

УДК 552.11:550.4

ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАФИЧЕСКИХ КАЛЬЦИТ-КВАРЦЕВЫХ КАРБОНАТИТОИДОВ МУРУНСКОГО МАССИВА

И.А. Сотникова¹, А.А. Боровиков², Т.Б. Колотилина¹, Н.В. Алымова¹

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

²Институт 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 деляците кальцит-кварцевых карбонатитоидов (торголитов) Мурунского массива. В первичных расплавных и флюидных включениях установлено присутствие CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 и H_2S , а также сульфатов и гидрокарбонатов в качестве твердых дочерних фаз. Растворы включений содержат HS^- 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$ составом и восстановленным состоянием. Это объясняет появление сульфидов на магматической стадии кристаллизации кальцит-кварцевых карбонатитоидов Мурунского массива. Обосновано предположение, что сульфаты, углеводороды и H_2 , обнаруженные в составе включений, образуются при понижении температуры в результате смещения окислительно-восстановительного равновесия.

Карбонатитоиды, торголиты, флюидные и расплавные включения, термобарогеохимия, кварц, деляцит, 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_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 , and H_2S as well as sulfates and hydrocarbonates as solid daughter phases. The inclusion solutions contain HS^- 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$ 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_2 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 перидотитовой мантии, жидкостной карбонатно-силикатной несмешиваемости, фракционной кристаллизации, постмагматических изменений и ряда других факторов [Bell, 1989; Kogarko et al., 1995; Vladyskin, 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 эпитепимального 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; Vladyskin 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 Большемурунским и Маломурунским массивами (рис. 1). Их общая площадь составляет 150 км², 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-кальсилитовых, 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 туфолав и туфобрекчий. Дайковый комплекс этой фазы представлен лейцитовыми тингуаитами, рихтерит-сандиновыми лампроитами, трахит-порфирами, сиенит-порфирами и эвдиалитовыми луявритами. Поздняя фаза состоит из расслоенного комплекса калиевых силикатно-карбонатных пород, наибольший интерес представляя 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 км². 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. Малышенок 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 разнообразие 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 эпитахсические сростания кварца и кальцита (см. рис. 2), в структурном отношении аналогичные графическим сростаниям 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 (K₂ZrSi₆O₁₅), апатитом, баритом, титанитом, торитом, чароитом, а сульфидно-рудные — пирротинном, 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. %). Делиит — белый, водяно-прозрачный, максимальный размер зерен достигает 1 мм. Содержания в нем TiO₂ не превышают 1.8 мас. %.

