свободный  $\text{H}_2$ . Водно-солевые растворы включений содержат главным образом хлориды и гидрокарбонат натрия. Примечательно, что  $\text{SO}_4^{2-}$  не обнаружен в составе раствора многофазных и двухфазных включений и весь оказывается связанным в твердых сульфатных фазах.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные по составу расплавных, газовых и газово-жидких включений в кварце и делиите из графических кальцит-кварцевых карбонатитоидов (торголитов) мурунского щелочного комплекса существенно дополняют результаты предыдущих термобарогеометрических исследований [Прокофьев, Воробьев, 1991].

Так как ранее уже было установлено, что газовая часть флюида в торголитах содержала  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  [Прокофьев, Воробьев, 1991], особый интерес, на наш взгляд, вызывает присутствие ассоциации восстановленных газов. Этому факту существует несколько объяснений.

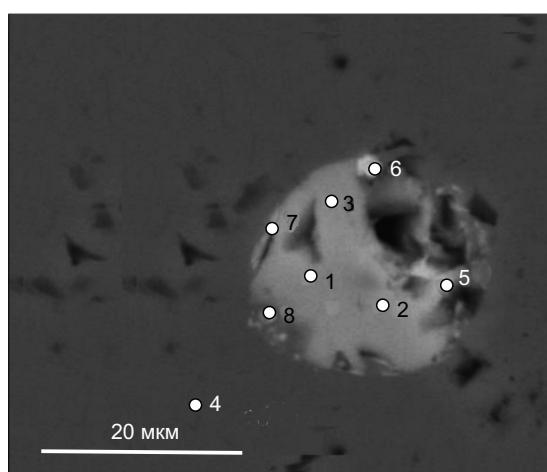


Рис. 8. Расплавное включение в кварце (см. табл. 2).

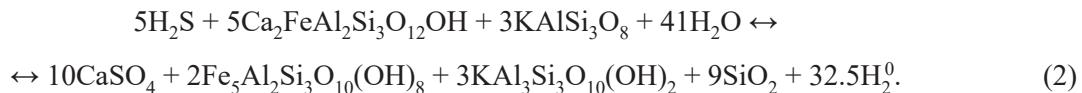
Изображение СЭМ.

Согласно известной химической формуле (1), при высокой температуре сульфат взаимодействует с углеводородами и равновесие в системе неизбежно смещается в сторону образования карбоната и H<sub>2</sub>S, вплоть до полного окисления метана [Machel, 1987; Qisheng et al., 2008; Thom, Anderson, 2008]:



Из этого следует, что при высокой температуре захвата первичных сульфатсодержащих расплавных и флюидных включений их равновесный состав должен быть близок к системе Me<sub>n</sub>CO<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>S—H<sub>2</sub>O, что фактически соответствует составу карбонатитового расплава, из которого, по-видимому, кристаллизовались кальцит-кварцевые породы.

Присутствие свободного H<sub>2</sub> в составе газовой фазы раскристаллизованных расплавных включений, в которых присутствуют фазы сульфатов и водосодержащих алюмосиликатов является, по-видимому, обычным явлением для сульфатных включений в минералах пород щелочных массивов Алдана. В.Б. Наумов с соавторами [2008] упоминают о свободном водороде в составе газовой фазы многофазных сульфатсодержащих включений в хромдиопсиде основных пегматоидов Инаглинского щелочного массива, и основываясь на данных В.Л. Барсукова и Б.Н. Рыженко [2001], объясняют появление свободного водорода в составе флюидных сульфатных включений протеканием окислительно-восстановительных реакций в системе дунит—вода при высоких температурах. Наличие свободного H<sub>2</sub> в составе газовой фазы расплавных включений в кварце кальцит-кварцевых карбонатитоидов Мурунского массива может объясняться протеканием окислительно-восстановительных реакций, подобных тем, которые приводят В.Л. Барсуков и Б.Н. Рыженко [Рыженко, 2001] для низкотемпературной области системы диорит—вода, где в нонвариантном твердотельном парагенезисе сосуществуют сульфиды и сульфаты, и где роль потенциал-задающего компонента играет сера:



Таким образом, синтез сульфатов, углеводородов и свободного H<sub>2</sub>, которые обнаружены в составе первичных расплавных и флюидных включений в минералах кальцит-кварцевых карбонатитоидов Мурунского массива, происходил уже после их захвата в результате протекания окислительно-восстановительных реакций между компонентами включений при понижении температуры. Вторичные газовые метановые флюидные включения и вторичные карбонатно-сульфатные включения в кварце захватывались уже при понижении температуры и сдвиге равновесия во флюидной системе в сторону образования сульфата и углеводородов. Подтверждением этому может служить факт преобладания сульфатов в составе постмагматических минералообразующих флюидов гидротермальных образований, генетически связанных с породами карбонатитового комплекса Мурунского массива [Borovikov et al., 2018; Vladkyin et al., 2018].

