

УДК 552.331(571.54)

РОЛЬ СУЛЬФАТОВ В ОБРАЗОВАНИИ КАРБОНАТИТОВ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

© 2003 г. А. Г. Дорошкевич, О. В. Кобылкина, Г. С. Рипп

Представлено академиком Л.Н. Когарко 08.07.2002 г.

Поступило 09.07.2002 г.

Одной из главных особенностей карбонатитов Западного Забайкалья является высокая концентрация в них сульфатной серы, в 2–10 раз превышающая содержание в среднем кальцитовом карбонатите. Карбонатиты сформировались в позднем мезозое, связаны с щелочно-основными высококалийными породами и относятся к редкоземельному (Аршанское, Южное) и существенно барий-стронциевому (Халюта, Ошурково) типам [1]. Они характеризуются почти полным отсутствием сульфидной серы, что вместе с преобладанием окисного железа над закисным свидетельствует о высоком потенциале кислорода при образовании карбонатитов и предполагает участие сульфатов в их формировании.

Сульфаты как самостоятельные минеральные фазы, хотя и не столь часто, встречены в основном в силикатных магматических породах. Они установлены в виде вкрапленников в магматических минералах и дочерних фазах различных по составу расплавных включений [2]. Бариевый целестин был обнаружен в мантийных ксенолитах базанитовых лав острова Фернандо-де-Норонга [3]. Ярким примером магматического происхождения сульфатов являются лавы трахиандезита Эль-Чичон [4], дацитов Пинатубо [5], андезитов Новой Гвинеи [6] с фенокристаллами ангидрита.

Сложнее обосновывается природа магматических сульфатов в карбонатитах, хотя такая возможность была показана в свое время экспериментами Ф.Дж. Кюльмера с соавторами еще в 70-е годы [7].

К числу объектов с магматическими сульфатами могут быть отнесены карбонатиты Западного Забайкалья, в которых участие сульфатной фазы прослеживается от магматических силикатных пород до щелочных метасоматитов и гидротермалитов. Содержание SO_3 в карбонатитах Халютинского поля варьирует (мас.%) в интерва-

ле 2.85–13.6, Ошурковского 0.68–8.82, Аршанского 1.42–10.82, Южного 0.83–3.08.

В карбонатитах перечисленных участков присутствуют бариты, целестины и барито-целестины. Присутствие сульфатной серы характерно также для даек шонкинитов и щелочных сиенитов, распространенных на площади Халютинского поля, для которых обосновывается комагматичность с карбонатитами. Они содержат соответственно 0.67 и 0.45 мас.% SO_3 . В них распространены интерстициальные выделения высокобариевого целестина в ассоциации с кальцитом, гастингситом, пироксеном, апатитом. Барит и целестин являются также обычными минералами щелочных метасоматитов и гидротермалитов Ошурковского участка и Халютинского рудного поля.

Проведенные нами вещественно-геохимические исследования показывают, что состав сульфатных минералов (кроме наиболее распространенных барита и целестина) существенно более многообразен, а роль сульфатной фазы в формировании карбонатитов выше, чем это кажется на первый взгляд. Высокая концентрация SO_3 отмечается в различных типах пород, а также в фосфатных минералах (апатите, бритолите, монаците). Особый интерес представляют обнаруженные сульфатные фазы в первичных расплавных солевых включениях. Они установлены в пироксене, титаните шонкинитов, бастнезите из карбонатитов.

Изученный бастнезит на участке Южном представлен хорошо образованными таблитчатыми кристаллами в парагенезисе с флюоритом, кальцитом, небольшими количествами магнезиально-биотита, барито-целестина, альбита. Эта ассоциация слагает шлировые выделения в карбонатитах и имеет размеры от первых до 15 см в сечении. Происхождение ее подобно миаролам, образующимся в силикатных магматических породах, и представляет собой продукты сегрегации флюидной фазы, накапливавшейся при кристаллизации карбонатитового расплава.