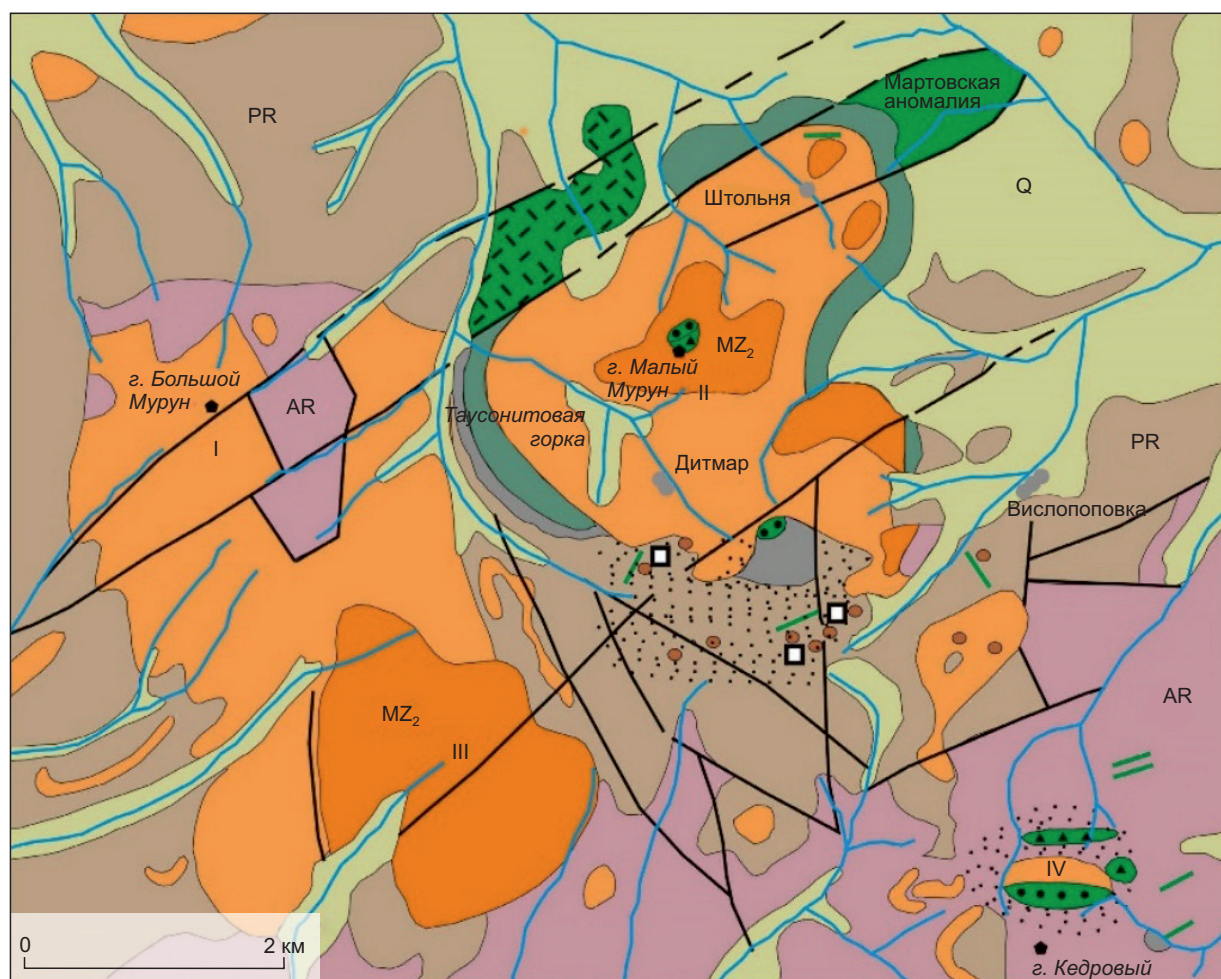


Рис. 1. Схема строения мурунского вулканоплутонического комплекса пород.

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 сенской свиты; 3—14 — мурунский щелочной комплекс, в том числе большемурунский (I), маломурунский (II), дагалдынский (III), кедровый (IV): 3 — шонкиниты, авгитовые сиениты, 4 — щелочные сиениты, 5 — нефелиновые сиениты; 6 — меланократовые сынныриты, сынныриты, якутиты, ийолиты, фергуситы кольцевой интрузии, 7 — полевошпатово-эгириновые породы и эгириолиты, 8 — трахиты, фоиолиты, лейцит-порфиры, туфолавы, 9 — эруптивные брекчии, 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,

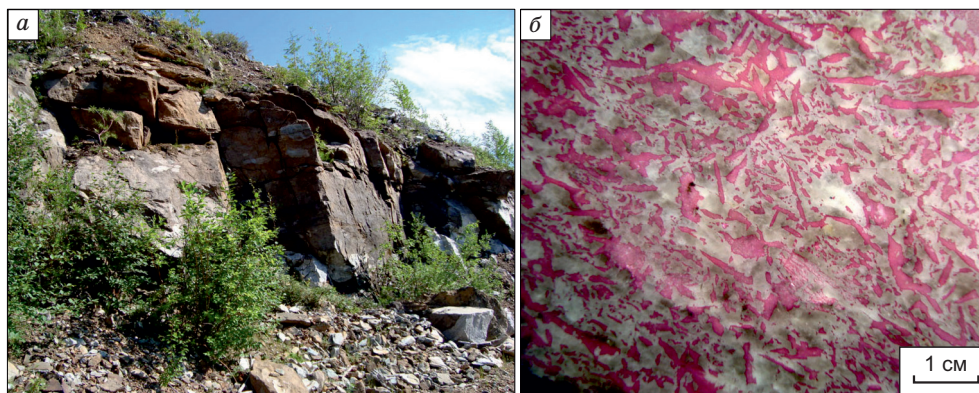


Рис. 2. Коренное обнажение графических кальцит-кварцевых карбонатитоидов (а), графические сростки кальцита (красное) и кварца (белое) (б).

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 MillenniaProS2 (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 газовой-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 пузырьки газа, водно-солевой раствор и тонкозернистый агрегат солей (рис. 5) и газовой-жидкие включения.

