Восстановленный углекислый флюид как фактор рудогенеза на примере аподоломитовых скарнов Довырена

 © <u>А. Г. Симакин^{1,3}</u>, О. Ю. Шапошникова¹, А. Н. Некрасов¹, Т. П. Салова¹, Е. В. Кислов^{2,4}

 ¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия, ²Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия

 ³Институт физики Земли РАН, Москва, Россия, simakin@ifz.ru
 ⁴Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия

В прослое голубого диопсида из аподоломитовых скарнов Довырена (Сев. Прибайкалье, Россия) обнаружено повышенное (до 0.2 ppm) содержания платины. Голубой цвет диопсида связан с присутствием около 300 ppm VO²⁺, привнесенным из магмы высоко-окисленным преимущественно углекислым флюидом на ранней стадии силисификации доломитов. Платина вместе с серебром, вероятно, поступили вместе с восстановленным углеродсодержащим флюидом на последующих стадиях формирования скарнов. Подобная интерпретация подкрепляется экспериментальными данными по переносу платины в виде карбонила сухим восстановленным флюидом при РТ параметрах близких к условиям магматического скарнообразования. Ключевые слова: платина, флюид, скарн, Довырен, голубой диопсид

лючевые слова. платина, флюид, скарн, довырен, голуоои дионсид

Reduced Carbonic Fluid as a Factor of the Ore-forming Process: an Example of the Dolomite Skarns of Dovyren

<u>A. G. Simakin^{1, 3}</u>, O. Yu. Shaposhnikova¹, A. N. Nekrasov¹, T. P. Salova¹, E. V. Kislov^{2, 4} ¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia ²Institute of Geology SB RAS, Ulan-Ude, Russia ³Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow, Russia, simakin@ifz.ru ⁴Buryatian Geological Institute, Ulan-Ude, Russia

Increased content of Pt of 0.2 ppm was found in the blue diopside layer of dolomite scarn from Dovyren intrusion (northern Transbaikalia, Russia). Blue color of diopside is connected with the presence of about 300 ppm of VO^{2+} transported from the magma by the highly oxidized CO_2 dominated fluid at the early stage of dolomite silicification. Platinum along with silver was brought presumably by the reduced carbonic fluid at the more evolved stage of the scarn formation. This interpretation is supported by the novel experimental data on the Pt mobility in carbonic fluid in the form of carbonyl at the near magmatic PT conditions.

Keywords: Platinum, fluid, skarn, Dovyren, blue diopside

Углекислый флюид генерируется в процессах взаимодействия магм и карбонатов, а также в мантийных условиях при рециклировании углеродсодержащих осадков в мантии. Особенно активно существенно углекислые флюиды генерируются в зонах коллизии и аккреции на пассивных континентальных окраинах. К таковым относились юго-восточные и юго-западные окраины Сибирского кратона в протерозойское время. На расположенном в этой структурной зоне эпи-осадочном месторождении золота Сухой Лог отчетливо проявлен привнос рудных элементов мантийным флюидом, в частности, обогащение сингенетичного осадка золотосодержащего пирита сидерофильными (Ni, Co, Cr, V, Mn), халькофильными (Ag, Cu, Pb, Zn) элементами и Ва, переносимыми мантийным флюидом [1]. Йоко-Довыренский ультрабазит-базитовый платиноносный интрузив также находится в близком структурном положении и имеет тот же возраст 673±22 млн лет [2, 3], что и другие рудные объекты и также был подвержен в процессе становления воздействию мантийного флюида (предположительно, изначально существенно углекислого состава).

