

# ВОССТАНОВЛЕННЫЙ УГЛЕКИСЛЫЙ ФЛЮИД: РОЛЬ В ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ V, CR И ЭПГ В КОНТАКТЕ РАССЛОЕННОГО УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВОГО ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО МАССИВА (СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

© 2019 г. А. Г. Симакин<sup>1,\*</sup>, Е. В. Кислов<sup>3</sup>, Т. П. Салова<sup>1</sup>,  
О. Ю. Шапошникова<sup>1</sup>, А. Н. Некрасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН  
ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

<sup>2</sup>Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН  
ул. Б. Грузинская, 10, Москва, 123242, Россия

<sup>3</sup>Геологический институт СО РАН  
ул. Сахьяновой, 6а, Улан-Удэ, 670042, Россия

\*E-mail: simakin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 14.02.2018 г.

Получена после доработки 22.04.2018 г.

Получены новые геохимические данные по породам экзоконтакта и апокарбонатным скарнам Йоко-Довыренского расслоенного ультрабазит-базитового интрузива (Северное Прибайкалье). На начальной стадии в них присутствовал существенно углекислый флюид с высокой летучестью кислорода (вплоть до  $NNO + 3-4$ ), образующийся как при частичном термическом разложении доломита, так и в результате реакции кремнезема и карбонатов. Установлено, что голубой диопсид из скарнов обогащен платиной до 0.2 г/т и ванадием 300 г/т, а в волластонитовой зоне наблюдается повышенное содержание рения (до 0.4 г/т). Редкоземельный спектр приконтактного кварцита идентичен спектрам флогопитсодержащих лерцолитов из нижнего контакта Йоко-Довыренского массива. Предполагается, что отмеченные геохимические особенности пород интрузива связаны с переносом и переотложением вещества восстановленным водно-углекислым флюидом. Согласно термодинамическим расчетам, в результате реакции водно-углекислого флюида с высокомагнезильным оливином при субсолидусной температуре  $T = 950^{\circ}\text{C}$  и давлении  $P = 2$  кбар летучесть кислорода понижается до буфера QFM-2, с чем связано появление значительных количеств CO. Согласно расчетам низкая летучесть кислорода (около буфера QFM + 0.7) также обеспечивается реакцией окисления пирротина водным и углекислым компонентами флюида при  $P$ - $T$  параметрах кумулуса. В результате протекания этих реакций флюид обогащается платиной из магматических сульфидов, которая может переотлагаться в том числе и в зоне скарнообразования.

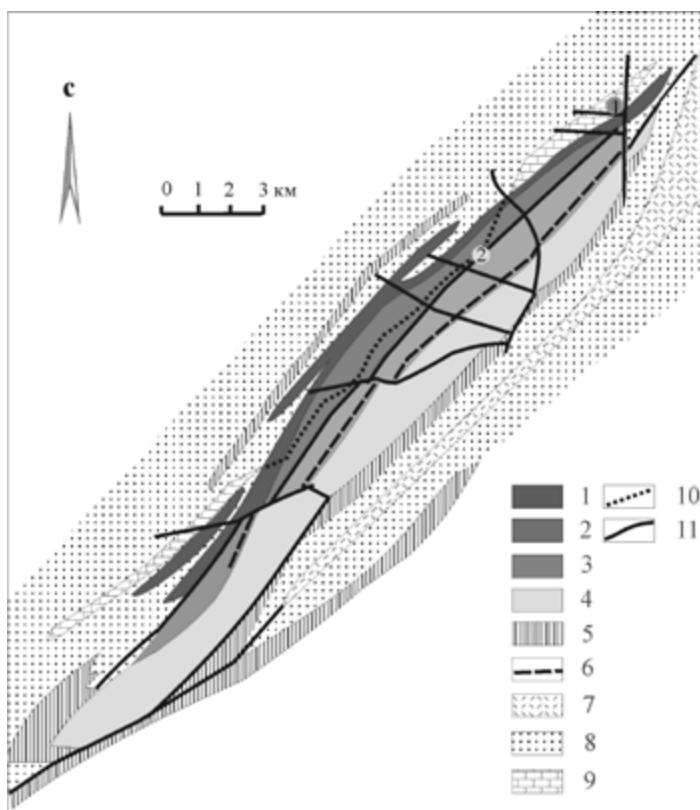
**Ключевые слова:** платина, голубой диопсид, монооксид углерода, скарны, термодинамическое моделирование, Йоко-Довыренский интрузив

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-59032714-18>

## ВВЕДЕНИЕ

Йоко-Довыренский расслоенный ультрабазит-базитовый интрузив приурочен к южной окраине Сибирского кратона. Этот интрузив является одним из элементов Сыннырской вулканно-плутонической структуры, образовавшейся 700–760 млн лет назад (Конников и др., 1999). Возраст интрузива, оцененный U-Pb методом по цирконам (Арискин и др., 2013), составляет  $728 \pm 3$  млн лет. В Йоко-Довыренском интрузиве в 1950-ые годы были обнаружены рудопроявления металлов платиновой группы в приподошвенных

залежах медно-никелевых руд. На поверхности обнажается полный поперечный срез моноклинално наклоненного интрузива мощностью около 3.5 км от нижней ультраосновной части до прикровельных гранофиров (рис. 1). В последние годы выявлено несколько дополнительных горизонтов малосульфидного оруденения (риффов) вблизи границы ультрамафитов с трактолитами. Несмотря на небольшие подтвержденные запасы руд, Йоко-Довыренская интрузия наиболее полно изучена среди расслоенных ультрабазит-базитовых интрузий России.



**Рис. 1.** Схема геологического строения Йоко-Довыренского расслоенного массива и положения платиноносного горизонта (Риф I). 1 – плагиоклазовые перидотиты; 2 – плагиоклазовые дуниты, верлиты; 3 – ритмическое чередование плагиоклазовых дунитов, троктолитов, оливинных габбро; 4 – оливинные габбро и габбронориты; 5 – силлы гранофировых габброноритов; 6 – положение платиноносного горизонта (Риф I); 7 – эффузивы (трахилипариты, трахидациты, андезиты); 8 – кварциты, сланцы, песчаники; 9 – карбонатные породы; 10 – апокарбонатные скарны; 11 – разрывные нарушения. Цифрами отмечены точки опробования: 1 – вмещающих доломитов и кварцита, 2 – диопсид-кальцит-волластонитового скарна.

Глубина становления Йоко-Довыренского массива (до наклона с образованием моноклинали на заключительной стадии тектонических деформаций) оценивалась всего лишь в 1.7 км по результатам изучения процессов скарнообразования и геологическим реконструкциям ( $P = 500$  бар) (Перцев, Шабынин, 1978). Поскольку Йоко-Довыренская интрузия имеет большой размер с поперечным сечением  $3.5 \times 26$  км (мощность  $\times$  длинная ось) (см. рис. 1), исходя из соображений механической устойчивости, глубина его становления должна быть больше, чем 1.7 км. Алтухов с соавторами (1990) на основании гравиметрических наблюдений установили наличие пород повышенной плотности (ультрабазитов) на глубинах 25, 18, 11 и 5 км под Йоко-Довыренским интрузивом. Эти наблюдения можно связать с образованием серии магматических камер, из которых Йоко-Довыренская – самая близповерхностная. В настоящей работе приводится новая уточненная оценка глубины становления по составу магматического амфибола.

На стадии магматической кристаллизации магмы Йоко-Довыренского интрузива ЭПГ концентрировались в сульфидах (Ariskin et al., 2016). По мнению ряда исследователей (Mathez, 1995; Ballhaus, Stumpfl, 1986; Boudreau, Meurer, 1999; Aird, Boudreau, 2013), в формировании платиновых рифов Бушвелда и Стилуотера, генетически подобных платиноносному рифу Йоко-Довырена, большую роль играют субсолидусные реакции кумулуса и флюида. Предполагается, что в раннюю постмагматическую стадию ЭПГ могут высвободиться из сульфидов в результате реакции водного флюида с сульфидосодержащим кумулусом (Boudreau, Meurer, 1999) и переотлагаться в рифах. Чисто водный состав флюида противоречит высокому содержанию углеводородов в платиноносном рифе Йоко-Довыренского интрузива (Konnikov et al., 2000). Через весь интрузив трассируется горизонт с апокарбонатными скарнами (рис. 1). На состав флюида оказывало влияние выделение  $\text{CO}_2$  в результате протекания реакций скарнообразования на контакте магмы с доломитами (Wenzel et al., 2002),

реакции декарбонатизации происходили также и в термическом ореоле интрузива. Для понимания механизмов метасоматического переноса ЭПГ важно оценить валовый состав флюида, летучесть кислорода  $fO_2$ , соотношения различных компонентов в нем.

Нами получены новые данные по составу минералов и пород диопсидовых скарнов, а также исходных доломитов и кварцитов из экзоконтакта интрузива. Эти данные и результаты термодинамического моделирования, позволяют оценить как изменялись  $P$ - $T$  параметры и состав флюида при формировании скарнов. Показано, что после восстановления углеродсодержащие флюиды активно переносили платину, серебро, ванадий и хром, с чем связано обнаружение повышенных содержаний платины в голубом диопсиде. Предполагаемый механизм мобилизации платины из магматических сульфидов подкрепляется термодинамическими расчетами реакций водно-углекислого флюида с оливином из магматического кумулуса при давлении 2 кбар и близосолидусной температуре, равной 950°C.

#### МЕТОДЫ АНАЛИЗА И РАСЧЕТОВ

Исследование состава пород и минералов методом ICP-MS было проделано В.К. Карандашевым в аналитическом сертификационно-испытательном центре ИПТМ РАН (г. Черноголовка). Для контроля точности анализа использовался сертифицированный стандарт (габбро эссекситовое СГД-2А (ГСО 8670-2005)). Анализ минералов локальным рентгено-спектральным методом осуществлен в ИЭМ РАН на микроскопе TESCAN Vega TS5130MM с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 (напряжение – 20 кВ, ток поглощения электронов на стандарте Со – 180 нА, размер зонда ~ 0.150 мкм).

