

phenocrysts of clinopyroxene (diopside), amphibole (actinolite and tremolite) and olivine within a groundmass of altered amphibole, chlorite, serpentine and carbonates. The parent clinopyroxene is altered to actinolite-tremolite pseudomorphs (5 μ to 2 mm size). Some of the phenocrysts are totally replaced by fine prismatic or fibrous actinolite-tremolite aggregates showing twinning and cleavages at places. These lamprophyres have exceptionally low concentrations of K₂O and Na₂O and show subalkaline to near calcalkaline characters, indicating primitive in nature of source magma. The higher concentration of compatible trace elements and smooth/linear chondrite normalised pattern (Sun and McDonough, 1989) and LREE enriched pattern of Kalwakurthy lamprophyre with negative Eu anomaly indicate their possible origin due to low degree partial melting of mantle derived primary sources (peridotites) at higher pressure at relatively shallower depths than kimberlites and lamproites.

Thus in a nut shell, these intrusions act as fingerprints of alkaline to calc-alkaline magmatism in prevalence of low partial melting in a subduction environment before Proterozoic sedimentation. Furthermore, these occurrences indeed offer a panoramic scope in discovering many more such intrusions of lamprophyres and related rocks like kimberlites and lamproites in this part of the EDC.

REFERENCES

- Debapriya Adhikary, Rajesh Kumar Sahoo and Nirmala Maurya.* Petrography and Geochemistry of New Finding Alkaline Lamprophyre Dyke in Eastern Margin of the Eastern Dharwar Craton, Near, Khammam. – Telangana, India // *Acta Geologica Sinica* (engl. Edition). – 2016. – № 90 (supp. 1). – 197 p.
- Griffin W.L. and O'Reilly S.Y.* Kimberlites and lamproites probe the deep crust of the Dharwar craton, south India [Электрон. ресурс]. – 2004. – Режим доступа: <http://gemoc.mq.edu.au/Annualreport/annrep2004/Reshighlights04.html>, свободный.
- Meshram T.M., Shukla D. and Behera K.K.* Alkaline lamprophyre (camptonite) from Bayyaram area, NE margin of the Eastern Dharwar Craton, southern India. – *Current Science*. – 2015. – Vol. 109 (11). – P. 1931–1934.
- Meshram R. and Rao S.V.* Mineralogy and geochemistry of lamprophyres from Kalwakurthy, Mahbubnagar district, Andhra Pradesh // *Indian Journal of Geosciences*. – 2009. – Vol. 63 (4). – P. 361–372.
- Sun S.-S. and McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle compositions and processes Magmatism in the Oceanic Basins // *Geol. Soc. Spec. Publ.* / Ed.: Saunders A.D. and Norry M.J. – 1989. – № 42. – P. 313–345.

УДК 553.212

А.В. БОЛОНИН

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
(Москва, Россия)*

ХИМИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛЮОРИТ-БАРИТ- СИДЕРИТОВЫХ КАРБОНАТИТОВ КАРАСУГСКОГО Fe-F-Ba-Sr-REE МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ТУВА)

Интрузивные флюорит-барит-сидеритовые карбонатиты Карасугского месторождения (Тува) кристаллизуются из солевого расплава, в котором преобладает хло-

рид железа и участвуют соли щелочных металлов. Состав расплава и основная реакция минералообразования: $6\text{NaFeCl}_3 + 4\text{KF} + 2\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{Ba}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 6\text{FeCO}_3 + 2\text{CaF}_2 + \text{BaSO}_4 + 14\text{NaCl} + 4\text{KCl}$. Наиболее высокотемпературные (550–650°C) рассол-расплавные микровключения в минералах являются псевдопервичными. Их преобладающий Na-K-хлоридный состав соответствует не первичному расплаву, а остаточному расплаву-рассолу.

Ключевые слова: карбонатит, флюорит-барит-сидеритовый ионный расплав, химические реакции.

Табл. 1. Библ. 9 назв. С. 10–15.

