

УДК 552.112

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВ ОЛИВИНИТОВ И ОЛИВИН-МОНТИЧЕЛЛИТОВЫХ ПОРОД КРЕСТОВСКОЙ ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОЙ КАРБОНАТИТОВОЙ ИНТРУЗИИ, ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ (ПО ГАЗОВЫМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ)¹

© 2025 г. Л. И. Панина^{1, *}, Е. Ю. Рокосова^{1, **}, А. Т. Исакова^{1, 2, ***},
А. А. Томиленко¹, Т. А. Бульбак¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: panina@igm.nsc.ru

**e-mail: rokosovae@igm.nsc.ru

***e-mail: atnikolaeva@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 11.12.2024 г.

Принята к публикации 19.01.2025 г.

При последовательной кристаллизации оливина в оливинитах, перовскита и монтичеллита в оливин-монтичеллитовых породах Крестовской щелочно-ультраосновной карбонатитовой интрузии материнские ларнит-нормативные щелочные ультрамафитовые (камафугитовые) расплавы по данным беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) были обогащены углеводородами (УВ) и их производными, азот-, хлор-, фтор- и серосодержащими соединениями, а также H_2O и CO_2 . Среди углеводородов присутствовали алифатические, циклические, кислородсодержащие соединения и очень мало гетероциклических. При кристаллизации *оливина* в оливинитах во флюидах без учета азот-, хлор- и серосодержащих соединений присутствовало 59.30 отн. % УВ, среди которых преобладали (52.17 отн. %) кислородсодержащие, а алифатические и циклические составляли суммарно 6.70 отн. %. При кристаллизации *перовскита* в оливин-монтичеллитовых породах несколько уменьшилось количество кислородсодержащих углеводородов (34.77 отн. %) и увеличилось алифатических и циклических (до 10.55 отн. %). Кристаллизация *монтичеллита* происходила при преобладании алифатических и циклических УВ (59.67 отн. %) и пониженных количествах кислородсодержащих УВ (29.35 отн. %). Расчетные значения $\text{H}/(\text{O} + \text{H})$ во флюидах, равные 0.78 и 0.77 в оливине и перовските соответственно, свидетельствуют о восстановительных условиях кристаллизации этих минералов. На стадии кристаллизации *оливина* в оливинитах во флюидах также присутствовало (отн. %): 4.1 азотсодержащих, 4.58 серосодержащих, 0.19 хлорсодержащих, 0.12 фторсодержащих УВ, 0.49 CO_2 и 31.17 H_2O . Кристаллизация *перовскита* в оливин-монтичеллитовых породах сопровождалась дальнейшим накоплением: до 8.95 отн. % азотсодержащих, 9.53 отн. % серосодержащих, 11.33 отн. % хлорсодержащих УВ, 16.48 отн. % CO_2 . Содержание же H_2O в флюиде снизилось до 7.66 отн. % из-за ее связывания с катионами и Al-Si-радикалами расплава в гидроксилсодержащие соединения. На завершающей стадии кристаллизации перовскита и начальной *монтичеллита*, когда во флюидах количества хлор-, азот-, серосодержащих соединений и CO_2 достигли критических значений, произошла флюидизация расплава: большая часть рассматриваемых флюидов совместно с Ca и щелочами расплава образовала карбонатно-солевые соединения и расплав стал силикатно-солевым. По данным ГХ-МС анализа, в остаточной флюидной фазе из включений в монтичеллите присутствовало всего 2.29 отн. % азотсодержащих и 1.11 отн. % серосодержащих, 0.32 отн. % хлорсодержащих и 0.35 отн. % фторсодержащих УВ, 0.04 отн. % CO_2 и 6.15 отн. % H_2O при

¹Дополнительные материалы размещены в электронном виде по doi статьи.

относительном возрастании углеводородов до 89.63 отн. %. В процессе кристаллизации монтчеллита произошла несмесимость силикатно-солевого расплава с последующим пространственным обособлением силикатной и солевой фракций.