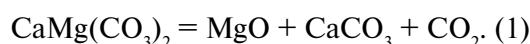
Термодинамические расчеты в работе носят иллюстративный характер, демонстрируя возможные пути протекания природных процессов, и не претендуют на большую точность. Расчеты проводились с использованием базы термодинамических данных (Holland, Powell, 1998) и в отдельных оговоренных ниже случаях по (Robie et al., 1978) в среде символьного манипулятора Maple 9.5. Уравнения закона действующих масс решались в простых случаях аналитически, а для многокомпонентных флюидов численно. Термодинамические расчеты равновесий в флюидах проводились в приближении идеального смешения неидеальных компонентов с коэффициентами летучести  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  по

(Shi, Saxena, 1992). Коэффициенты фугитивности  $H_2O$  и  $CO_2$  вычислялись с учетом неидеальности смешения по (Duan, Zhang, 2006; онлайн вычисление [http://models.kl-edi.ac.cn/models/h2o\\_co2/index.htm](http://models.kl-edi.ac.cn/models/h2o_co2/index.htm)), малыми содержаниями других компонентов мы пренебрегли.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

Нами были исследованы образцы диопсидового скарна из коллекции Э.Г. Коникова, отобранные из апокарбонатных скарнов в троктолит-плагидунитовой зоне (ручей Белый). Для сравнения изучены карбонатные протолиты из нижнего контакта Йоко-Довыренского интрузива, отобранные во время полевых работ 2015–2016 гг. Е.В. Кисловым. Точки опробования указаны на рис. 1.

*Описание вмещающих пород.* Рентгенофазовый анализ образцов, отобранных по профилю у нижнего контакта Йоко-Довыренского интрузива, показал, что доломиты частично разложились с образованием периклаза (позднее гидратированного во вторичный брусит с пластинчатой морфологией) и кальцита (аналогично в (Wenzel et al., 2002)):



При давлении 2 кбар и  $X_{CO_2} = 1$  разложение происходит при 850°C. Первичный брусит образуется при малой доле углекислоты (например, при 1 кбар и  $X_{CO_2} < 0.1$  (Ganino et al., 2013)). Степень разложения снижается в крайней точке опробования в 10 м от контакта. Изучение образцов карбонатов на микрозонде позволило обнаружить редкие включения лизардита ( $Mg_3Si_2O_9(OH)_2$ ), ильменита, магнетита, пирротина. Кальцит содержит 2–3 мол.%  $MgCO_3$ , что отвечает уравниванию этих минералов при низкой температуре. Также исследован прослой кварцита из карбонатной толщи, отобранный в 100 м от контакта. Содержание кремнезема в кварците составляет около 92 мас.%. На микрозонде идентифицированы силикатные минералы хлорит, пренит, мусковит, а также акцессорные циркон, рутил и пирротин (табл. 1). Интерес представляют находки цинковых фаз – цинкового ильменита и силиката цинка. Наличие в парагенезисе пренита отвечает низкотемпературной (регрессивной) зеленосланцевой фазе становления:  $T = 200–300^\circ C$ , давление до 2–3 кбар (Frey, Robinson, 1999). Обнаружение цинковых фаз говорит о том, что на определенной стадии концентрация цинка в циркулирующем флюиде была высокая.

Таблица 1. Состав минералов Йоко-Довыренского массива

Компоненты	Карбонаты экзоконтакта											
	Брусит (5)		Доломит (8)		Кальцит (5)		Серпентин (7)		Ильменит (3)		Магнетит (5)	
	С, мас.%	1 σ	С, мас.%	1 σ	С, мас.%	1 σ	С, мас.%	1 σ	С, мас.%	1 σ	С, мас.%	1 σ
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.08	0.06	41.31	1.43	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.20	0.16	63.33	0.78	0.11	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.11	-	-	-	-	2.84	1.09	0.10	0.09	0.08	0.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	0.12	0.14	0.15	0.15	0.09	0.08
FeO	0.45	0.06	0.03	0.06	0.27	0.13	0.67	0.12	16.14	0.53	86.06	3.41
MnO	-	-	0.06	0.09	-	-	-	-	3.72	0.21	-	-
MgO	59.78	0.62	19.57	1.51	1.02	0.68	40.88	1.01	20.35	0.69	1.78	0.23
CaO	0.09	0.06	32.13	1.05	54.49	0.70	0.19	0.14	0.39	0.05	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

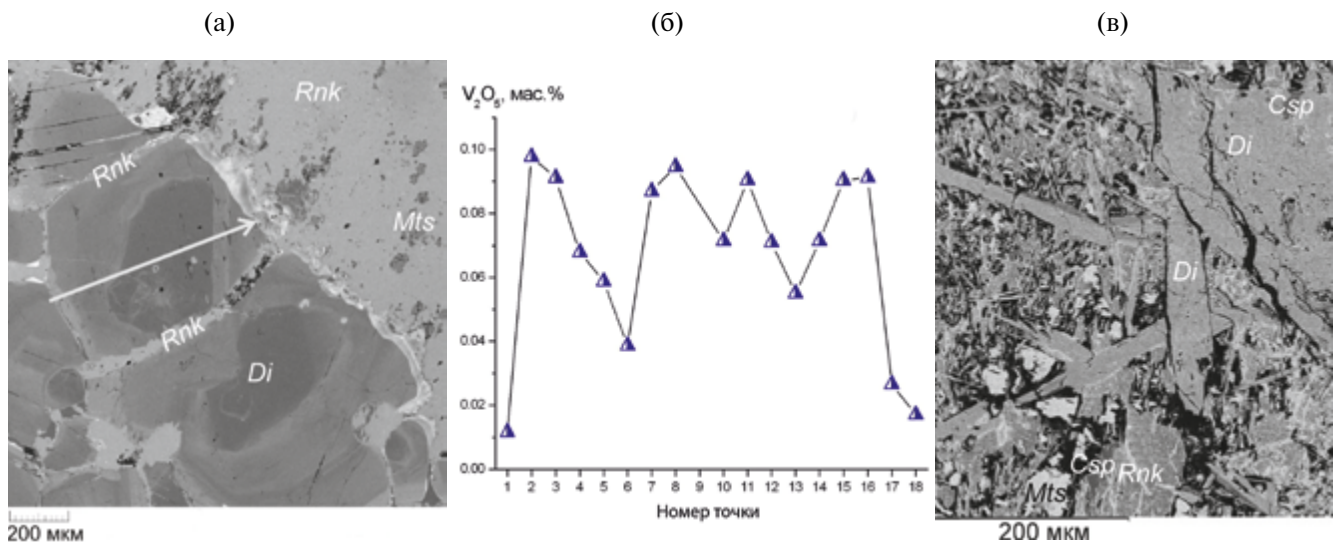
Компоненты	Кварциты экзоконтакта											
	Мусковит (3)*		Пренит (5)		Хлорит (5)		Циркон (4)		Zn-ильменит (3)		Zn-силикат (1)	
SiO <sub>2</sub>	44.91	0.34	38.16	2.95	27.57	1.39	30.93	0.62	0.47	0.12	28.23	-
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.09	-	-	0.11	0.09	-	-	51.76	54.21	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.89	0.12	27.31	1.15	20.91	1.09	0.04	0.04	0.33	0.24	5.68	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.04	0.06	0.27	0.31	0.05	0.08	0.49	0.00	0.84	-
FeO	1.05	0.17	-	-	20.96	1.22	0.21	0.11	24.82	16.52	0.8	-
MnO	-	-	0.15	0.10	0.30	0.19	0.17	0.06	8.65	6.44	0.05	-
NiO	-	-	-	-	-	-	0.12	0.10	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	10.84	20.81	49.3	-
MgO	1.29	0.07	0.06	0.06	10.66	0.64	-	-	0.00	0.23	2.31	-
CaO	0.06	0.04	23.83	0.95	0.13	0.11	-	-	0.00	0.00	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.15	-	-	-	-	-	-	1.66	2.93	6.15	-
K <sub>2</sub> O	11.25	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	64.12	0.99	-	-	-	-
HfO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	1.59	0.26	0.75	0.74	-	-

Компоненты	Состав минералов из скарна													
	Диопсид (10)		Монтichelлит (9)		Ранкинит (5)		Волластонит (1)		Ca <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (1)		Апатит (1)		Куспидин (1)	
SiO <sub>2</sub>	53.04	0.85	36.76	0.53	40.28	0.60	49.55	-	46.08	-	1.75	-	31.95	-
TiO <sub>2</sub>	0.06	0.05	0.03	0.05	-	-	-	-	-	-	0.23	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.09	0.14	0.06	0.07	0.07	-	-	0.14	-	-	-	0.14	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.17	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	0.05	0.08	0.10	0.07	-	-	-	-	-	-	0.14	-	-	-
MnO	0.06	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	17.38	0.45	23.91	0.39	0.25	0.39	0.21	-	0.09	-	0.2	-	0.18	-
CaO	27.08	0.18	37.86	0.39	53.95	0.85	50.60	-	53.19	-	56.39	-	63.7	-
Na <sub>2</sub> O	0.10	0.06	0.09	0.07	-	-	-	-	0.16	-	0.02	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-
F	0	-	0.27	0.19	0.38	0.32	-	-	0	-	0.45	-	10.0	-
Cl	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.26	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38.65	-	-	-
S	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.32	-	-	-

\*В скобках указано количество усредненных анализов.