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

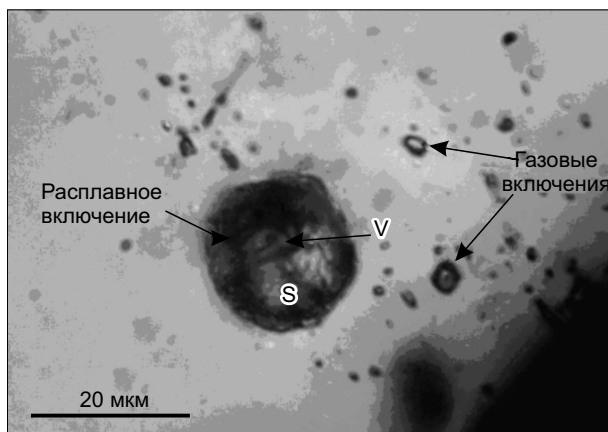


Рис. 3. Первичное расплавное включение в кварце в ореоле сопутствующих ему газовых включений.

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

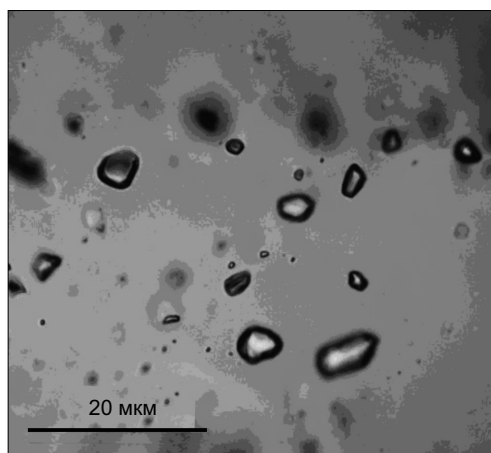


Рис. 4. Газовые флюидные включения в кварце.

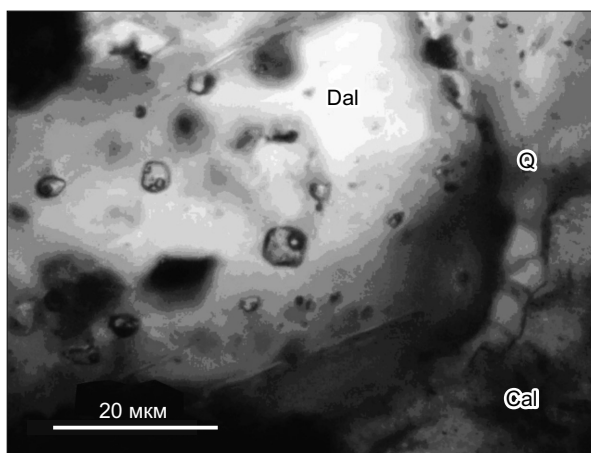


Рис. 5. Первичные многофазные флюидные включения в зерне делиита ($K_2ZrSi_6O_{15}$).

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

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ РАСПЛАВНЫХ И ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

КР-спектры твердых фаз в расплавных включениях содержат полосу 526 см^{-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 см^{-1} , а также слабые в интервале $620\text{—}650\text{ см}^{-1}$. 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	Делиит	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).

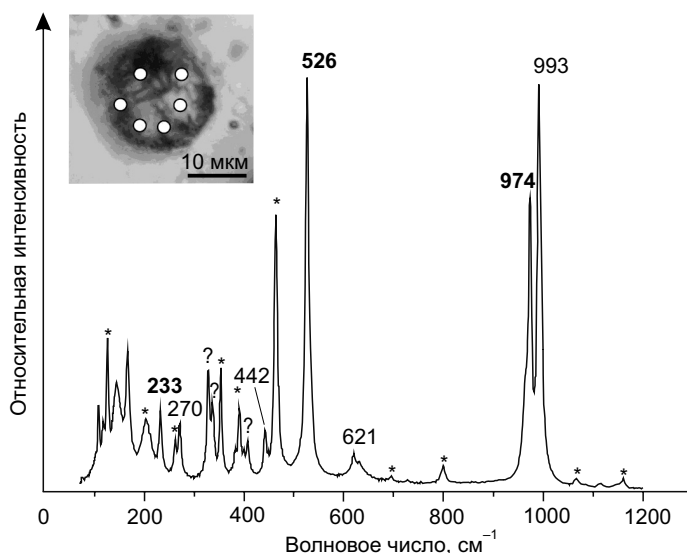
Рис. 6. КР-спектр минеральной фазы расплавленного включения в кварце кальцит-кварцевой графитки.

На фотографии показаны точки экспонирования.