A. V. BOLONIN

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry
RAS (Moscow, Russia)*

THE CHEMISTRY OF THE FORMATION OF FLUORITE-BARITE-SIDERITE CARBONATITE IN KARASUG Fe-F-Ba-Sr-REE DEPOSIT (TUVA)

Intrusive fluorite-barite-siderite carbonatite of Karasug deposit (Tuva) crystallized from ionic salt melt, in which is dominated iron chloride with the participation of alkali metal salts. Melt composition and main reaction of mineral formation: $6\text{NaFeCl}_3 + 4\text{KF} + 2\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{Ba}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 6\text{FeCO}_3 + 2\text{CaF}_2 + \text{BaSO}_4 + 14\text{NaCl} + 4\text{KCl}$. The highest temperature (550–650°C) brine-melt inclusions in minerals are pseudo-primary. Their predominant Na-K-chloride composition does not correspond to the primary melt, but is close to the residual brine-melt.

Keywords: carbonatite, fluorite-barite-siderite ionic melt, chemical reactions.

Table 1. References 9. P. 10–15.

В Республике Тыва (Россия) расположено Карасугское месторождение комплексных Fe–F–Ba–Sr–REE руд. В литературе на основе геолого-минералогических данных обоснованы карбонатитовый тип месторождения и интрузивный генезис карбонатитов (Болонин и др., 1984; Никифоров и др., 2005). Однако недавно полученные термобаро-геохимические данные по составу первичных минералообразующих сред в минералах (Prokoryev et al., 2016) не вполне согласуются с представлением об интрузивном генезисе карбонатитов. В этой работе предпринята попытка увязать между собой имеющиеся геолого-минералогические и термобарогеохимические данные с целью расшифровки первичного состава карбонатитового расплава, формы нахождения петрогенных компонентов и вероятных химических реакций минералообразования. Работа в расширенной редакции повторяет англоязычную публикацию (Bolonin, 2018).

Основу комплексных руд месторождения составляют редкоземельные флюорит-барит-сидеритовые карбонатиты. Они слагают тела трубо- и дайкообразной формы размером в десятки-сотни метров. В первичный состав карбонатитов входят (в среднем, мас. %): сидерит — 61, барит и баритоцелестин — 20, флюорит — 12, пирит — 3, бастнезит — 1,5, кварц — 1, апатит — 0,5; постоянные аксессуарные минералы — монацит, уранинит, молибденит, рутил; спорадические минералы — магнетит, анкерит, железистый мусковит, микроклин. Сидерит содержит сравнительно немного примесных компонентов (мас. %): MnO — 1,1, MgO — 1,0, CaO — 0,7, SrO — 0,1. Карбонатиты характеризуются порфириновой структурой: идиоморфные кристаллы размером 0,5–10 мм сидерита, флюорита, барита, пирита, кварца, бастнезита находятся в окружении тонкозернистой (<0,2 мм) флюорит-сидеритовой основной массы. Карбонатиты имеют однородную массивную или директивную текстуру, заключают в себе угловатые обломки вмещающих песчаников и гранитоидов, почти не оказывая на них метасоматического воздействия.

В разное время проведено термобарогеохимическое изучение микровключений во вкрапленниках кубического флюорита и гексагонально-дипирамидального кварца (Кандинов, Харламов, 1978; Prokoryev et al., 2016). К категории первичных отнесены рассол-расплавные включения размером 15–80 мкм. Они состоят из твёрдых солевых фаз (87–92 мас. %), жидкого водно-солевого раствора (10–6%) и жидкого CO₂ (2–3%).

Твёрдые фазы представлены галитом (45–48%) и сильвином (32–30%). Кроме них в разных вакуолях наблюдаются до 5 других фаз, среди которых диагностированы: карбонаты — сидерит (до 10–15%), анкилит, бастнезит; сульфаты — ангидрит, баритоцелестин, феррикопиапит; рудные минералы — галенит, гематит. Температура гомогенизации включений 550–650°C, давление оценивается в 290–360 МПа.