Расслоенный Йоко-Довыренский массив формировался длительное время в результате неоднократных внедрений базитовых магм. Об этом лучше всего говорит горизонт с апокарбонатными скарнами, трассируемый через весь интрузив, свидетельствующий о том, часть интрузива под ним была застывшей (возможно частично) при формировании вышерасположенной части интрузива. Глубина становления была не менее 7 км. Согласно двупироксеновому геотермо-барометру, давление, рассчитанное по составу Орх и Срх из перидотитовой зоны, составляло около 2.8 кбар (табл. 25, остальные пары из этой таблицы не удовлетворяют условию равновесия [2]). Давление по мономинеральному амфиболовому барометру также оценивается в 2-3 кбар, по парагенезису низкотемпературных минералов песчаника из нижнего контакта не более 2 кбар. Наличие амфибола однозначно свидетельствует о минимальном давлении порядка 2 кбар безотносительно оценок по минеральным барометрам. Йоко-Довыренский массив – самая поверхностная из серии камер, в которых накапливается магма, генерируемая в мантии. Как правило, серия состоит из трех камер: на глубине Мохо (30-40), на среднекоровой глубине (15 км) и близ поверхности (5-7 км).

Помимо глобального мантийного источника CO₂, эффект которого достаточно трудно строго выделить, в интрузиве происходила локальная генерация CO₂ как на контакте магмы с доломитами, так и в термическом ореоле интрузива. Нами получены новые данные при исследовании петрологогеохимическими методами диопсидовых скарнов и исходных доломитов и кварцитов из эндоконтакта интрузива.

Рентгенофазовый анализ образцов, отобранных по профилю у нижнего контакта, показал, что доломиты частично разложились с образованием периклаза (позднее гидратированного в брусит) и кальцита:

$CaMg(CO_3)_2 = MgO + CaCO_3 + CO_2$.

При давлении 2 кбар и X_{CO2} =1 разложение начинается при 850°С. Степень разложения резко упала в крайней точке опробования в 10 метрах от контакта. Изучение образцов карбонатов на микрозонде позволило обнаружить редкие включения лизардита (Mg₃Si₂O₉(OH)₂), ильменита, магнетита, пирротина. Низкое содержание MgCO₃ в кальците, а также присутствие брусита отвечает низкотемпературной стадии геологической истории карбонатных пород. Также исследован прослой кварцита из карбонатной толщи, отобранный в 100 метрах от контакта. Содержание кремнезема в кварците составляет около 92 мас.%. Из силикатных минералов на микрозонде идентифицированы хлорит, пренит, мусковит, циркон, рутил, пирротин. Интерес представляют находки цинковых фаз – цинкового ильменита и силиката цинка. Наличие в парагенезисе пренита отвечает низкотемпературной (регрессивной) фазе становления: T=200-300°C, давление до 2-3 кбар. Обнаружение цинковых фаз говорит о том, что на определенной стадии концентрация цинка в циркулирующем флюиде была высока. Простейшие расчеты нагрева полупространства от границы с постоянной температурой позволяет оценить поток CO₂ от нижнего контакта за счет разложения доломита в термическом ореоле. В среднем за 1000 лет поток составлял около 100 кг/м²/год (при фоновой температуре 400°C).

Апокарбонатные скарны находят внутри интрузива, максимальные температуры в их истории приближались к магматическим. Эти скарны изучаются с 1960-х годов [2]. Особенно подробно проанализирован процесс формирования магнезиальных скарнов, состоящих из брусита (псевдоморфозы по периклазу), оливина, шпинели [3]. Эти скарны образовались при максимальном нагреве свыше 1100°С с плавлением кальцита. Выносу карбонатного расплава в магму способствовала то, что его плотность (около 2 г/см³) много меньше плотности магмы.

Нами изучены образцы диопсид-волластонитового скарна из блоков бруситовых скарнов в троктолитах и обнаружены признаки его взаимодействия с восстановленным углекислым флюидом при более низкой (близсолидусной) температуре. Согласно анализам (методом ICP-MS) зоны с высоким содержанием голубого диопсида и белой зоны с высоким содержанием кальциевых силикатов обогащены кальцием (Mg/Ca_{at}=0.8-0.7) относительно исходного доломита (Mg/Ca_{at}=1.0). Светлая зона носит признаки выноса кремнезема и привноса кальция. На это указывает сосуществование монтичеллита (Mg_{0.94}Ca_{1.06}SiO₄) и переотложенного диопсида.