рис. 7, полосы 1358 и 1654—1688 см^{-1}) [Lawrie et al., 1999; Bakar et al., 2011; Billström et al., 2012; Arutyunyan et al., 2017; Shchepetova et al., 2017; Toboła, 2018]. Эффект сильной люминесценции, возникающий при анализе некоторых флюидных включений, свидетельствует о вероятном присутствии битуминозных или нефтеподобных веществ.

Газовая фаза таких включений содержит CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 , водно-солевой раствор — ион HS^- , вторичные газовые включения в кварце — N_2 и 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 делиит—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, содержащим мотив Si_6O_{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 декрипитируют в интервале температур от 450 до 550 $^{\circ}\text{C}$.

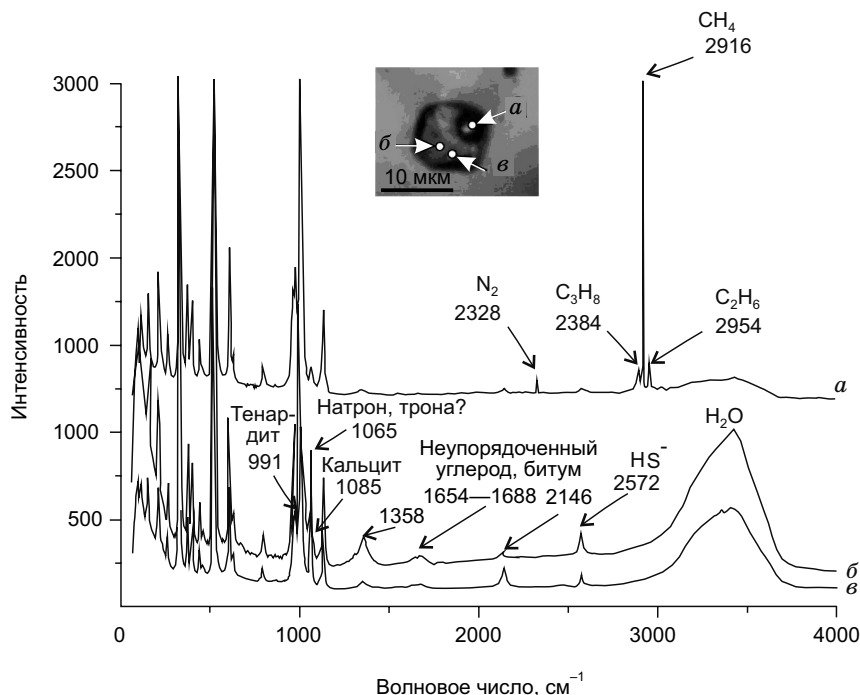


Рис. 7. КР-спектры многофазного включения в зерне делиита ($\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$).

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

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

Точка	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Nb ₂ O ₅	UO ₂	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 $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$) (по методу криометрии [Борисенко, 1982]) газовых включений, сопутствующих расплавленным, вызвало конденсацию жидкости и появление в ней газового пузырька. Включения гомогенизировались при температурах от -86.5 до $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$; плотность газовой фазы оценивалась в 0.22 г/см^3 . В глубоко охлажденных вторичных газовых включениях в кварце появляется кайма жидкости, которая гомогенизируется в газовую фазу при температуре от -89 до $-91\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность газовой смеси в таких включениях составляет 0.08 г/см^3 . Многофазные включения в делиите содержат газ, который сжижается при охлаждении и гомогенизируется в газовую фазу при температуре от -95 до $-89\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность газовой фазы оценивается в 0.085 г/см^3 . Давление, при котором происходила частичная разгерметизация первичных расплавленных включений, составляет величину около 120 МПа , учитывая плотность газовой фазы. Вторичные газовые включения могли быть захвачены при давлении порядка 36 МПа .

ЭЛЕКТРОННАЯ СКАНИРУЮЩАЯ МИКРОСКОПИЯ

Результаты изучения фаз сферического расплавленного 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 $\text{KNaBaTiSi}_4\text{O}_{15}$, либо щербаквиту $\text{BaKNaTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}_2$, но содержащие Са вместо Ва (анализы 5—8, см. табл. 2).

В результате проведенных исследований в кварце и делиите кальцит-кварцевых карбонатитоидов с графической структурой установлено, что первичные расплавленные 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 H_2 . Водно-солевые растворы включений содержат главным образом хлориды и гидрокарбонат натрия. Примечательно, что 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 расплавленных, газовых и газовой-жидких включений в кварце и делиите из графических кальцит-кварцевых карбонатитоидов (торголитов) мурунского щелочного комплекса существенно дополняют результаты предыдущих термобарогеохимических исследований [Прокофьев, Воробьев, 1991].