Обращает на себя внимание тот факт, что в составе рассол-расплавных включений мало компонентов, слагающих вещественную основу карбонатитов — CO_3^{2-} , Fe, Ba, Sr, F, S. В сумме они составляют не более 12–16 мас. %. Минералообразование из такого вещества не может протекать магматическим способом, т. е. путём близко одновременной кристаллизации в стабильном объёме внедрённого расплава. Потребуется протекание многократного объёма вещества через зону кристаллизации по механизму гидротермальной или гидротермально-метасоматической системы. Можно предположить, что изученные включения являются псевдопервичными. Их состав не соответствует первичному расплаву, но, как будет показано ниже, коррелирует с остаточным рассол-расплавом. Попробуем гипотетично реконструировать вероятный химический состав первичного расплава, из которого образовались флюорит-барит-сидеритовые карбонатиты, а также обозначим возникающие при этом проблемы. Ниже рассматриваются два варианта состава. В обоих вариантах, вслед за Treiman and Schedl (1983), Jones et al. (2013), карбонатитовый расплав рассматривается как ионная жидкость, что принципиально отличает его по условиям кристаллизации от структурированных и полимеризованных силикатных расплавов.

Первый вариант. Первичная магма является конгруэнтным расплавом тех компонентов, которые слагают карбонатит: $\text{FeCO}_3 + \text{CaF}_2 + (\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$. Этот расплав при одноактном внедрении и двухступенчатой кристаллизации (вкрапленники – основная масса) мог заполнить и минерализовать весь объём карбонатитовых тел. Такому механизму минералообразования соответствуют наблюдаемые особенности строения субвулканических карбонатитов — порфириовидная структура, флюидального типа директивная и полосчатая текстуры, автолитовые брекчии, протоклаз вкрапленников.

Экспериментами по плавлению в системе CaCO_3 (31,2%) – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (24,9%) – CaF_2 (13,5%) – BaSO_4 (10,4%) – $\text{La}(\text{OH})_3$ (20,0%) получено стекло при $T = 650^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа (Jones and Wyllie, 1983). Это доказывает существование расплава кальцит-флюорит-барит при сравнительно низких P-T условиях, приемлемых для субвулканических карбонатитов. Однако сидерит имеет очень низкую температуру термической диссоциации (490°C при атмосферном давлении) по сравнению с кальцитом (900°C). Эксперименты, которые показывали бы устойчивость карбоната железа в магматических условиях, автору неизвестны.

Второй вариант. Магма представлена ионным солевым расплавом, в котором помимо породообразующих элементов (Fe, Ba, Sr, Ca, O, C, S, F) присутствуют легкоплавкие соли щелочных металлов. На это прямо указывает доминирование Na и K в изученных включениях. В *таблице 1* приведены разнообразные простые соли породообразующих элементов. В условиях карбонатитообразования при высоком давлении сохраняется разделение компонентов на легкоплавкие – тугоплавкие.

Таблица 1. Температура (°C) плавления и разложения (рз) соединений при 100 кПа (Википедия: <https://ru.wikipedia.org/wiki>)

хлориды		фториды		карбонаты		сульфаты		сульфиды	
FeCl₂	677	FeF ₂	1102	FeCO ₃	490 рз	FeSO ₄	700 рз	FeS	1194
CaCl₂	772	CaF ₂	1418	CaCO ₃	900 рз	CaSO ₄	1450	CaS	2525
BaCl ₂	962	BaF ₂	1368	BaCO ₃	1400 рз	BaSO ₄	1580	BaS	2200
SrCl₂	874	SrF ₂	1477	SrCO ₃	1350 рз	SrSO ₄	1580 рз	SrS	>2000
NaCl	801	NaF	993	Na₂CO₃	852	Na₂SO₄	883	Na ₂ S	1176
KCl	776	KF	846	K₂CO₃	891	K ₂ SO ₄	1069	K₂S	471

Примечание. Полу жирным шрифтом выделена группа солей с относительно низкой температурой плавления (471–891°C) при нормальном давлении — это хлориды Na, K, Fe, Ca, Sr, а также Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SO₄, KF, K₂S.