Рис. 1. Моновариантные равновесия в магнезиально-кальциевых аподоломитовых скарнах

Сосуществование монтичеллита и диопсида накладывает ограничения на состав флюида. Вопервых, при достаточно низкой температуре происходит реакция карбонизации монтичеллита, связывающая содержание CO₂ во флюиде и минимальную температуру парагенезиса без доломита: 2CaMgSiO₄ + 2CO₂ = CaMgSi₂O₆ + CaMg(CO₃)₂ (1). Согласно нашим расчетам (термодинамика твердых фаз по [4], летучесть CO_2 по [5]) температура при образования осветленной зоны была не ниже 480°С (X_{CO2} около 0) – 725°С (X_{CO2} =1), что ниже температуры разложения доломита на кальцит и периклаз (при P=2 кбар, T=850°С). Во-вторых, как показывают наблюдения (повышенная пористость), монтичеллит образуется при выносе кремнезема флюидом, поэтому активность кремнезема во флюиде связана с температурой:

$CaMgSi_2O_6 = CaMgSiO_4 + SiO_{2Fl}(2)$

Равновесие возможно при низкой активности кремнезема во флюиде. Волластонит с выносом кремнезема в светлой зоне полностью превращается силикат кальция:

$3CaSiO_3 = Ca_3Si_2O_7 + SiO_{2Fl}(3)$

Фазовые превращения в скарнах с переменным содержанием кремнезема правильно анализировать с вполне подвижным SiO₂ [6], а не принимать инертными компоненты SiO₂-CaO-MgO (например, [7]). При этом, реальное соотношение CO₂(CH₄, CO)/H₂O во флюиде в активную стадию скарнообразования на Довырене неизвестно. Подробный анализ изотопного состава скарнов в маломощном (порядка 1 м) эндоконтакте сиенита и карбонатов на Ольхоне (Байкал) показал, что термическое разложение карбонатов происходило при участии стороннего (корового или мантийного) восстановленного углерода [8].

Таким образом, на начальной высокотемпературной стадии происходил привнос флюидом кремнезема из расплава или из включений кварца в осадочных породах с образованием диопсида. На второй стадии флюид выносил кремнезем с образованием зоны кальциевых силикатов с монтичеллитом.

Видимо, на высокотемпературной стадии ванадий был привнесен флюидом из магмы при высокой летучести кислорода. Содержания ванадия в осадочных протолитах карбонатах (5-9 ppm) и кварците (19 ppm) малы. Оба анализа диопсидового прослоя методом ICP-MS дали содержания 300-350 ppm ванадия. Среднее содержание ванадия в кристаллах диопсида (16 точек), найденные методом съемки на спектрометре, составило 345 ppm. Съемка по профилю свидетельствуют о зональном распределении ванадия в диопсиде. Часть зон видимых на BSE изображениях коррелирует с содержания ванадия, а часть нет. Можно отметить, что в некоторых точках соизмеримые и большие содержания в диопсиде имеет титан. Железо, хром, марганец имеют много меньшие содержания. Голубой цвет отвечает вхождению катиона VO²⁺ в состав диопсида (в позицию кальция).

На второй стадии произошло перераспределении микроэлементов. Зона с голубым диопсидом обогащена ванадием (300, 345 ppm), платиной (0.18, 0.034 ppm) и относительно серебром (0.28, 0.057 ppm). Осветленная зона обогащена рением (0.38, 0.40 ppm), при этом она обеднена серебром (ниже 0.02 ppm), платиной (ниже 0.006 ppm). Также можно отметить ее относительное обогащение молибденом (1 против 0.6 ppm в голубом диопсиде) и вольфрамом (1.5 против 0.7-0.8 ppm). Другой особенностью светлой зоны является низкие содержание ниобия и отношение Nb/Ta=3 против нормальных Nb/Ta=13-15 во всех остальных изученных породах (карбонаты, кварцит, голубой диопсид). Эту особенность можно связать с влиянием фтора, который образует более прочные соединения с ниобием и выносит его в большей степени. О высокой активности фтора свидетельствует находка безводного купсидина $Ca_4(Si_2O_7)F_2$. Согласно микрозондовым анализам, содержание фтора в монтечеллите (видимо в форме микрофлюидных включений) также высоко и составляет 0.2-0.6 мас.%.