Принимая во внимание высокую плотность метана в сопутствующих газовых включениях, а также присутствие тяжелых углеводородов, можно заключить, что во время кристаллизации кальцит-кварцевых карбонатитов фугитивность H<sub>2</sub>S при высокой температуре захвата включений была достаточно высока, чтобы обеспечить образование в карбонатитах и чароитовых породах не только пирротина, пирита и халькопирита, часто встречающихся в магматических породах, но и галенита и других экзотических сульфидов, таких как сфалерит, борнит, дигенит, халькозин, ковеллин, халькопирит, идаит (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>6</sub>), молибденит, сульфанит (Cu<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>), кан菲尔лит (Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>), джерфишерит (K<sub>6</sub>(Cu,Fe,Ni)<sub>24</sub>S<sub>26</sub>Cl), мурунскит (K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>), талкусит (Tl<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>) и др. [Конев и др., 1996].

С другой стороны, глубинные К-щелочные породы и кимберлиты выплавляются из ультраосновной мантии (при очень низкой степени плавления — менее 1 %) при помощи тепла плюмов с участием CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, выделяющихся в результате дегазации ядра при его взаимодействии с окисленным силикатным веществом [Добречов, Шацкий, 2012; Владыкин, 2016]. Углеводороды легко растворяются в первичной щелочно-ультраосновной магме и существуют с ней до поздних процессов кристаллизации серии пород этого комплекса. В кимберлитах они выделяются в гидротермальную стадию после кристаллизации кварца совместно с сульфидами в виде разнообразных битумов и до кристаллизации кальцита и гипса. Подобные взаимоотношения часто наблюдаются непосредственно в жеодах гидротермальных жил в кимберлитах. В К-щелочном комплексе Мурунского массива углеводороды и получившиеся при их разделении газы участвуют в минералообразовании силикатных чароитовых пород и самых поздних силикатно-карбонатных кальцит-кварцевых карбонатитов. Восстановительные условия кристаллизации чароитовых пород при участии углеводородов подтверждаются находкой в них значительных количеств самородной меди, дигенита и целого ряда (более 10) самородных минералов и интерметалидов — Cu, Au, Ag, Sb, Bi, Fe-Mn, минералов Pd и Pt (фрудит, спериоллит), а также джерфишерита

$(\text{K}_6(\text{Cu},\text{Fe},\text{Ni})_{24}\text{S}_{26}\text{Cl})$ , мурунскита  $(\text{K}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4)$ , талкусита  $(\text{Ti}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4)$  и битуминозного Fe-Mn-C силиката [Добровольская и др., 1985]. В более низкотемпературных кальцит-кварцевых карбонатитоидах производные мантийных углеводородов выделяются в виде газовых и флюидных включений.

Очевидно, что мантийные углеводороды, участвующие в выплавлении первичной магмы и растворенные в ней, прошли через длительную стадию кристаллизации пород К-щелочного комплекса, от ультраосновных пород до гранитов и отделившегося от них силикатно-карбонатного расплав-флюида и уже значительно отличаются от своего первичного состояния. Нахodka такого большого разнообразия газов — производных первичных углеводородов, описанных в данной статье, может свидетельствовать о мантийном происхождении первичной магмы Мурунского массива и участии в ее выплавлении глубинных углеводородов, водорода и метана.

## ВЫВОДЫ

Результаты изучения расплавных и флюидных включений в кварце и делиите из графических кальцит-кварцевых карбонатитов Мурунского массива позволяют сделать следующие выводы:

1. В первичных расплавных и флюидных включениях обнаружено присутствие  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , а также сульфатов и гидрокарбонатов, в качестве твердых дочерних фаз. Растворы включений содержат  $\text{HS}^-$  и хлориды. В составе включений присутствуют неупорядоченный углерод и битум. Все это свидетельствует об участии в выплавлении первичной магмы глубинных углеводородов, которые затем растворяются в этой магме и после кристаллизации силикатной части магмы выделяются в виде газов в остаточном расплав-флюиде кальцит-кварцевых карбонатитов.