*Голубой диопсид.* Апокарбонатные скарны находятся внутри интрузива, максимальные температуры их образования приближались к магматическим. Эти скарны изучаются с 1960-х годов (см. в (Кислов, 1998)). Особенно подробно проанализирован процесс формирования магнезиальных скарнов, состоящих из брусита (псевдоморфозы по периклазу), оливина, шпинели (Wenzel et al., 2002). Эти скарны образовались при максимальном нагреве свыше 1100°C, вызывающем плавление кальцита. Нами изучены образцы диопсид-кальцит-волластонитового скарна из блоков бруситовых скарнов в троктолитах. Согласно результатам анализов методом ICP-MS (табл. 2), зона голубого диопсида характеризуется атомарным отношением  $Mg/Ca = 0.81$ , а секущая осветленная зона с высоким содержанием кальциевых силикатов –  $Mg/Ca = 0.72$ . Обе зоны обогащены кальцием относительно исходного доломита ( $Mg/Ca = 1.02 \pm 0.02$ ). Светлая зона носит признаки выноса кремнезема. На это указывает парагенезис монтичеллита ( $Mg_{0.94}Ca_{1.06}SiO_4$ ) и переотложенного диопсида. Кристаллы голубого диопсида имеют изометричный габитус и размер зерен до 1 мм (рис. 2а). Внутри зерен диопсида встречаются включения безводного кальциевого силиката состава  $Ca_5Si_4O_{13}$ , также отмечены кристаллы

волластонита. Кристаллы переотложенного диопсида имеют удлинённый габитус с поперечником до 2–5 мм и длиной до 150 мкм (рис. 2б). О высокой активности фтора и низкой воды во флюиде при формировании осветленной зоны свидетельствует находка безводного куспидина  $Ca_4(Si_2O_7)F_2$ . Согласно микронзондовым анализам, содержание фтора в монтичеллите (видимо, в форме микрофлюидных включений) также высокое и составляет 0.2–0.6 мас.%. Более поздний привнос кальция отражается в наложенной кристаллизации кальциевого силиката ранкинита ( $Ca_3Si_2O_7$ ), который образует крупные кристаллы в осветленной зоне и мелкозернистую массу, заполняющую трещины между кристаллами голубого диопсида. Пониженные суммы оксидов по результатам микронзондового анализа ранкинита, видимо, свидетельствуют о его вторичной частичной гидратации с образованием  $Ca_3(SiO_3OH)_2 \cdot 2H_2O$  (авфиллита). Кристаллы апатита в ранкините имеют повышенное содержание фтора и низкое гидроксила –  $Ca_5(PO_4)_3(OH)_{0.05-0.11}F_{0.87-0.93}Cl_{0.02}$ . Апатит из монтичеллит-диопсидовой зоны содержит карбонат-ион, а также больше гидроксила, хлора и серы  $Ca_5(PO_4)_{2.69}(CO_3)_{0.29}(SO_4)_{0.02}(OH)_{1.15}F_{0.12}Cl_{0.04}$ . Состав апатита отражает увеличение концентрации фтора в позднем флюиде, что отмечалось ранее (Кислов, 1998).



**Рис. 2.** BSE-изображения диопсида из скарна.

(а) – кристаллы зонального голубого диопсида, стрелкой отмечено положение профиля, по которому измерено содержание ванадия. Поздний ранкинит заполняет трещины между кристаллами диопсида и замещает мелкозернистую зону с монтичеллитом.

(б) – профиль распределения содержания ванадия в кристалле голубого диопсида на профиле (см. стрелку на рис. 2а), концентрация ванадия снижается к краям кристалла.

(в) – зона перекристаллизации диопсид-монтичеллитового состава с наложенным на регрессивной стадии ранкинитом. Безводный фтористый куспидин ( $Ca_4(Si_2O_7)F_2$ ) образует включения в диопсиде и на границе кристалла ранкинита. *Mts* – монтичеллит, *Rnk* – ранкинит, *Di* – диопсид, *Csp* – куспидин ( $Ca_4(Si_2O_7)(OH,F)_2$ ).

Таблица 2. Состав скарнов и контактовых пород

Компоненты	Карбонат 1	Карбонат 2	Кварцит	Голубой диопсид	Голубой диопсид*	Осветленная зона в голубом диопсиде	Осветленная зона в голубом диопсиде**
SiO <sub>2</sub>	-	-	91.5	55.20	54.84	-	-
TiO <sub>2</sub>	0.039	0.026	0.35	0.1	0.027	0.0075	0.0072
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.36	3.6	0.050	0.079	0.11	0.059
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.11	1.7	1.075	0.11	0.13	0.12
MnO	0.026	0.014	0.042	0.0039	0.0051	0.011	0.011
MgO	26.6	25.2	0.71	16.3	16.4	18.1	17.9
CaO	35.6	35.3	1.6	28.1	28.4	34.7	34.1
Na <sub>2</sub> O	0.014	0.016	0.039	0.053	0.039	0.014	0.012
K <sub>2</sub> O	0.0080	0.0059	0.12	0.014	0.015	0.011	0.0067
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.27	0.015	0.041	0.018	0.051	0.047
S <sub>общ</sub>	0.004	< ПО	0.0034	0.021	0.0064	< ПО	< ПО
H <sub>2</sub> O	7.57	6.27	-	-	-	-	-
Li	1.6	1.0	19.8	0.33	0.39	3.7	3.0
Be	1.0	0.25	0.71	0.13	0.19	2.0	1.6
Sc	0.65	0.44	3.2	0.27	0.32	0.15	0.14
V	5.3	9.2	19.4	300	345	7.3	6.1
Cr	13.8	32.8	261	3.8	80.2	98.6	88.7
Co	1.0	0.92	2.9	0.79	1.0	1.2	1.2
Ni	9.1	23.4	107	6.3	55.4	68.8	59.9
Cu	8.6	1.3	11.7	3.9	5.9	7.6	7.2
Zn	26.7	7.2	34.2	11.0	6.6	5.8	4.7
Ga	0.43	0.38	5.6	0.15	0.10	0.22	0.21
As	< ПО	< ПО	0.29	2.1	0.93	4.2	2.1
Rb	0.17	0.15	6.9	0.18	0.38	0.57	0.20
Sr	139	114	41.4	108	118	64.2	65.5
Y	2.8	4.2	10.8	0.25	0.44	0.89	0.43
Zr	27.3	12.6	129	4.0	20.9	2.6	2.3
Nb	1.2	0.75	6	0.12	0.40	0.36	0.32
Mo	0.13	0.32	1.6	0.19	0.68	1.0	1.0
Ag	0.065	< ПО	0.052	0.28	0.057	< ПО	< ПО
Cd	< ПО	< ПО	< ПО	0.19	0.26	0.063	0.062
Sn	0.15	0.082	0.57	0.75	0.51	0.72	0.72
Sb	0.17	< ПО	0.15	0.26	0.27	0.89	0.22
Cs	0.23	0.077	0.36	0.040	0.042	0.017	0.014
Ba	7.9	8.5	24.9	3.0	5.8	5.5	2.3
La	1.9	1.5	12.2	0.16	0.13	0.72	0.38
Ce	4.0	4.0	29.7	0.31	0.32	1.5	0.64
Pr	0.46	0.41	3.0	0.042	0.035	0.15	0.060
Nd	1.9	1.8	11.4	< ПО	0.088	0.77	0.32
Sm	0.42	0.45	2.1	0.035	0.025	0.14	0.050
Eu	0.076	0.083	0.54	0.018	0.010	0.045	0.026
Gd	0.36	0.44	2.0	0.011	0.038	0.17	0.059
Tb	0.059	0.075	0.32	< ПО	< ПО	0.022	0.0080
Dy	0.41	0.53	2.2	0.025	0.023	0.14	0.051
Ho	0.085	0.12	0.41	0.0068	0.0076	0.025	0.010
Er	0.34	0.43	1.3	0.022	0.028	0.080	0.033
Tm	0.040	0.050	0.21	0.02	0.0038	0.0093	< ПО
Yb	0.28	0.33	1.5	0.021	0.029	0.067	0.030
Lu	0.039	0.042	0.23	< ПО	0.075	0.041	0.043
Hf	0.61	0.27	3.6	0.08	0.24	0.050	0.034
Ta	0.075	0.060	0.39	< ПО	0.13	0.077	0.15
W	0.18	0.34	1.9	0.84	0.69	1.5	1.6
Re	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	0.38	0.40
Pt	< ПО	< ПО	< ПО	0.18	0.034	< ПО	< ПО
Pb	7.7	3.0	15.8	1.1	1.4	1.9	1.9
Bi	< ПО	< ПО	0.032	< ПО	0.0085	< ПО	< ПО
Th	0.29	0.61	0.49	0.024	< ПО	0.11	0.030
U	0.68	1.7	1.5	0.16	2.36	1.2	1.2

Примечание. Светлым тоном отмечены повышенные содержания, темно-серым — концентрации меньше предела обнаружения. Содержания оксидов даны в мас.%, элементов — в г/т. Содержания воды найдены методом КФТ. \*Голубой диопсид — другой кусочек. \*\*Осветленная зона — две навески из одного образца.