Ключевые слова: Крестовская щелочно-ультраосновная карбонатитовая интрузия, оливиниты, оливин-монтчеллитовые породы, расплавные включения, флюиды, ГХ-МС анализ

DOI: 10.31857/S0869590325030037 **EDN:** TTMXPK

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяют определению состава, количества и роли флюидных компонентов при магматическом минералообразовании. Установлено, что состав флюидных компонентов влияет на физико-химические свойства расплавов, транспортировку и концентрацию различных элементов (в том числе рудных), процессы минералообразования и поля стабильности минералов (Когарко и др., 1986; Нивин, 2011; Sobolev et al., 2019 и др.). О флюидных компонентах при минералообразовании обычно судят по их составу в расплавных и флюидных включениях в минералах. На ранних этапах становления методов исследования состава флюида из включений он определялся с помощью КР-спектроскопии и газовой хроматографии (ГХ), которые отличаются низкой чувствительностью. На более поздних этапах методы исследования стали более современными и дополнительно включали электромагнитный резонанс, инфракрасную спектроскопию и протонный резонанс. В настоящее время состав газовой фазы из включений определяется методом беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), разработанным в ИГМ СО РАН (Бульбак и др., 2020).

Особую актуальность изучение флюидных компонентов имеет при выяснении генезиса сложных щелочно-ультраосновных карбонатитовых массивов, включающих гомодромный набор плутонических пород от ультрабазит-базитовых и щелочных до карбонатитов, богатых полезными ископаемыми (ниобий, тантал, слюды, железные руды, апатит, золото, платина). Изучением флюидов включений в минералах различных щелочных комплексных массивов исследователи занимаются давно. Основное внимание раньше уделялось нефелинсодержащим породам. В ряде массивов Сибири, Урала, Приазовья было установлено, что основными компонентами первичных газово-жидких включений в минералах при кристаллизации агпаитовых и миаскитовых пород являются H_2O и CO_2 , второстепенными — углеводороды (преимущественно CH_4) (Базарова, Шугурова, 1968; Базарова, 1969). В отдельных случаях отмечалось

присутствие N_2 , Cl , F , SO_4 , HCO_3 . По данным других исследователей, флюидными компонентами при кристаллизации агпаитовых пород Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров) являются в основном углеводороды (преимущественно метан), сочетающиеся с Cl , F при подчиненном количестве CO_2 и низком H_2O (Икорский, 1977; Нивин, 2009, 2011; Нивин и др., 2003). Первичные флюидные включения в минералах агпаитовых пород массива Илимауссак (Гренландия) тоже состояли преимущественно из углеводородов (особенно CH_4), водорода и небольшого количества гелия, CO_2 и/или CO (Konnerup-Madsen et al., 1979). Вместе с тем включения в минералах щелочных пород щелочно-ультраосновных комплексов Украинского щита содержали низкое количество углеводородов, но были более насыщены CO_2 (Кривдик и др., 2007). В.Б. Наумов и др. (2009), рассматривая большинство опубликованных материалов по составу летучих компонентов в различных геодинамических обстановках Земли, полученных методом КР-спектроскопии, пришли к выводу, что главными компонентами большинства минералообразующих флюидов являются CO_2 , восстановленные формы углеводородов в виде CH_4 и в меньшем количестве азот.