Окисленная форма ванадия в ванидил-ионе связана с высокой летучестью кислорода в высокотемпературном СО₂. Можно предположить, что при снижении температуры циркулирующий углекислый флюид восстанавливался за счет реакции с магмой и магматическими минералами и насыщался платиной, серебром, халькофильными элементами (As, Cd, Se). При фильтрации восстановленного углекислого флюида при 700<T<950°C происходило формирование осветленной зоны. Граница между зонами резкая, флюид выносил кремнезем и привносил СаО. Из флюида, проникающего в зону голубого диопсида, происходило осаждение платины и серебра. В изученных образцах голубого диопсида концентрации Рt и Ад коррелируют между собой при постоянном содержании ванадия. В осветленной зоне концентрация ванадия падает до 7-6 ррт. Низкие концентрации платины, серебра и ванадия в осветленной зоне, видимо, свидетельствуют о том, что растворимость этих элементов во флюиде была велика. Согласно нашим новым экспериментальным данным [9], платина растворяется в восстановленном углекислом флюиде при сходных РТ параметрах в виде карбонила в заметных количествах (не менее 15 ppm). Устойчивые при атмосферном давлении карбонилы существуют у Ni, V, Mo, Cr, Re. Эти элементы могут попасть в одну геохимическую группу при высокой активности СО во флюиде. При этом углеводороды, преобладающие в системе С-О-Н при более низких температурах и большем содержании водорода, инертны для переноса перечисленных элементов. Растворимость платины велика при высокой летучести кислорода (хлоридные комплексы) и при низкой летучести кислорода (карбонилы). При формировании Рифа Меренского летучесть кислорода оценивается на уровне QFM-2, что говорит о работе второго механизма [9].

Авторы благодарны Ю. К. Карандашеву (ИПТМ РАН) за анализы природных образцов методом ICP-MS

1. Chang Z., Large R.R., Maslennikov V. Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: Evidence for an early timing and a seawater sulfur source // Geology. 2008. V. 36, N 12. P. 971-974.

2. Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1998. 266 с.

3. Wenzel T., Baumgartner L.P., Brügmann G.E., Konnikov E.G., Kislov E.V. Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: the Ioko-Dovyren Intrusion (North Baikal Region, Russia) // Journal of Petrology. 2002. V. 43, N 11. P. 2049-2074.

4. Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // J. Metamorphic Geol. 1998. V. 16. P. 309-343.

5. Duan Z., Zhang Z. Equation of state of the H₂O, CO₂, and H₂O-CO₂ systems up to 10 GPa and 2573.15 K: Molecular dynamics simulations with ab initio potential surface // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 2311-2324.

6. Ferry J.M., Ushikubo T., Valley J.W. Formation of Forsterite by Silicification of Dolomite during Contact Metamorphism // J. Petrology. 2011. V. 52, N 9. P. 1619-1640.

7. Zhou J., Hsu L. C. The stability of merwinite in the system $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$ with CO_2 -poor fluids // Contrib. Mineral. Petrol. 1992. V. 112. P. 385-392.

8. Doroshkevich A., Sklyarov E., Starikova A., Vasiliev V., Ripp G., Izbrodin I., Posokhov V. Stable isotope (C, O, H) characteristics and genesis of the Tazheran brucite marbles and skarns, Olkhon region, Russia // Miner. Petrol. 2017. V. 111. P. 399-416.

9. Simakin A. G., Salova T. P., Gabitov R. I., Isaenko S. I. Dry CO₂-CO fluid as an important potential deep Earth solvent // Geofluids. 2016. V. 16. P. 1043-1057.

Симакин Александр Геннадьевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией ИЭМ РАН, Черноголовка Московской области