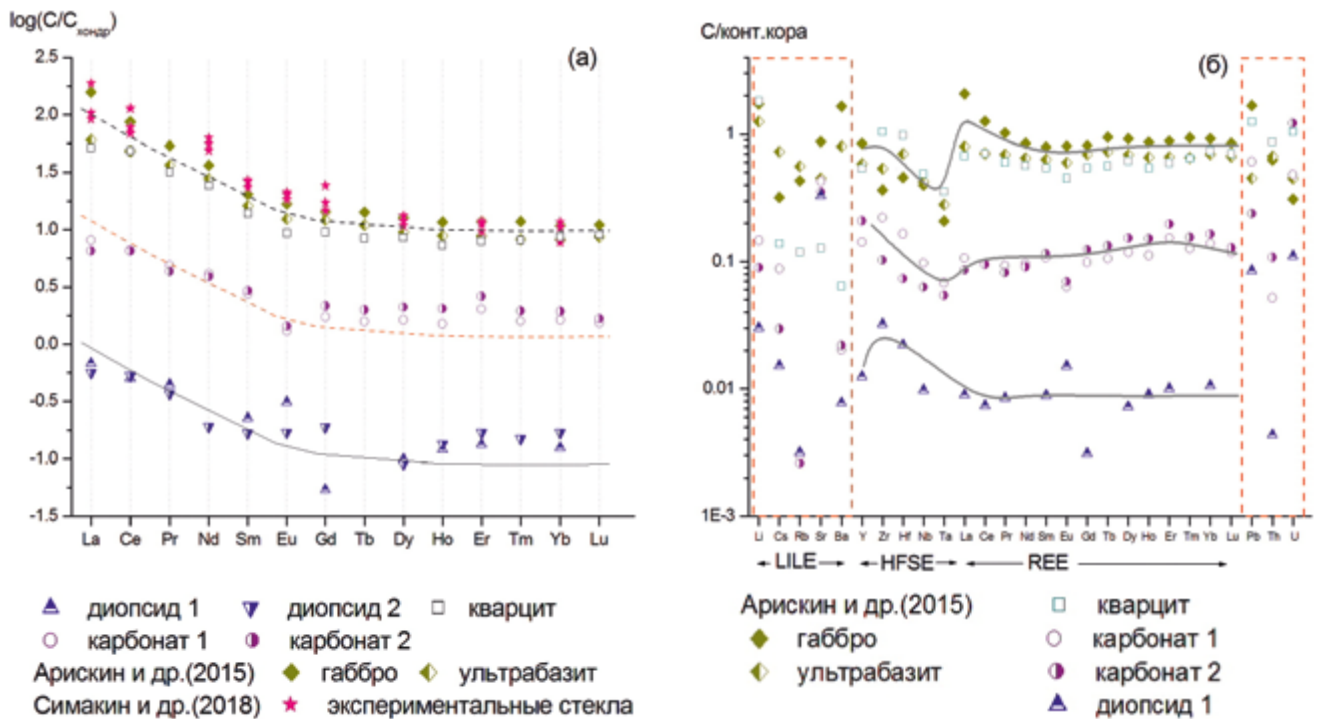
Голубой цвет диопсида обусловлен высоким содержанием ванадия в форме ванидил-иона ( $\text{VO}^{2+}$ ), замещающего кальций. Ванадий в природе присутствует в основном в степени валентности три и четыре ( $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ). Эти валентные формы как в растворах, так и в составе минералов имеют характерную окраску:  $\text{V}^{3+}$  – зеленую, ванидил-ион ( $\text{VO}^{2+}$ ) – синюю (например, (Satake, Mido, 2010)). В природе встречаются ванадиевые минералы кавансит и пентагонит  $\text{Ca}(\text{VO})\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ , которые имеют цвет, близкий к цвету голубого диопсида. Соотношение  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  зависит от летучести кислорода, что позволяет использовать коэффициент распределения ванадия между кристаллическими фазами (оливином, шпинелью) и расплавом в качестве оксобарометра. Коэффициент распределения между оливином и расплавом ( $K_{D,V}$ ) в зависимости от летучести кислорода близок к 0.25, что отвечает стехиометрии реакции окисления ( $\text{V}^{3+} + 1/4\text{O}_2 = \text{V}^{4+} + 1/2\text{O}^{2-}$ ) (Canil, Fedortchouk, 2001). Таким образом, чтобы соотношение  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  изменилось на порядок, летучесть кислорода должна измениться на 4 порядка (например, от  $\text{NNO} + 3$  до  $\text{QFM}$ ).

Среднее содержание ванадия в кристаллах диопсида (16 точек), найденное методом съемки на спектрометре, составило 345 г/т. Съемка по профилю свидетельствуют о зональном распределении ванадия в диопсиде с уменьшением содержания до величин меньше предела обнаружения на краях кристалла с осветленной зоной и с межзерновыми границами. Часть зон, видимых на BSE изображениях, коррелирует с содержанием ванадия, а часть – нет (рис. 2а). Можно отметить, что в некоторых точках соизмеримое и большое содержание в диопсиде имеет титан. Содержания железа, хрома, марганца намного меньше. Оба анализа диопсидового прослоя методом ICP-MS дали близкие содержания 300–350 г/т ванадия. Содержание ванадия в перекристаллизованном диопсиде в агрегате с монтичелитом находится на уровне предела обнаружения микрозонда.

*Состав скарнов и приконтактных пород по микроэлементам.* Анализ методом ICP-MS позволяет расширить число проанализированных элементов (табл. 2). Помимо отмеченной выше обогащенности диопсидовых скарнов ванадием, можно также отметить (см. табл. 1) повышенные содержания платины (0.18 и 0.034 г/т) и серебра (0.28 и 0.057 г/т). Причем, если содержание ванадия в среднем сохраняется на уровне около 300 г/т, то содержания платины и серебра испытывают значительные синхронные вариации. Сходно ведет себя мышьяк (2.1 и 0.93 г/т).

Содержание кадмия также максимальны в диопсидовой зоне, но не коррелированы с платиной (0.19 и 0.26 г/т). Осветленная зона характеризуется низким содержанием ванадия (7–6 г/т) и относительно высоким хрома (98–88 г/т). Она обогащена рением (0.38, 0.40 г/т), содержание которого в остальных изученных породах ниже предела обнаружения, при этом она обеднена серебром (ниже 0.02 г/т) и платиной (ниже 0.006 г/т). Также можно отметить ее относительное обогащение молибденом (1 против 0.6 г/т в голубом диопсиде) и вольфрамом (1.5 против 0.7–0.8 г/т). Другой особенностью светлой зоны являются низкое содержание ниобия и значительные отношения  $\text{Nb}/\text{Ta} = 3$  против нормальных  $\text{Nb}/\text{Ta} = 13–15$  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. Карбонатная порода, наиболее удаленная от контакта, и кварцит имеют относительно большие концентрации цинка (26.7, 34.2 г/т) и серебра. В них также выше концентрация свинца (7.7, 15.8 г/т), а в кварците наблюдаются максимальные содержания лития (19.8 г/т) и хрома (261 г/т).

В общем виде изученные составы скарнов и вмещающих пород отражены на рис. 3. Примечательно, что редкоземельные спектры всех изученных образцов подобны и имеют плоские (с незначительным повышением нормированной концентрации  $\text{Er}$  у карбонатов) участки в области HREE и линейно растущий участок для LREE (рис. 3а). Общее содержание редкоземельных элементов наименьшее в диопсиде и наивысшее в кварците. Для сравнения на рис. 3а нанесены редкоземельные спектры магматических пород Йоко-Довыренского массива (Арискин и др., 2015). Редкоземельные спектры кварцита и ультраосновных пород Йоко-Довыренского массива практически идентичны. Также для сравнения нанесены данные по составу экспериментальных расплавов, сформировавшихся при участии углекислого восстановленного флюида при  $P = 2$  кбар и  $T = 1000^\circ\text{C}$  (Симакин и др., 2018), их спектры практически идентичны спектрам габбро Йоко-Довыренского интрузива. Для более широкого обзора полученные составы пронормированы на средний состав коры (по <https://earthref.org/GERM>), а не примитивной мантии или хондрита и отображены на рис. 3б. При такой нормировке форма спектров по HFSE и REE стала близка к прямой линии и для магматических пород Йоко-Довыренского плутона (причем, кварцит и в этом



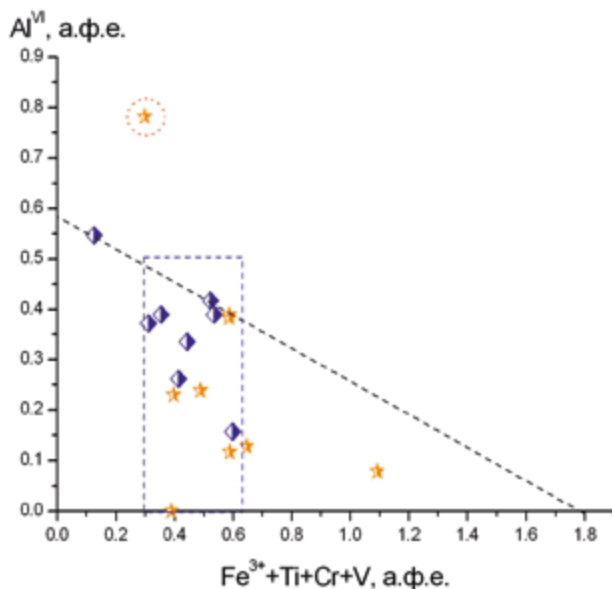
**Рис. 3.** Геохимические характеристики изученных образцов и магматических пород Йоко-Довыренского массива: (а) – нормированные на состав хондрита (Sun, McDonough, 1989) концентрации редких земель в магматических породах Йоко-Довыренского плутона (Арискин и др., 2015), экспериментальных стеклах (Симакин и др., 2018) и образцах из данной работы; (б) – спайдер-диаграмма с нормировкой на средний состав земной коры по (<https://earthref.org/GERM/>).

представлении практически идентичен ультрабазитам Йоко-Довыренского массива), и для изученных пород. В то же время для LILE и Pb, Th, U характерны высокие вариации концентраций. Показано, что магматические породы Йоко-Довыренского интрузива обогащены коровыми архейскими изотопами (Арискин и др., 2015). Изложенные данные можно интерпретировать как проявление выравнивания состава осадочных и магматических пород по микроэлементам в потоке флюидов мантийного происхождения, насыщенных кратонным компонентом из-за обрыва плиты при коллизии. На важную роль глубинного флюида в рассматриваемом регионе указывают данные изотопного состава скарнов в эндоконтакте сиенита Тажеранского массива (Приольхонье, Прибайкалье). Установлено, что термическое разложение карбонатных пород происходило при участии стороннего, не связанного с разложением карбонатов (корового или мантийного), восстановленного углерода (Doroshkevich et al., 2017).