В Крестовском щелочно-ультраосновном карбонатитовом массиве нами впервые были выяснены с помощью ГХ-МС метода состав и относительные количества флюидных компонентов в расплавах при кристаллизации наиболее ранних высокотемпературных ультраосновных пород с помощью изучения расплавных включений в оливине оливинитов, перовските и монтчеллите оливин-монтчеллитовых пород. Ранее при изучении рассматриваемых пород было установлено, что оливиниты кристаллизовались из родоначальной ларнит-нормативной щелочно-ультрамафитовой (камафугитовой) магмы, а оливин-монтчеллитовые породы являлись ее производными (Панина и др., 2018, 2023). При изучении летучих компонентов очень важно было выяснить изначальный состав флюидов в родоначальной магме, его дальнейшую эволюцию и роль при кристаллизации минералов и формировании пород. В настоящей работе мы рассмотрели эти вопросы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ валового состава флюидной фазы расплавных включений из зерен минералов оливинитов и оливин-монтичеллитовых пород нами был выполнен на газовом хромато-масс-спектрометре Focus GC/DSQ II MS (Thermo Scientific, USA) в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН по методике, изложенной в (Tomilenko et al., 2015, 2022, 2023; Бульбак и др., 2020; Sonin et al., 2022). Методика объединяет метод газовой хроматографии (ГХ) с методом масс-спектрометрии (МС), характеризующимся сложностью наложения линий сигналов МС. Этот комплексный метод валового анализа газовой фазы из включений обладает очень высокой чувствительностью и позволяет определять наличие молекулярных соединений в широком диапазоне соотношений массы и заряда.

Для анализа под микроскопом отбирались фрагменты полированных с двух сторон пластинок породы с зернами оливина, перовскита и монтичеллита, которые содержали первичные расплавные включения при отсутствии видимых вторичных флюидных включений в них. Масса мономинеральной навески для оливина и монтичеллита составляла 50 мг, для перовскита — 40 мг. Образцы проб помещались в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой. Перед анализом образцы прогревались при 130–160°C в токе газа-носителя — гелия (чистота 99.9999%, начальное давление 45 кПа) с целью очистки поверхности образца от любых загрязнений и последующей записи бланка системы. Затем при помощи пробойника производили механическое разрушение образцов в онлайн-режиме. Разделение выделившейся флюидной смеси из расплавных включений на компоненты осуществлялось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND. Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения образцов.

Интерпретация хромато-масс-спектрометрических данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась как с использованием программного обеспечения AMDIS версии 2.73, так и в ручном режиме с помощью программы NIST MS Search версии 2.4 (с использованием библиотек масс-спектров NIST 2020 и Wiley 12). Относительные концентрации флюидных компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормирования: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась к 100%, а по величине площади отдельного

компонента определялось его относительное процентное содержание в анализируемой смеси.

Изучение состава флюидной фазы и определение дочерних фаз из включений в оливине и монтичеллите проводилось также методом КР-спектроскопии (спектрометр “Ramanor U-1000” фирмы JobinYvon, лазер MillenniaProS2 (532 нм), детектор HORIBA JOBIN YVON, ИГМ СО РАН, Новосибирск). Для идентификации дочерних фаз использовалась открытая база КР-спектров RRUFF (<http://rruff.info/>).

ГЕОЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И РАСПЛАВНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ ОЛИВИНИТОВ И ОЛИВИН-МОНТИЧЕЛЛИТОВЫХ ПОРОД КРЕСТОВСКОЙ ИНТРУЗИИ

Крестовская интрузия расположена в Маймеча-Котуйской щелочно-ультраосновной карбонатитовой провинции Восточной Сибири, в 54 км к юго-западу от Гулинского плутона. Раннемезозойский магматизм провинции связан с зоной пересечения срединного спредингового шва Пясино-Хатангской рифтогенной структуры с Котуйским трансформным разломом (Егоров, 1991). К последнему приурочена крупная кольцевая аномалия силы тяжести, фиксирующая контуры глубинного мантийного плюма. Развитие щелочно-ультраосновного карбонатитового магматизма связывают с долговременной активностью плюма и локальным разуплотнением мантийного субстрата в рифтовой зоне (Егоров, 1991; Сазонов и др., 2001; Рябчиков и др., 2009).