В бастнезите присутствуют первичные существенно солевые и вторичные газовой-жидкие

включения. Первичные включения выполнены солевой фазой (60–90%) с небольшим количеством газа и жидкости. Полная гомогенизация их не была достигнута. В результате высокого внутреннего давления во включениях часть из них в интервале температур 480–500°C декрепитировала. Другая часть при температуре около 520°C становилась недоступной для визуального наблюдения, так как бастнезит в атмосфере воздуха становился непрозрачным. В нагретых до указанных температур включениях оставалось еще 45–60% негомогенизированной твердой солевой фазы, а в некоторых включениях присутствовала также нерастворенная газовая фаза. Подобный состав включений и характер их поведения при нагревании имеют место и на Аршанском проявлении.

Гомогенизация флюидных включений, фиксирующих гидротермальную стадию, происходила на участке Южном в интервале 362–406°C. Близкие температуры гомогенизации (345–400°C) имеют вторичные включения в бастнезитах и флюоритах Аршанского участка.

В шонкинитах изучены пироксен и титанит. Первый, представленный диопсидом, содержащим 22–47% эгиринового минала, образовался на начальной стадии кристаллизации пород, а титанит выделился на позднемагматической. В обоих минералах присутствуют две группы включений. Одна из них представлена твердыми фазами, среди которых диагностированы высокобариевый целестин, кальцит. Другая группа включений, относящихся к первичным, сложена на 80–90% солевой фазой с небольшим количеством газа и жидкости. Из-за высокого внутреннего давления полной гомогенизации состава этих включений достигнуть не удалось, при температуре 400°C они декрепитировали. В то же время расчеты, проведенные по составу клинопироксена и сосуществующего силикатного расплава по [8], дают субсолидусную температуру, равную 915°C. Обособленное нахождение силикатных, сульфатных и карбонатных фаз свидетельствует о разделении сульфатно-карбонатно-силикатного расплава на несмешивающиеся силикатную и сульфатно-карбонатную фазы.

Химические анализы сульфатсодержащих фаз в первичных солевых включениях бастнезита Южного, пироксена и титанита Халютинского участка показаны в табл. 1. Среди дочерних минералов первичных включений бастнезита установлены соли Ca, Na, K, Sr, Ba и фазы смешанных составов. Составы их соответствуют ангидриту, барито-целестину, целестину, тенардиту, арканиту, афталиту, глаубериту. Анализами выявилось необычно широкое распространение сульфатов натрия и калия. Они, так же как и высокие концентрации щелочей, установлены во включениях карбонатитового комплекса Калкфелд [9],

подтверждают предположение С.В. Соколова с соавторами [10] о существенной роли щелочей в формировании карбонатитов.

В дочерних фазах включений из шонкинита установлены магнезиальный биотит, кальцит, ангидрит и высокобариевый целестин. При этом в пироксене сульфатные минералы ассоциируют с биотитом, в титаните – с кальцитом.

Исследования показывают, что составы сульфатов в шонкинитах и карбонатитах существенно различаются. В первых распространены в основном сульфаты Ca, Sr и Ba, в то время как в карбонатитах широко представлены также сульфаты щелочей и соли сложных составов (см. табл. 1), содержащих, как правило, повышенные или высокие концентрации Na и K. Можно предполагать, что причиной последнего послужил дефицит кремнезема и глинозема в карбонатитовом расплаве, элементов, необходимых для связывания щелочей в силикатные фазы.

В связи с этим интересно отметить, что в любезно переданных нам результатах экспериментов, проведенных Н.И. Сук с карбонатно-силикатными системами с серой, барием и стронцием, в отликвировавшем карбонатном расплаве отмечается присутствие участков повышенных концентраций серы, коррелирующихся с содержаниями калия.

Следует отметить также, что участие сульфатной серы в процессах карбонатитообразования фиксируется высокими концентрациями ее в апатите, монаците из карбонатитов, комагматичных им силикатных пород и метасоматитов (табл. 2). Такие концентрации SO_3 в фосфатных минералах отражают специфические условия их образования. Это было подтверждено экспериментами [11–13], в которых отмечалась зависимость уровня концентрации сульфата в породах и минералах от количества SO_3 в силикатных расплавах. Подобные результаты были получены также при экспериментах, проведенных на материале ангидритсодержащих дацитов Пинатубо [12], где содержание SO_3 в апатите достигает 1.0 мас. %.