*Оценка глубины становления Йоко-Довыренского плутона по минеральным барометрам.* Для анализа условий образования скарнов необходима независимая (от предполагаемых условий скарнообразования) оценка давления становления

интрузива. Опубликованные данные по составу сосуществующих орто- и клинопироксена в плагиоперидотитовой зоне интрузива (Кислов, 1998) позволяют оценить давление по двупироксеновому барометру (Putirka, 2005). Лишь одна пара составов из табл. 25 (Кислов, 1998) удовлетворяет условию равновесия и дает оценку давления в 2.8 кбар. Нами проанализированы амфиболы из плагиоклазовых лерцолитов плагиоперидотитовой зоны приподожвенной части Йоко-Довыренского массива. Амфиболы подвержены вторичной хлоритизации. Выбранные анализы первичного амфибола (см. табл. 2) по составу отвечают кальциевому амфиболу, иногда с несколько повышенным содержанием щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  до 3.65 мас.%). Отличительной чертой этих амфиболов являются необычно высокие содержания ванадия (до 0.25 мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) и хрома (до 2 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Для оценки давления мы использовали эмпирический барометр (Симакин, Шапошникова, 2017), который откалиброван для высокомагнезиальных андезитовых и базитовых расплавов. Совокупность из восьми анализов в координатах ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ti} + \text{Fe}^{3+} + \text{V} + \text{Cr}$ ) характеризуется ограничивающей ее сверху прямой (см. рис. 4), которая точно проходит через контрольную точку ( $\text{Al}^{\text{VI}} = 0$ ,  $\text{Ti} + \text{Fe}^{3+} + \text{V} + \text{Cr} = 1.8$ )





**Рис. 4.** Состав амфиболов Йоко-Довыренского массива: звезды — из дунитов и плагиперидотитов по (Кислов, 1995), ромбы из плагиперидотитов — на диаграмме октаэдрический алюминий — сумма высокозарядных катионов по (Симакин и Шапошникова, 2018). Звезда, отмеченная кружком, отвечает составу амфибола выросшего из раствора (автометасоматического или метаморфического происхождения).

и отсекает на оси ординат  $Al^{VI}_{\text{макс}} = 0.6$ , что отвечает давлению около 2 кбар. Содержание многозарядных катионов в среднем составляет лишь 0.4, что отражает относительно низкую летучесть кислорода при кристаллизации амфибола (предположительно в районе QFM). Таким образом, глубина становления интрузива была не менее 7 км, а не 1.5 км, как считалось ранее (Перцев, Шабьнин, 1978), что необходимо учитывать при термодинамических оценках условий формирования пород Йоко-Довыренского интрузива.

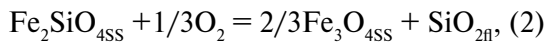
#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Представленные данные можно интерпретировать, исходя из результатов термодинамического моделирования состава флюида при формировании изученных образцов голубого диопсида. Мы рассчитали термодинамику процесса скарнообразования до температуры плавления кальцита в приближении инертных  $MgO$ ,  $CaO$ . При значительном переносе кремнезема, как в рассматриваемом случае, этот подход является более адекватным для описания равновесия при вполне подвижном поведении  $SiO_2$  и  $CO_2$  (Ferry et al., 2011). Непосредственное превращение доломита в диопсид, минуя форстерит-кальцитовый парагенезис, возможно при относительно низкой температуре, относительно высокой мольной доле  $CO_2$  во флюиде

и высокой активности кремнезема (рис. 5а). Диаграмма на рис. 5а близка к таковой на fig. 8а из работы (Ferry et al., 2011). При высокой температуре ( $900^\circ C$ ) образование монтчеллита из диопсида возможно при выносе кремнезема, обусловленном снижением активности кремнезема во флюиде при относительно высокой активности  $CO_2$  (0.5–0.3) (рис. 5б). При небольшой температуре равновесие *Di–Mts* возможно лишь при очень низкой активности  $CO_2$  (меньше 0.01). Наблюдения показывают, что температура не достигала значений свыше  $1000–1100^\circ C$ , что привело бы к формированию чисто магнезиальных скарнов из-за плавления кальцита. Углекислота, образующаяся при реакции разложения доломита, является сильным окислителем, в связи с чем ванадий образует ванидил-ион  $VO^{2+}$ , который занимает позицию кальция в диопсиде и придает ему голубой цвет. Со временем происходит восстановление водно-углекислого флюида с повышением его температуры за счет взаимодействия с окружающими кумулатами и ультраосновной магмой. Обнажение апокарбонатных пород с голубым диопсидом имеет размеры несколько метров в сечении, поэтому их прогрев при начальной и, возможно, последующих инъекциях магмы был постепенным. Данных для описания детальной термической истории и схемы перемещения флюида у нас нет. Высокая активность кремнезема на начальном этапе обеспечивается растворением кремневых стяжений в доломите (Кислов, 1998). На высокотемпературной стадии активность кремнезема буферизуется растворимостью темноцветных минералов (прежде всего, оливина) из кумулуса ультраосновной магмы, основного интерстициального расплава. В скарнах на контакте с кислыми магмами (адамелитами) активность кремнезема во флюиде выше, и парагенезисов с монтчеллитом в них не наблюдается (Ferry et al., 2011).

*Механизм восстановления водно-углекислого флюида.* Общеизвестно, что при серпентинизации ультрамафитов происходит восстановление флюидов со значительным ростом концентрации углеводородов и водорода (Jones et al., 2010). Ниже представлены результаты нашего термодинамического анализа, которые указывают на то, что высокотемпературная субсолидусная реакция оливиновых кумулатов с водно-углекислым флюидом также поддерживает низкую летучесть кислорода. Важной кристаллической фазой, участвующий в субсолидусных редокс-равновесиях, является шпинель с магнетитовым миналом.

Запишем реакцию окисления оливина в присутствии водно-углекислого флюида в общем виде как:



где фаялитовый минал образует твердый раствор с форстеритом, а кремнезем растворен во флюиде. Растворимость кремнезема зависит от состава флюида и  $P$ - $T$  параметров, и вместе с активностью фаялита в оливине однозначно задает (буферует) в равновесии летучесть кислорода. Валовый состав флюида (например, в системе C-S-H-O) и летучесть кислорода, в свою очередь, определяют соотношение между различными его компонентами.

Концентрация трехвалентного железа (по данным монографии Кислова (1998)) в части шпинелей ультрамафитовой части разреза Йоко-Довыренского массива очень мала, отвечающее ей содержание магнетитового минала составляет  $0.02 \pm 0.008$  ( $X_{\text{Mag}}$ , мол. доля). В то же время в основном встречаются более окисленные шпинели с  $X_{\text{Mag}} = 0.15 \pm 0.06$ . Самые окисленные шпинели характеризуются  $X_{\text{Mag}} = 0.32 \pm 0.06$ . Железистость оливинов в нижней ультрамафитовой плагиоперидотитовой и плагиодунитовой части разреза (по данным монографии Кислова (1998)) составляет  $f = 13.89 \pm 1.66$ , в нижней части дунитового разреза  $f = 12.57 \pm 1.80$ . Используем эти данные по составам фаз для оценки летучести кислорода в равновесии (2) при  $T = 950^\circ\text{C}$  и  $P = 2000$  бар.

Для расчета активности магнетитового минала мы использовали термодинамическую модель шпинелевого твердого раствора (Sack, Ghiorso, 1991). Активности рассчитаны для средних по группам составов шпинелей с использованием on-line калькулятора, в котором реализована последняя версия модели (<http://melts.ofm-research.org/CalcForms/index.html>). Коэффициент активности при больших содержаниях магнетита равен 0.5–0.6, для самых восстановленных шпинелей он снижается до 0.08. Таким образом, при расчетах мы применяли три значения активности магнетита ( $a_{\text{Mag}}$ ): 0.002, 0.07 и 0.19. Для расчета активности фаялитового компонента в магнезиальном оливине нами использовалась модель твердого раствора (Berman, Aranovich, 1996). Активности оливина, отвечающие средним составам, представленным выше, составляют ( $a_{\text{Fa}}$ ): 0.038 и 0.044. Согласно этим оценкам летучести кислорода при  $\log(a_{\text{O}_2}) = -1.3$  в равновесии с наиболее распространенными шпинелями ( $X_{\text{Mag}} = 0.15$ ) составляет QFM-2.2 (QFM:  $f_{\text{O}_2} = (-25096.3/T) +$

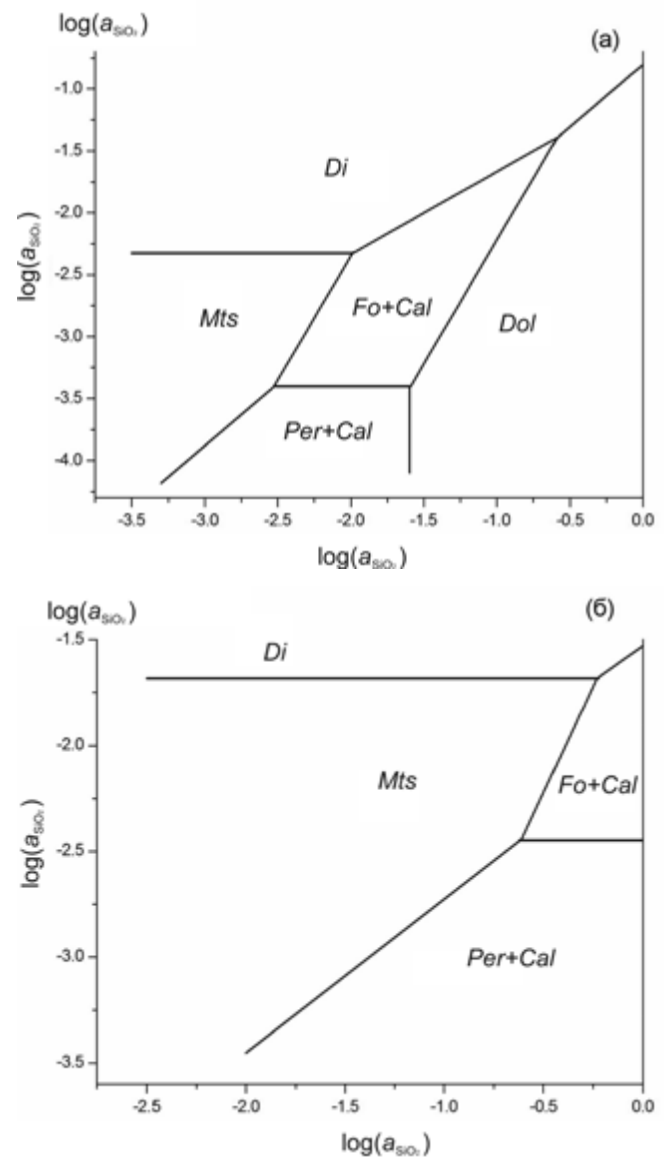


Рис. 5. Фазовые диаграммы диопсид-монтецеллитовых скарнов при вполне подвижном поведении кремнезема,  $P = 2$  кбар: (а) при  $T = 600^\circ\text{C}$ , (б) при  $T = 950^\circ\text{C}$ . *Mts* – монтецеллит, *Per* – периклаз, *Cal* – кальцит, *Dol* – доломит, *Fo* – форстерит, *Di* – диопсид.