Крестовская интрузия (рис. 1) представляет собой вулcano-плутоническую структуру центрального типа, в центре которой расположено интрузивное тело ультрамафитов — оливинитов, верлитов, пироксенитов, а также жилы и дайки нефелиновых и мелилитовых лампрофиров и карбонатитов. На границе оливинитов с вмещающими меланефелитами располагаются три тела мелилитолитов, на западе включающие небольшое субпластовое тело оливин-монтичеллитовых пород. Вдоль восточного и южного контактов с вмещающей толщей развита серия даек щелочных пикритов, трахидолеритов и щелочных микросиенитов. Возраст ультрамафитов, полученный Sm-Nd методом (для анализа брался валовый состав оливинового клинопироксенита, верлита, рудного клинопироксенита), составляет 255 ± 48 млн лет (Сазонов и др., 2001).

Оливиниты представляют собой плотную массивную породу, часто серпентинизированную. В их составе присутствуют (об. %): 65–90 оливина, 1–10 титаномagnetита, 1–15 перовскита, 0–15 клинопироксена. Оливин имеет округлую, неправильно полигональную форму. Крупные зерна оливина

Таблица 1. Представительный химический состав (мас. %) оливина из оливинитов, перовскита и монтichelлита из оливин-монтichelлитовых пород Крестовской интрузии (Панина и др., 2018, 2023)

Оксиды	Оливин	Перовскит	Монтichelлит
SiO ₂	40.01	н.п.о.	37.26
TiO ₂	0.06	58.51	н.п.о.
Al ₂ O ₃	н.п.о.	0.07	н.п.о.
FeO	12.95	1.23	8.13
MnO	0.29	0.01	0.25
MgO	46.06	0.03	20.77
CaO	0.57	39.10	33.22
Сумма	99.94	98.95	99.63

оливинитов, в перовските и монтichelлите оливин-монтichelлитовых пород (Панина и др., 2018, 2023). Химический состав минералов приведен в табл. 1.

В оливине оливинитов расплавные включения располагаются по одиночке или группами по 2–4 штуки в зерне (рис. 2а), они имеют неправильную или округлую форму, размер от 15 до 40 мкм, полностью раскристаллизованы. Среди дочерних фаз включений отмечаются: монтichelлит, клинопироксен, перовскит, флогопит, кальсилит, гранат, магнетит (рис. 2в, 2г; Панина и др., 2018). В зернах оливина также присутствуют вторичные флюидные включения, расположенные по трещинам (рис. 2б, 2д). Размер флюидных включений варьирует от 1 до 10 мкм. В перовските оливин-монтichelлитовых пород расплавные включения, как