Сульфатная фаза (в среднем около 1 мас. %) присутствует и в монаците Халютинского месторождения (см. табл. 2), что также свидетельствует об обогащенности расплава сульфатной фазой (специфичности состава расплава). К числу таких случаев, вероятно, может быть отнесен описанный А.Г. Булахом с соавторами [14] монацит из карбонатитов Вуориярви, которыми показано вхождение SO_3 в структуру этого минерала.

Известно не столь много случаев высокой концентрации серы в минералах группы апатита. К ним могут быть отнесены апатиты (в среднем 1.5 мас. % SO_3) и бритолиты (0.5–0.87 мас. % SO_3) Мушугайского месторождения (Монголия). Для этого месторождения характерно, так же как для

Таблица 1. Химические составы сульфатных фаз в первичных включениях минералов из шонкинита и карбонатитов Западного Забайкалья (мас. %)

№ п.п.	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	BaO	SO ₃	F	Cl	Сумма
Шонкинит (Халютинское поле)									
1	35.97	0.14	0.25	2.97	He опр.	56.48	He опр.	He опр.	99.64
2	He опр.	He опр.	He опр.	33.04	20.04	39.75	»	»	92.83
3	»	»	»	32.74	20.38	39.14	»	»	92.26
4	42.45	0.0	0.5	0.0	He опр.	55.51	0.0	»	98.85
5	He опр.	He опр.	He опр.	38.93	14.95	44.39	He опр.	»	98.27
Карбонатиты (Южный участок)									
6	33.43	3.42	3.71	3.25	0.0	43.16	6.55	0.099	93.62
7	29.00	4.86	1.79	3.11	0.0	41.61	6.37	0.10	86.85
8	23.88	4.75	2.48	2.05	0.18	43.40	6.61	0.14	83.49
9	25.55	3.94	0.89	0.0	0.77	36.79	5.99	0.14	74.07
10	0.72	25.95	1.40	0.0	0.0	44.32	2.59	0.0	75.81
11	0.33	24.84	3.11	0.0	0.0	46.19	0.0	0.0	75.81
12	0.15	46.96	0.85	0.0	0.0	49.72	0.0	0.0	98.21
13	0.79	9.06	36.07	0.0	0.0	38.07	0.97	0.06	86.17
14	0.47	8.16	40.03	0.0	0.0	38.46	1.25	0.0	88.46
15	0.49	14.07	28.55	0.0	0.0	40.86	0.88	0.0	85.17
16	0.43	13.77	30.07	0.0	0.0	42.39	1.41	0.0	89.75
17	3.78	1.22	3.53	30.39	5.51	31.68	5.51	0.0	78.64
18	2.86	4.27	5.13	17.36	3.45	24.46	8.52	0.12	66.16
19	8.95	19.52	1.30	0.0	0.24	37.49	6.33	0.18	74.44
20	9.43	15.38	0.93	0.0	0.57	21.98	6.03	0.16	54.74
21	16.31	5.63	1.59	0.0	0.36	25.56	4.49	0.13	54.06

Примечание. 1–3 – в пироксене; 4, 5 – в титаните; 6–21 – в бастнезите. Содержание фтора в части анализов обусловлено захватом матрицы. Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе MAP-3 С.В. Канакиным. Дефицит полученных сумм обусловлен частично присутствием CO₂, воды и РЗЭ, а также недостаточно качественной полировкой минеральных фаз, связанной со сложностью приготовления препаратов.

Таблица 2. Содержание сульфатной серы (мас. %) в фосфатных минералах из карбонатитов, метасоматитов и силикатных щелочных пород Западного Забайкалья

Порода	Минерал	Число анализов	Содержание SO ₃	
			от-до	среднее
Халютинское месторождение				
Шонкинит	Апатит	2	0.65–0.70	0.67
Сиенит	»	2	1.27–1.28	1.27
Кальцитовый карбонатит	»	19	0.30–1.79	0.89
	Монацит	6	0.60–1.11	0.90
Доломитовый карбонатит	Апатит	5	0.94–1.76	1.35
Ошурковское месторождение				
Щелочной метасоматит	Апатит	3	0.24–0.88	0.53
Кальцитовый карбонатит	»	3	0.53–0.74	0.64
Верхне-Шалутайское месторождение				
Кальцитовые жилы с апатитом и флогопитом	»	3	0.61–0.97	0.80

Примечание. Анализы выполнены С.В. Канакиным на рентгеновском микроанализаторе MAP-3 Геологического института СО РАН.