Конкретизируем наиболее вероятную химическую форму нахождения основных компонентов в расплаве. Железу в высокотемпературных условиях свойственно соединение с хлором в виде NaFeCl_3 , KFeCl_3 (Тагиров, Коржинский, 2001). Кальций в экспериментальных и природных расплавах (лава действующего африканского вулкана Олдоиньо-Ленгаи) находится в форме двойных солей $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (Jones et al., 2013). В таких же соединениях могут находиться другие щёлочноземельные элементы — барий и стронций. Сера и фтор образуют легкоплавкие соли — K_2S , Na_2SO_4 , NaF , KF (см. табл. 1).

Кристаллизация расплава началась с выделения пирита:

$\text{NaFeCl}_3 + 2\text{K}_2\text{S} = \text{FeS}_2 + \text{NaCl} + 2\text{KCl} + 2\text{K}^+$ (здесь и далее подчёркиванием выделена твёрдая фаза, стрелкой — газ, без выделения — жидкая фаза).

Большое количество в карбонатитах сульфата (~20 мас. %) свидетельствует о значительном переходе первичной сульфидной серы в сульфатную. Лишь отчасти появление сульфат-иона можно объяснить взаимодействием расплава с летучими компонентами: $\text{K}_2\text{S} + 2\text{NaF} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KF} + \text{CH}_4\uparrow$. Скорее всего, имело место резкое повышение окислительного потенциала за счёт внешнего источника кислорода, хотя его природа и способ проникновения в высокобарическую магматическую систему остаются неясными.

Для кристаллизации из расплава главных породообразующих минералов (сидерита, флюорита и барита) достаточно реакций ионного обмена, напр.:

$6\text{NaFeCl}_3 + 4\text{KF} + 2\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{Ba}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 6\text{FeCO}_3 + 2\text{CaF}_2 + \text{BaSO}_4 + 14\text{NaCl} + 4\text{KCl}$.

В этой химической реакции коэффициенты подобраны так, что молярное соотношение минералов в продуктах реакции соответствует их весовому соотношению в карбонатитах. Из реакции видно, что преобладание в первичном расплаве хлорида железа обеспечивает связывание щелочных элементов в химически неагрессивной хлоридной форме. Этим можно объяснить отсутствие на месторождении щелочного метасоматизма вмещающих пород, характерного для многих карбонатитовых массивов. Из той же реакции следует, что остаточный хлоридный расплав по своему объёму намного превосходит кристаллическую фазу. Пока не найдены ответы на вопросы: каким образом и куда из кристаллизующегося расплава мог быть удалён огромный объём Na-K-хлоридов и какое отражение это могло найти в морфологии и текстуре карбонатитов?

Очевидно, что остаточный хлоридный расплав концентрировал в себе флюидную компоненту и содержал остатки породообразующих элементов. К такому рассолу-расплаву и приближаются изученные включения в минералах флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов. Псевдопервичный характер включений можно объяснить тем, что кристаллизация происходит путём реакций ионного обмена. В этом случае растущий минерал в граничном слое постоянно окружён плёнкой жидких продуктов реакции, то есть хлоридами Na и K. Вместе с флюидом они могли консервироваться во включениях при условии замедленного притока свежих порций расплава к граничному слою. Такое условие выполнимо в относительно вязком (по сравнению с гидротермальным раствором) солевом расплаве.

В реальных условиях карбонатитообразования может иметь место комбинация двух выше рассмотренных вариантов. Основные породообразующие компоненты присутствуют как в виде эвтектической выплавки непосредственно CaF_2 , BaSO_4 и FeCO_3 , так и в форме легкоплавких солей в соединении со щелочными металлами. Предполагается насыщенность расплава летучими компонентами, что подтверждается большой долей газовой-жидкой фазы в кристаллофлюидных включениях и распространением взрывных брекчий в строении карбонатитовых тел.

На постмагматическом этапе флюорит-барит-сидеритовые карбонатиты Карасугского месторождения подверглись пневматолитовой гематитизации, гидротермальной целестинизации и окварцеванию (Болонин и др., 1984). Видимо, на стадии гематитизации в минералах карбонатитов образовались первично-вторичные кристаллофлюидные

включения с температурой гомогенизации 480–420°C, а гидротермальное окончание процесса зафиксировалось во флюидных включениях, гомогенизирующихся при 380–250°C (Кандинов, Харламов, 1978; Prokopyev et al., 2016).