2. Магматическая флюидная фаза, находившаяся в равновесии с кальцитом и кварцем при температуре кристаллизации кальцит-кварцевых карбонатитов Мурунского массива, характеризовалась  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$  составом и восстановленным состоянием — значение  $\text{Eh}$  было ниже значения равновесия сульфат—сульфид либо было близко к нему.

3. Преобладающей формой серы в карбонатитовом расплаве, в результате кристаллизации которого образовались графические кальцит-кварцевые карбонатитоиды Мурунского массива, являлся  $\text{H}_2\text{S}$ , преобладающей формой углерода были карбонаты и  $\text{CO}_2$ . Присутствие сульфидной серы в магматическом расплаве обеспечивало появление сульфидов на стадии кристаллизации карбонатитов.

Данная работа посвящается памяти д.г.-м.н. Н.В. Владыкина, который в свое время принял непосредственное участие в выборе направления исследований и обсуждении результатов, коллекция образцов которого послужила объектом для этого исследования. Авторы признательны рецензентам за ценные комментарии и рекомендации по совершенствованию исследования.

Исследование проведено в рамках проекта госзадания № 0284-2021-0006.

## ЛИТЕРАТУРА

**Алексеев Ю.А.** Карбонатиты Мурунского ультракалиевого щелочного комплекса // Геология и геофизика, 1982 (9), с. 62—68.

**Барсуков В.Л., Рыженко Б.Н.** Температурная эволюция поровых растворов равновесных с породами разной основности // Геология рудных месторождений, 2001, т. 43, № 3, с. 208—226.

**Борисенко А.С.** Анализ солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., Недра, 1982, с. 37—47.

**Владыкин Н.В.** Уникальный Мурунский массив ультракалиевых агпайтовых щелочных пород и карбонатитов — магматизм и генезис // Генетические типы рудных месторождений. ИМГРЭ, 2005, вып. 7, с. 20.

**Владыкин Н.В.** Петрология калиево-щелочных лампроит-карбонатитовых комплексов, их генезис и рудоносность // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1443—1455.

**Владыкин Н.В.** Модель зарождения и кристаллизации ультраосновных—щелочных карбонатитовыхмагм Сибирского региона, проблемы их рудоносности, мантийные источники и связь с плюмовым процессом // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (5), с. 889—905.

**Воробьев Е.И.** Стронций-бариевые карбонатиты Мурунского массива (Восточная Сибирь, Россия) // Геология рудных месторождений, 2001, т. 43, № 6, с. 468—480.

**Воробьев Е.И., Конев А.А., Малышонок Ю.В.** О кальцит-кварцевых породах графической структуры в Мурунском щелочном массиве // Записки ВМО, 1984, ч. 130, вып. 3, с. 300—308.

**Добрецов Н.Л., Шацкий А.Ф.** Глубинный цикл углеводорода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1455—1475.

**Добровольская М.Г., Малов В.С., Владыкин Н.В.** Минералы платины и палладия в чароитовых породах // Докл. АН СССР, 1985, т. 284, № 2, с. 438—442.

**Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А.** Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОГИМ СО РАН, 1996, 221 с.

**Малышонок Ю.В., Воробьев Е.И., Конев А.А., Сапожников А.Н., Арсенюк М.И.** Калиевые амфибол-асбесты в аподоломитовых метасоматитах Мурунского массива // Геология и геофизика, 1988 (2), с. 67—74.

**Наумов В.Б., Каменецкий В.С., Томас Р.Р., Кононкова Н.Н., Рыженко Б.Н.** Включения силикатных и сульфатных расплавов в хромдиопсиде Инаглинского месторождения (Якутия, Россия) // Геохимия, 2008, № 6, с. 603—614.

**Прокофьев В.Ю., Воробьев Е.И.** *P-T* условия образования стронций-бариевых карбонатитов, чарапитовых пород и торголитов Мурунского щелочного массива (Восточная Сибирь) // Геохимия, 1991, № 10, с. 1444—1452.

**Arutyunyan N.R., Kononenko V.V., Gololobov V.M., Obraztsova E.D.** Resonant effects in SERS spectra of linear carbon chains // Phys. Status Solidi (B), 2018, v. 255, 1700254, doi: 10.1002/pssb.201700254.