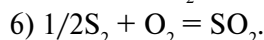
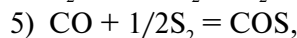
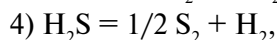
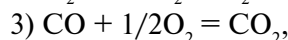
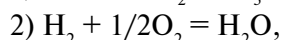
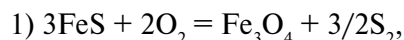
+  $8.735 + 0.11(P - 1)/T$ , где температура по Кельвину, давление в барах (Frost, 1991). Эта оценка несколько ниже, чем летучесть кислорода, отвечающая буферу CCO (QFM-2.0 при  $P = 200$  МПа и  $T = 950^\circ\text{C}$  (French, Eugster, 1965)). При наличии  $\text{CO}_2$  во флюиде это значение является нижним пределом летучести кислорода. Наиболее окисленные шпинели отвечают  $f_{\text{O}_2}$  около QFM-1.3. Наиболее восстановленные шпинели, вероятно, являются первичными магматическими шпинелями, не вступавшими в реакцию с флюидом, формально рассчитанная по реакции (2) равновесная  $f_{\text{O}_2}$  составляет фантастически низкую QFM-5.3, что ниже летучести буфера IW.

Предсказываемая низкая летучесть кислорода качественно согласуется с составом амфибола (см. выше). Низкая летучесть кислорода в близком экзоконтакте интрузива оценена по паре ильменит—магнетит из карбонатов (составы см. в табл. 1), согласно расчетам по программе PLMAT (Lepage, 2003) минералы уравновешены при  $T = 398^\circ\text{C}$  и  $f\text{O}_2$  около QFM-1.9.

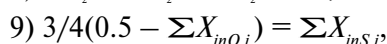
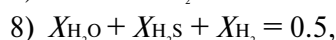
Низкая летучесть кислорода в оливиновом кумулусе приводит к появлению восстановленных газов во флюиде. Пренебрегая углеводородами с большим молекулярным весом в системе С-О-Н можно ограничиться следующими компонентами:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ . Летучесть кислорода будем считать заданной буферной реакцией (2).  $\text{CO}$  является активным компонентом флюида, образующим устойчивые  $\pi$ -комплексы с переходными металлами, включая ЭПГ. Метан в этом смысле является пассивным компонентом. С увеличением температуры происходит термическое разложение метана, а концентрация  $\text{CO}$  возрастает. На рис. 6 представлены термодинамические расчеты зависимости концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  (мол. доли) от температуры для  $P = 2$  кбар и летучести кислорода  $f\text{O}_2 = \text{QFM}$  и QFM-1. Также для сравнения представлены данные для флюида при давлении 1 атм в равновесии с графитом (буфер ССО), в котором достигается максимальная концентрация  $\text{CO}$  и минимальная — метана. Отношения  $\text{CO}/\text{CH}_4 = 1$  достигаются при более высокой температуре в более восстановительных условиях ( $T \approx 750^\circ\text{C}$  при  $f\text{O}_2 = \text{QFM}-1$ ). Таким образом, при  $P = 2$  кбар (как в магматической камере Йоко-Довырена) можно предполагать, что значительные концентрации  $\text{CO}$  ожидаются при высоких температурах, близких к температуре солидуса.

*Сульфидное равновесие.* Рассмотрим, как будет происходить реакция водно-углекислого флюида с пирротинном, главным сульфидным магматическим минералом, который концентрирует ЭПГ практически полностью при отделении сульфидного расплава от силикатного. Вода и  $\text{CO}_2$  являются сильными окислителями, способными окислять сульфиды. При реакции сульфидов с флюидом металлы платиновой группы извлекаются в раствор и могут перемещаться в толще кумулуса и накапливаться. Реакция пирротина с водно-углекислым флюидом промоделирована нами термодинамически при  $P = 2000$  бар и  $T = 950^\circ\text{C}$ . Принято, что во флюиде в равновесии с  $\text{FeS}$  содержатся следующие компоненты системы С-О-S-H: 1)  $\text{H}_2\text{O}$ , 2)  $\text{H}_2$ , 3)  $\text{CO}_2$ , 4)  $\text{CO}$ , 5)  $\text{H}_2\text{S}$ , 6)  $\text{SO}_2$ , 7)  $\text{COS}$ , 8)  $\text{O}_2$ , 9)  $\text{S}_2$ . Для простоты пренебрегаем образованием метана и тиолов. Для того чтобы найти концентрации

девяти компонентов, мы используем уравнения действующих масс шести реакций:



Помимо этого учитываются два уравнения баланса масс по углероду (уравнение 6) и водороду (уравнение 7). Количество кислорода и серы во флюиде переменено из-за реакции окисления пирротина. В пределах закрытой системы количество кислорода, фиксированное в магнетите, соответствует количеству серы, перешедшей во флюид, и составляет третье условие (уравнения 9).



где  $X_i$  — мольная доля  $i$ -компонента,  $\text{no},i$   $\text{ns},i$  — число атомов кислорода и серы в компоненте  $i$ . Шесть уравнений закона действующих масс для реакций (1–6) и три условия баланса масс достаточно для того, чтобы определить концентрации компонентов флюида. При вычислениях кислород учитывался в уравнениях равновесия в для переменной летучести ( $f\text{O}_2$ ). В балансе масс его количеством пренебрегали, поскольку его мольная концентрация ничтожно мала. Константы уравнений (1–6) вычислялись с учетом коэффициентов фугитивности газовых компонентов во флюиде. Система уравнений численно решена в среде MAPLE. Установлено, что при равновесии летучесть кислорода равна  $f\text{O}_2 = \text{QFM} + 0.72$ . В реакции с избытком пирротина расходуется 4% воды и 1.8%  $\text{CO}_2$ . При этом образуется флюид, содержащий примерно 2 мол.% серосодержащих компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$  — 1.7,  $\text{COS}$  — 0.3,  $\text{SO}_2$  — 0.1,  $\text{S}_2$  — 0.03 мол.%). Содержание  $\text{CO}$  достигает 0.6 мол.%, а  $\text{H}_2$  — 0.24 мол.%.

Если вместо условия (9) принять, что летучесть кислорода равна некоторой фиксированной величине, то можно найти состав флюида в системе, открытой по кислороду. Примем  $f\text{O}_2 = \text{QFM}-2$ , т.е. равной величине, которая буферизируется реакцией флюида с оливиновым кумулусом. Как уже упоминалось выше, эта летучесть также близка к значению буфера ССО при  $P$ - $T$  условиях кумулусного процесса в Йоко-Довыренском интрузиве. В этих условиях метаном нельзя пренебрегать, и мы включили его в список компонентов. Суммарная концентра-

ция серосодержащих газов в восстановленном флюиде на контакте с пирротином снижается до 0.56 мол.% ( $H_2S = 0.48$ ,  $COS = 0.08$ ,  $S_2 = 0.67 \cdot 10^{-7}$ ,  $SO_2 = 0.3 \cdot 10^{-7}$  мол.%). Концентрация  $CO$  во флюиде достигает 10.4 мол.%, метана — 3.1 мол.%, а водорода — 4.4 мол.%. Согласно нашим экспериментальным данным, во флюиде с такой высокой концентрацией монооксида углерода наблюдается высокая растворимость платины (Simakin et al., 2016).

При летучести кислорода несколько выше буфера QFM содержание серы во флюиде достаточно высоко, помимо сероводорода в нем могут присутствовать серо-органические соединения тиолы, являющиеся спиртами, в которых кислород замещен серой (таких как  $CH_3SH$ ). Устойчивость соединений благородных металлов с тиолами при высоких  $P$ - $T$  параметрах не изучена. При низких  $P$ - $T$  параметрах тиолы образуют устойчивые комплексы с  $Cd$ ,  $Ag$ ,  $Zn$  (<https://en.wikipedia.org/wiki/Thiol>), т.е. с металлами, характерными для Холоднинского месторождения, расположенного вблизи северо-восточной границы Йоко-Довыренской интрузии (Дистанов и др., 1995).

#### МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЛЮИДА В КУМУЛУСЕ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ИНТРУЗИВОВ

Таким образом, полученные данные можно интерпретировать следующим образом. На начальной стадии скарнообразования происходил перенос флюидом кремнезема из стяжений кремня в доломитах с образованием диопсида. На второй стадии флюид выносил кремнезем с образованием диопсид-монтчеллитовой зоны. На заключительной регрессивной стадии флюид, обогащенный фтором и кальцием, вызвал кристаллизацию ранкинита. Окисленная форма ванадия в ванидил-ионе ( $VO^{2+}$ ) связана с изначально высокой летучестью кислорода в  $CO_2$ , выделяющегося при реакциях декарбонатизации (например, (Simakin et al., 2012)). Можно предположить, что выделяющийся углекислый флюид восстанавливается за счет реакции с кумулусным оливином и сульфидами и насыщается платиной, серебром, халькофильными элементами ( $As$ ,  $Cd$ ,  $Se$ ). При фильтрации восстановленного углекислого флюида через диопсидовый скарн при  $700 < T < 950^\circ C$  происходило формирование осветленной зоны. Граница между зонами резкая. Из флюида, проникающего в зону голубого диопсида, происходило осаждение платины и серебра. В изученных образцах голубого диопсида концентрации  $Pt$  и  $Ag$  (а также мышьяка) коррелируют между собой при постоянном содержании ванадия. В осветленной зоне концентрация ванадия снижается до 7–6 г/т.