Так как ранее уже было установлено, что газовая часть флюида в торголитах содержала N_2 и CO_2 [Прокофьев, Воробьев, 1991], особый интерес, на наш взгляд, вызывает присутствие ассоциации восстановленных газов. Этому факту существует несколько объяснений.

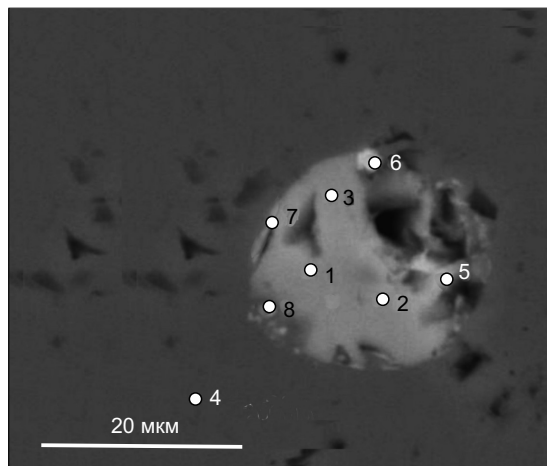


Рис. 8. Расплавленное включение в кварце (см. табл. 2).

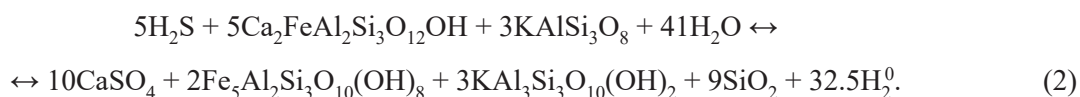
Изображение СЭМ.

Согласно известной химической формуле (1), при высокой температуре сульфат взаимодействует с углеводородами и равновесие в системе неизбежно смещается в сторону образования карбоната и H_2S , 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 $\text{Me}_n\text{CO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$, что фактически соответствует составу карбонатитового расплава, из которого, по-видимому, кристаллизовались кальцит-кварцевые породы.

Присутствие свободного H_2 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_2 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 невариантном твердотельном парагенезисе сосуществуют сульфиды и сульфаты, и где роль потенциал-задающего компонента играет сера:



Таким образом, синтез сульфатов, углеводородов и свободного H_2 , 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; Vladykin 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_2S 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_5FeS_6), молибденит, сульфанит (Cu_3VS_4), канфильдит (Ag_8SnS_6), джерфишерит ($\text{K}_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$), мурунскит ($\text{K}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4$), талкусит ($\text{Ti}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4$) 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_2 , H_2O , K_2O , выделяющихся в результате дегазации ядра при его взаимодействии с окисленным силикатным веществом [Добрецов, Шацкий, 2012; Владыкин, 2016]. Углеводороды легко растворяются в первичной щелочно-ультраосновной магне 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 интерметаллидов — Cu, Au, Ag, Sb, Bi, Fe-Mn, минералов Pd и Pt (фрудит, спериллит), а также джерфишерита

($K_6(Cu,Fe,Ni)_{24}S_{26}Cl$), мурунскита ($K_2Cu_3FeS_4$), талкусита ($Tl_2Cu_3FeS_4$) и битуминозного Fe-Mn-C силиката [Добровольская и др., 1985]. В более низкотемпературных кальцит-кварцевых карбонатитоидх 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. Находка такого большого разнообразия газов — производных первичных углеводородов, описанных в данной статье, может свидетельствовать о мантийном происхождении первичной магмы Мурунского массива и участия 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 CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 и H_2S , а также сульфатов и гидрокарбонатов, в качестве твердых дочерних фаз. Растворы включений содержат 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 H_2O - CO_2 - H_2S составом и восстановленным состоянием — значение 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 H_2S , преобладающей формой углерода были карбонаты и 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 карбонатитовых магм 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., Малышенок 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 ОГГИМ СО РАН, 1996, 221 с.

Малышенок 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, чароитовых пород и торголитов Мурунского щелочного массива (Восточная Сибирь) // Геохимия, 1991, № 10, с. 1444—1452.

Arutyunyan N.R., Kononenko V.V., Gololobov V.M., Obratsova 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., Vladyskin 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.

Vladyskin 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.

Vladyskin 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.

Vladyskin 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.