**Bakar S., Muhamad S., Saad P., Zobir S., Nor R., Siran Y., Rejab S., Asis A., Tahiruddin S., Abdullah S., Rusop M.** The effect of precursor vaporization temperature on the growth of vertically aligned carbon nanotubes using palm oil // Defect and Diffusion Forum, 2011, v. 312—315, p. 906—911, doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.906.

**Bell K.** Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, 1989, 618 p.

**Billström K., Broman C., Schneider J., Pratt W., Skogsmo G.** Zn-Pb ores of Mississippi valley type in the Lycksele-Storuman district, Northern Sweden: A possible rift-related Cambrian mineralisation event // Minerals, 2012, v. 2 (3), p. 169—207, doi: 10.3390/min2030169.

**Borovikov A.A., Vladkyin N.V., Tretiakova I.G., Dokuchits E.Yu.** Physicochemical conditions of formation of hydrothermal titanium mineralization on the Murunskiy alkaline massif, western Aldan (Russia) // Ore Geol. Rev., 2018, v. 95, p. 1066—1075, doi: 10.1016/j.oregeorev.2017.11.007.

**Halama R., Vennemann T., Siebel W., Markl G.** The Grønnedal-Ika carbonatite-syenite complex, South Greenland: carbonatite formation by liquid immiscibility // J. Petrol., 2005, v. 46 (1), p. 191—217, doi: 10.1093/petrology/egh069.

**Kogarko L.N., Henderson C.M.B., Pacheco H.** Primary Ca-rich carbonatite magma and carbonate-silicate-sulphide liquid immiscibility in the upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol., 1995, v. 121, p. 267—274.

**Lawrie K.C., Mernagh T.P., Boreham C.J., Logan G.A.** Evidence for possible zinc transport in hydrocarbon-bearing ( $C_1-C_9$ ) fluids in the formation of Cobar-style deposits? // AGSO Res. Newsl., 1999, v. 31, p. 5.

**Machel H.G.** Some aspects of diagenetic sulphate-hydrocarbon redox reactions // Geol. Soc. Spec. Publ., London, 1987, v. 36, p. 15—28, doi: 10.1144/GSL.SP.1987.036.01.03.

**Qisheng M., Geoffrey S.E., Alon A., Tongwei Z., Yongchun T.** Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons // Geochim. Cosmochim. Acta, 2008, v. 72, p. 4565—4576.

**Shchepetova O.V., Korsakov A., Mikhailenko D., Zelenovskiy P., Shur V., Hiroaki O.** Forbidden mineral assemblage coesite-disordered graphite in diamond-bearing kyanite gneisses (Kokchetav Massif) // J. Raman Spectrosc., 2017, v. 48 (11), p. 1606—1612, doi: 10.1002/jrs.5167.

**Thom J., Anderson G.M.** The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits. I. Experimental results // Geofluids, 2008, v. 8 (1), p. 16—26, doi: 10.1111/j.1468-8123.2007.00201.x.

**Tobola T.** Raman spectroscopy of organic, solid and fluid inclusions in the Oldest Halite of LGOM area (SW Poland) // Spectrochim. Acta, Part A, 2018, v. 189, p. 381—392, doi: 10.1016/j.saa.2017.08.024.

**Vladkyin N.V.** The Malyi Murun volcano-plutonic complex: An example of differentiated mantle magmas of lamproitic type // Geochem. Int., 2000, v. 38 (1), p. 73—83.

**Vladkyin N.V.** The unique Murun Massif of ultra-potassium agpaitic alkaline rocks and carbonatites: magmatism and genesis // Mineralogy, Geochemistry, and Genetic Types of Deposits. Book 2. Genetic Types of Deposits / Eds. E.K. Burenkov, A.A. Kremenetsky. Moscow, IMGRE, 2005, v. 7, p. 20—43.

**Vladkyin N.V., Borovikov A.A., Dokuchits, E.Yu., Tomas V.G.** Genesis of charoite rocks in the Murun Massif, Aldan Shield, Russia // Geochem. Int., 2018, v. 56 (12), p. 1135—1147, doi: 10.1134/S0016702918120108.

**Woolley A.R.** The alkaline rocks and carbonatites of the world. 3. Africa. London, 2001, 366 p.