западнозабайкальских карбонатитов, присутствие целестина, ангидрита, барита. Эти минералы встречены в дочерних фазах в силикатно-солевых и солевых расплавленных включениях магматических пород [15, 3].

Можно предполагать, что сульфаты и в первую очередь сульфаты щелочей в карбонатитах Западного Забайкалья присутствовали в значительно больших количествах. Об этом можно судить по следам выщелачивания еще недиагностированных растворимых фаз, обусловивших появление в породах кавернозных текстур и особенно в участках распространения барита и барито-целестина. Последние практически во всех случаях представляют собой пористый агрегат. Такая кавернозность на Халютинском участке отмечается вплоть до самых глубоких горизонтов (180 м) карбонатитовых тел.

Пустоты в карбонатитах иногда заполнены ярозитом, образовавшимся в результате переотложения растворимых сульфатов.

В связи с этим следует отметить, что на площадях, прилегающих к проявлениям карбонатитов, грунтовые воды характеризуются высокой концентрацией сульфатов калия и натрия ($\text{Na} + \text{K} - 46\%/\text{дм}^3$ от суммы катионов), а в озерах Оронгойской впадины, к бортовой части которой приурочены проявления карбонатитов, присутствуют осадки беркеита.

Высокие концентрации сульфатной фазы в карбонатитах и участие ее в формировании пород позволяют ставить вопрос о выделении сульфатного типа карбонатитов. К такому типу могут быть отнесены месторождения Маунтин-Пасс (Северная Америка), Мушугай-Худук, Баян-Хошуу (Южная Монголия).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 99-05-64435).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pinn G.C., Kobylkina O.V., Doroshkevich A.G., Sharkishinov A.O.* Позднемезозойские карбонатиты Западного Забайкалья. Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, 2000. 224 с.
2. *Андреева И.А., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Конюшкова Н.Н.* // Петрология. 1998. Т. 6. № 3. С. 307–315.
3. *Kogarko L.N., Kurat G., Ntaflos T.* // *Contribs Mineral. and Petrol.* 2001. V. 140. P. 577–587.
4. *Luhr J.F., Carmichael I.S., Varekamp J.C.* // *Volcanol. Geotherm. Res.* 1984. V. 23. P. 69–108.
5. *Carroll M., Rutherford M.J.* // *Petrology.* 1987. V. 28. P. 781–801.
6. *Arculus R.J., Johnson R.W., Chappell B.W. et al.* // *Volcanol. Geotherm. Res.* 1983. V. 18. P. 215–247.
7. *Кюльмер Ф.Дж., Высоцкий А.П., Тамтл О.Ф.* В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969. С. 301–313.
8. *Putirka K., Jonson M., Kinzler R. et al.* // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1996. V. 123. P. 92–108.
9. *Buhn B., Rankin A.H.* // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1999. V. 63. P. 3781–3797.
10. *Соколов С.В., Векслер И.В., Сенин В.Г.* // Петрология. 1999. Т. 7. № 6. С. 644–652.
11. *Katsura T., Nagashima S.* // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1974. V. 38. P. 517–531.
12. *Barker L., Rutherford M.J.* // *Earth Sci.* 1996. V. 87. P. 243–250.
13. *Luhr J.F.* // *Petrology.* 1984. V. 31. P. 1071–1114.
14. *Bulakh A.J., Nesterov A.R., Zaitsev A.N. et al.* // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 2000. Bd. 5. S. 217–233.
15. *Андреева И.А., Наумова В.Б., Коваленко В.И. и др.* // ДАН. 1994. Т. 337. № 4. С. 499–502.