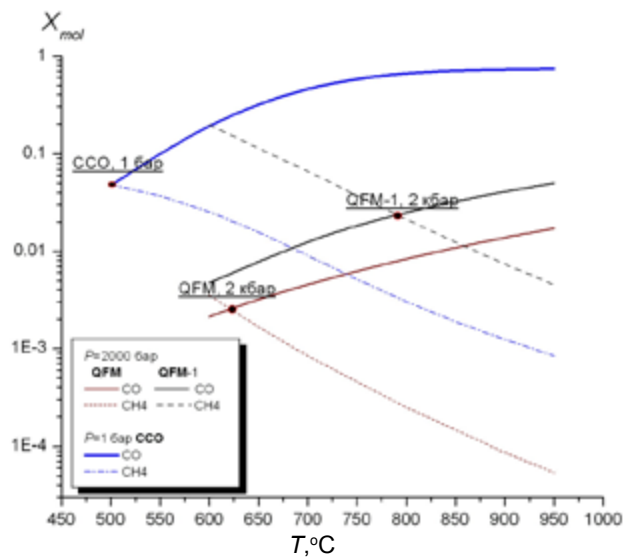
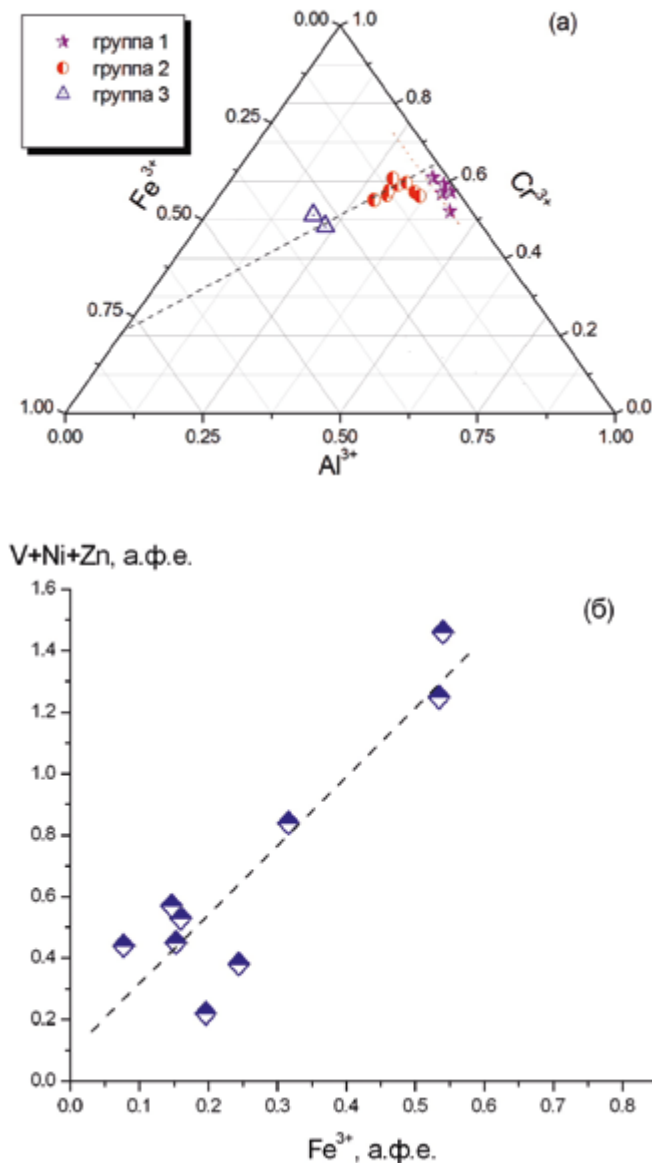


Рис. 6. Рассчитанные в зависимости от температуры мольные доли метана и  $CO$  в восстановленном флюиде  $CO_2$ - $H_2O$  при начальном составе флюида  $X_{H_2O} = X_{CO_2} = 0.5$ ,  $P = 200$  МПа, летучести кислорода указаны на графике. Для сравнения нанесены концентрации восстановленных форм углерода в водно-углекислом флюиде в равновесии с графитом при давлении 1 бар. Точки на графике маркируют равенство концентраций  $CO$  и  $CH_4$ .

Низкие концентрации платины, серебра и ванадия в осветленной зоне, видимо, свидетельствуют о том, что растворимость этих элементов во флюиде была велика. Необычный состав амфиболов из плагиоцерцолитов (см. выше) подтверждает высокие концентрации ванадия и хрома во флюиде при температуре около  $1000^\circ C$  (температура кристаллизации амфибола). Кристаллизация амфибола также свидетельствует о достаточно высокой доле воды в восстановленном флюиде. Особенности флюидно-магматического, флюидного раннего постмагматического взаимодействия важны для понимания механизма формирования оруденения платинометаллических рифов малосульфидного типа Йоко-Довыренского массива (Кислов, 1998). Летучесть кислорода, оцененная по оливинам из ультраосновной части массива методом высокотемпературной электрохимии, существенно меньше QFM (до QFM-4) при субсолидусной температуре около  $1000^\circ C$  (Арискин и др., 2017), что согласуется с представленными выше термодинамическими оценками. Можно предположить, что состояние минералов фиксирует субсолидусное переуравновешивание в восстановительных условиях.

Предложенный механизм восстановления флюида также подтверждается данными по составу шпинелей из плагиоперидотитов и плагиодунитов Йоко-Довыренского интрузива (Кислов, 1998). Как было отмечено



**Рис. 7.** Составы шпинелей из базальной серии плагиоперидотитов Йоко-Довыренского массива (Кислов, 1995). При субсолидусной реакции оливинов с водно-углекислым флюидом: (а) – шпинели обогащаются магнетитом (с хромом), этот тренд отмечен штриховой линией; вариации вдоль основания Cr-Al отвечают направлению тренда фракционной магматической кристаллизации по (Николаев и др., 2017); (б) – взаимодействие с флюидом иногда приводит к обогащению шпинелей V, Zn, концентрация никеля также меняется.

Г.С. Николаевым (Николаев и др., 2017), при субсолидусных условиях шпинель окисляется и обогащается магнетитовым миналом (см. рис. 7а). Параллельно с перекристаллизацией шпинели обогащаются Zn, V, а также в некоторых случаях никелем, что можно отметить на рис. 7б.

Перечень элементов, концентрации которых испытывают значительные вариации в изученных скарнах и осадочных протолитах, а значит обладают хорошей растворимостью в восстановленном углеродсодержащем флюиде: Ni, V, Mo, Cr, Re, примечателен тем, что все эти элементы имеют устойчивые карбонилы при низких  $P$ - $T$  параметрах. Их устойчивость при высоких  $P$ - $T$  параметрах предстоит изучить. Растворимость платины в водном флюиде в виде хлоридных комплексов велика при высокой летучести кислорода (Mungal, Naldrett, 2008) и при низкой летучести кислорода в углеродсодержащем флюиде (карбонилы, возможно с хлором и серой). При формировании рифа Меренского, как и платиноносного рифа Йоко-Довыренского массива, летучесть кислорода оценивается на уровне QFM-2 (Ballhaus, Sylvester, 2000), что говорит о вероятном формировании карбониллов. Предложенный в данной работе механизм восстановления углекислого флюида при взаимодействии с оливиновым кумулатом при высокой температуре может быть актуален как для расслоенных ультрабазитовых интрузивов (Бушвельд и Йоко-Довыренский), так и для мантии.

## ВЫВОДЫ

Летучесть кислорода во флюидах, образующихся при взаимодействии доломитов и ультраосновных магм Йоко-Довыренского массива, имеет значительный диапазон вариаций. 1) Голубой диопсид образуется на начальной стадии скарнообразования, которая характеризуется высокой летучестью кислорода выделяющегося  $\text{CO}_2$ , обеспечивающей образование  $\text{VO}^{2+}$  иона. 2) Согласно термодинамическим расчетам, восстановление водно-углекислого флюида до уровня около QFM-2 обеспечивается реакцией с оливиновым кумулатом. Диопсид образуется из доломита при высокой активности кремнезема во флюиде, обеспеченной стяжениями кремнезема в доломитах. Низкая активность кремнезема в водно-углекислом флюиде, буферизуемая реакцией с ультраосновными породами, вызывает переход диопсида в монтichelлит. При реакции с оливиновым сульфидсодержащим кумулатом флюид восстанавливается с образованием CO и  $\text{H}_2\text{S}$ , а также, возможно, сероорганических соединений. Предполагается, что голубой диопсид обогащается платиной до 0.2 г/т в связи с проработкой водно-углекислым флюидом, выделившимся при реакциях декарбонатизации и экстрагировавшим металл при взаимодействии с магмой и магматическим кумулатом.

*Благодарности.* Авторы благодарны Ю.К. Карандашеву (ИПТМ РАН) за анализы природных образцов методом ICP-MS. Признательны Л.Я. Арановичу (ИГЕМ РАН) и А.С. Мехоношину (ИГХ СО РАН) за содержательные рецензии работы. Особенно хочется отметить квалифицированную критику Л.Я. Арановича, позволившую кардинально улучшить качество термодинамических расчетов.