Гематитизация в карбонатитовых телах проявлена в линейных вертикальных зонах глубиной до 400 м. Таблитчатые метакристаллы гематита (спекулярита) рассеяны в сидеритовом агрегате. Атомное процентное содержание железа в гематите в два раза больше, чем в сидерите. Следовательно, при изобъемном замещении сидерита гематитом железо не только заимствовало из сидерита, но и привносилось дополнительно. Трёхвалентное железо могло мигрировать в газовой фазе в форме хлорида FeCl_3 , имеющего низкую температуру кипения — 315°C. Окислительный переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в остаточном магматическом очаге мог состояться в результате проникновения метеорного кислорода по зонам глубокой трещиноватости в телах остывающих карбонатитов. Гематитизация выражается химической реакцией, которая включает в себя газовый привнос хлорида железа и термическое разложение сидерита:

$$2\text{FeCO}_3 + 2\text{FeCl}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{CO} \uparrow + 6\text{HCl} \uparrow.$$

Заключение. При попытке расшифровать физико-химические условия образования флюорит-барит-сидеритовых карбонатитов Карасугского месторождения возникает ряд вопросов, которые имеют общее значение для понимания генезиса феррокарбонатитов. В их числе: 1) солевой карбонатитовый расплав является ионной жидкостью, и выделение из него минералов происходит в результате реакций ионного обмена; 2) кристаллофлюидные включения существенно Na-K-хлоридного состава могут иметь псевдопервичный характер и соответствовать не химическому составу первичного карбонатитового расплава, а остаточному рассол-расплаву; 3) железо в первичном расплаве находится преимущественно в хлоридной форме; 4) в первичном расплаве участвуют также соли натрия и калия, не фиксируемые в продуктах кристаллизации; 5) преобладание сульфатной серы над сульфидной ставит вопрос о внешнем источнике кислорода и механизме его поступления в высокобарическую магматическую систему; 6) неясным остаётся механизм удаления из кристаллизующегося расплава большого объёма остаточных хлоридов Na и K; 7) постмагматическая высокотемпературная гематитизация карбонатитов является результатом термического разложения сидерита и газового привноса хлорида железа.

Для ответа на эти и другие вопросы необходимы высокотемпературные эксперименты в системе сидерит – барит – флюорит ± соли щелочных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- Болонин А.В., Кайкова Т.М., Комарницкий Г.М. О карбонатитовой природе комплексного железо-флюорит-барит-редкоземельного месторождения // Изв. вузов. Геология и разведка. – 1984. – № 3. – С. 59–64.
- Кандинов М.Н., Харламов Е.С. Физико-химические условия образования флюорита из галоидно-щелочных расплавов-рассолов // Теория и практика термобарогеохимии. – М.: Наука, 1978. – С. 137–138.
- Никифоров А.В., Болонин А.В., Сугоракова А.М. и др. Карбонатиты Центральной Тувы: геологическое строение, минеральный и химический состав // Геология рудных месторождений. – 2005. – Т. 47. – № 4. – С. 1–23.
- Тагиров Б.Р., Коржинский М.А. Формы нахождения железа (II) в $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-(\text{CO}_2)$ флюиде при 500–600°C и давлении 2 кбар // Геохимия. – 2001. – № 9. – С. 943–950.
- Bolonin A. The Chemical Mechanism of the Formation of Fluorite-Barite-Siderite Carbonatite in Karasug Fe-F-Ba-Sr-REE Deposit // Open Journ. of Geology. – 2018. – № 8. – P. 399–403.
- Jones A.P. and Wyllie P.J. Low-temperature glass quenched from a synthetic, rare earth carbonatite: implications for the origin of the Mountain Pass Deposit, California // Econom. Geol. – 1983. – № 78. – P. 1721–1723.
- Jones A.P., Genge M. and Carmody L. Carbonate Melts and Carbonatites // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. – 2013. – № 75. – P. 289–322.
- Prokopyev I.R., Borisenko A.S., Borovikov A.A., Pavlova G.G. Origin of REE-rich ferrocarbonatites