*Источники финансирования.* На заключительном этапе работа была поддержана грантом РФФИ № 18-05-00597.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алтухов Е.Н., Гершаник С.Ю., Глазунов О.М. и др. Тектоническая позиция и рудность базит-ультрабазитовых пород Северного Прибайкалья // Геология и геофизика. 1990. № 6. С. 56–64.

Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В. и др. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в Неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // Геохимия. 2013. № 11. С. 955–972.

Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г. и др. Довыренский интрузивный комплекс (Северное Прибайкалье, Россия): Изотопно-геохимические маркеры контаминации исходных магм и экстремальной обогатенности источника // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 3. С. 528–556.

Арискин А.А., Фомин И.С., Жаркова Е.В. и др. Окислительно-восстановительный режим формирования ультрамафитов и габброидов Йоко-Довыренского массива (по результатам измерений собственной летучести кислорода в оливине) // Геохимия. 2017. № 7. С. 579–593.

Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р. Холоднинское стратиформное колчеданно-полиметаллическое месторождение // Месторождения Забайкалья. Т. 1. Кн. 1. Чита; М.: Геоинформмарк, 1995. С. 83–93.

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

Конников Э.Г., Цыганков А.А., Врублевская Т.Т. Байкало-Муйский вулcano-плутонический пояс: структурно-вещественные комплексы и геодинамика. М.: ГЕОС, 1999. 163 с.

Николаев Г.С., Бычков К.А., Арискин А.А. Моделирование котектик оливин-шпинелид и оливин-шпинелид-сульфид при кристаллизации ультрамафитовых магм // Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал: материалы V Международной конференции (Гремячинск, 2–6 сентября 2017 г.). Улан-Удэ: Изд-во Бурятского государственного университета, 2017. С. 196–198.

Перцев Н.Н., Шабынин Л.И. Скарновые, карбонатные и бруситовые ксенолиты Йоко-Довыренского массива // Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. М.: Наука, 1978. С. 85–96.

Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю. Новый амфиболовый геобарометр для высокомагнезиальных андезитовых и базальтовых магм // Петрология. 2017. Т. 25. № 2. С. 215–230.

Симакин А.Г., Девятова В.Н., Салова Т.П. и др. Свойства восстановленного углекислого флюида по данным эксперимента и термодинамических расчетов // Докл. АН. 2018. Т. 478. № 1. С. 1–4.

Aird H.M., Boudreau A.E. High-temperature carbonate minerals in the Stillwater Complex, Montana, USA // Contrib. Mineral. Petrol. 2013. V. 166. P. 1143–1160.

Ariskin A.A., Kislov E.V., Danyushevsky L.V. et al. Cu-Ni-PGE fertility of the Yoko-Dovyren layered massif (northern Transbaikalia, Russia): thermodynamic modeling of sulfide compositions in low mineralized dunite based on quantitative sulfide mineralogy // Mineral. Depos. 2016. V. 51. P. 993–1011.

Ballhaus C., Stumpfl E.F. Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: evidence from hydrous silicates and fluid inclusions // Contrib. Mineral. Petrol. 1986. V. 94. P. 193–204.

Ballhaus C., Sylvester P. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld Complex // J. Petrol. 2000. V. 41. P. 545–561.

Berman R.G., Aranovich L.Y. Optimized standard state and solution properties of minerals // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 126. № 1–2. P. 1–24.

Boudreau A.E., Meurer W.P. Chromatographic separation of the platinum-group elements, base metals, gold and sulfur during degassing of a compacting and solidifying igneous crystal pile // Contrib. Mineral. Petrol. 1999. V. 134. P. 174–185.

Canil D., Fedortchouk Y. Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with application to modern and ancient picrites // Canad. Mineral. 2001. V. 39. P. 319–330.

Doroshkevich A., Sklyarov E., Starikova A. et al. Stable isotope (C, O, H) characteristics and genesis of the Tazheran brucite marbles and skarns, Olkhon region, Russia // Mineral. Petrol. 2017. V. 111. P. 399–416.

Duan Z.H., Zhang Z.G. Equation of state of the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system up to 10 GPa and 2573 K: Molecular dynamics simulations with ab initio potential surface // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. № 9. P. 2311–2324.

Ferry J.M., Ushikubo T., Valley J.W. Formation of forsterite by silicification of dolomite during contact metamorphism // J. Petrology. 2011. V. 52. № 9. P. 1619–1640.

Frey M., Robinson D. Low-grade metamorphism. Oxford: Blackwell Science, 1999. 313 p.

French B.M., Eugster H.P. Experimental control of oxygen fugacities by graphite-gas equilibria // J. Geophys. Res. 1965. V. 70. № 6. P. 1529–1539.

Frost B.R. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance // Rev. Mineral. 1991. V. 25. P. 1–9.

Ganino C., Arndt N.T., Chauvel C. et al. Melting of carbonate wall rocks and formation of the heterogeneous aureole of the Panzhihua intrusion, China // Geosci. Front. 2013. V. 4. P. 535–546.

- 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.
- Jones L.C., Rosenbauer R., Goldsmith J.I. et al. Carbonate control of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production in serpentinization systems at elevated *P-Ts* // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37. L14306; doi:10.1029/2010GL043769
- Konnikov E.G., Meurer W.P., Neruchev S.S. et al. Fluid regime of platinum group elements (PGE) and gold-bearing reef formation in the Dovyren mafic-ultramafic layered complex, Eastern Siberia, Russia // *Mineral. Depos.* 2000. V. 35. P. 526–532.
- Lepage L.D. ILMAT: an excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry // *Comput. Geosci.* 2003. V. 29. № 5. P. 673–678.
- Mathez E.A. Magmatic metasomatism and formation of the Merensky reef, Bushveld Complex // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1995. V. 119. P. 277–286.
- Mungal J.E., Naldrett A.J. Ore deposits of the platinum-group elements // *GeoScienceWorld in Elements.* 2008. V. 4. P. 253–258.
- Putirka K.D. Igneous thermometers and barometers based on plagioclase + liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations // *Amer. Mineral.* 2005. V. 90. № 2–3. P. 336–346.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures // *United States Geological Survey Bulletin* 1452. Washington: United States Government Printing Office, 1978. 464 p.
- Sack R.O., Ghiorso M.S. Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications // *Amer. Mineral.* 1991. V. 76. P. 827–847.
- Satake M., Mido Y. Chemistry of transition elements. New Delhi: Discovery Publishing House, 2010. 220 p.
- Shi P., Saxena S.K. Thermodynamic modeling of the C-H-O-S fluid system // *Amer. Mineral.* 1992. V. 77. № 9–10. P. 1038–1049.
- Simakin A.G., Salova T.P., Bondarenko G.V. Experimental study of magmatic melt oxidation by CO<sub>2</sub> // *Petrology.* 2012. V. 20. № 7. P. 593–606.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I. et al. Dry CO<sub>2</sub>-CO fluid as an important potential deep Earth solvent // *Geofluids.* 2016. V. 16. P. 1043–1057.
- Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Eds. Saunders A.D., Norry M.J. *Magmatism in Ocean Basins.* Geol. Soc. Spec. Publ., London. 1989. P. 313–345.
- Wenzel T., Baumgartner L.P., Brüggemann G.E. et al. Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: the Ioko-Dovyren Intrusion (North Baikal Region, Russia) // *J. Petrol.* 2002. V. 43. № 11. P. 2049–2074.  
[http://models.kl-edi.ac.cn/models/h2o\\_co2/index.htm](http://models.kl-edi.ac.cn/models/h2o_co2/index.htm)  
<https://earthref.org/GERM>  
<https://en.wikipedia.org/wiki/Thiol>  
<http://melts.ofm-research.org/CalcForms/index.html>

## Reduced CO<sub>2</sub> Fluid as an Agent of Ore-Forming Processes: A Case Study of Dolomite-Replacement Skarns at the Yoko-Dovyren Massif)

A.G. Simakin<sup>1,\*</sup>, E.V. Kislov<sup>3</sup>, T.P. Salova<sup>1</sup>, O.Yu. Shaposhnikova<sup>1</sup>, A.N. Nekrasov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences  
142432 Academica Osypnyana ul., 4, Chernogolovka, Russia*

<sup>2</sup>*The Schmidt Institute of Physics of the Earth of the Russian Academy of Sciences  
123242 Moscow, Bolshaya Gruzinskaya str., 10-1, Russia*

<sup>3</sup>*Geological Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
6a ul. Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia*

\*E-mail: simakin@iem.ac.ru

The paper presents newly obtained geochemical data on outer-contact rocks and carbonate replacement skarns of the Yoko-Dovyren layered ultramafic-mafic intrusion in the northern Baikal area. The rocks initially contained CO<sub>2</sub>-rich fluid with a high oxygen fugacity (up to NNO + 3–4), which was generated by the partial decomposition of dolomite and by reactions between SiO<sub>2</sub> and carbonates. The skarn blue diopside is enriched in Pt (up to 0.2 ppm) and V (300 ppm), and the wollastonite zone of the skarn contains elevated Re concentrations (up to 0.4 ppm). The REE pattern of the contact-zone quartzite is identical to the REE patterns of phlogopite-bearing lherzolites from the lower contact part of the Yoko-Dovyren massif. These geochemical features of the rocks of the intrusion may be explained by the transfer and redeposition of material by reduced H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluid. According to thermodynamic calculations, a reaction between H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluid and high-Mg olivine at a subsolidus temperature of *T* = 950°C and pressure *P* = 2 kbar should result in a decrease in the oxygen fugacity to QFM – 2 and, hence, generate much CO. According to the calculations, a low oxygen fugacity (close to QFM + 0.7) can also be maintained by pyrrhotite oxidation with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> fluid components under cumulus *P-T* parameters. As a result of these reactions, the fluid should enrich in Pt extracted from magmatic sulfides, and this Pt can be redeposited in rocks, including those composing the skarn zones.

**Keywords:** platinum, blue diopside, carbon monoxide, skarn, thermodynamic modeling, Yoko-Dovyren Massif