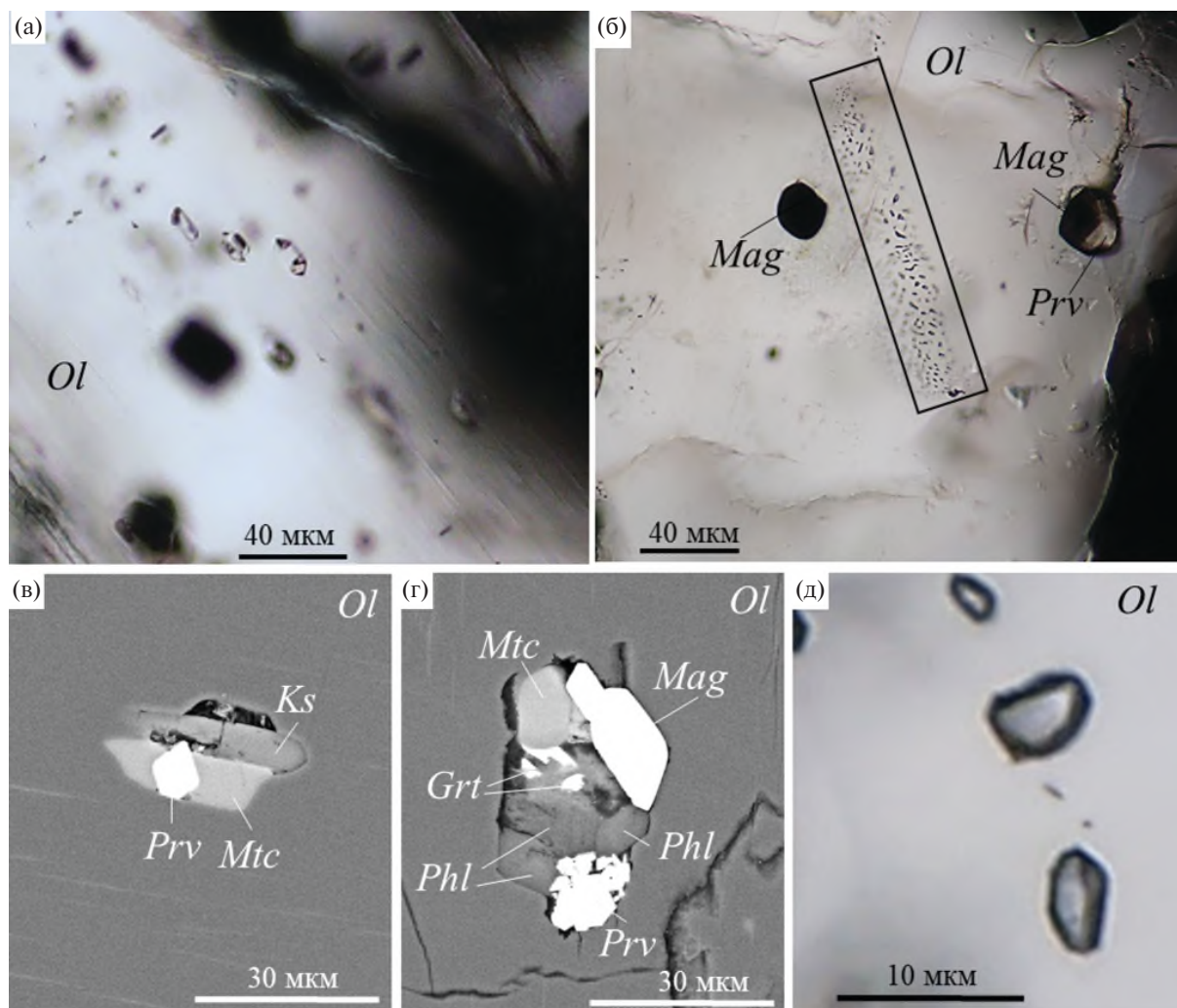


Рис. 2. Включения в оливине оливинитов: (а) расположение первичных расплавных включений; (б) расположение вторичных флюидных включений по трещине; (в, г) первичные расплавные включения (Панина и др., 2018); (д) вторичные флюидные включения.

(а, б, д) – изображение в проходящем свете, (в, г) – изображение в отраженных электронах.

Grt – гранат, Ks – кальсилит, Mtc – монтichelлит, Ol – оливин, Prv – перовскит, Phl – флогопит, Mag – магнетит.

правило, располагаются большими (до 10 штук и более) группами в центральной (рис. 3а) или краевой части зерна. Они имеют округлую изометричную и неправильную форму, размер от 20–30 мкм до 150 мкм. Дочерние фазы представлены клинопироксеном, нефелином, кальситом, биотитом, серпентином, гидрогранатом, пектолитом, апатитом, кальцитом и магнетитом (рис. 3б, 3в; Панина и др., 2023). В *монтичеллите*

включения равномерно распределены по всему зерну, либо располагаются в нем небольшими группами по 2–6 штуки (рис. 3г). Они небольшого (от 3–5 до 20–30 мкм) размера, преимущественно призматической формы. Состав их силикатно-солевой и карбонатно-солевой. В силикатно-солевых включениях среди дочерних фаз преобладают гидроксилсодержащие минералы, кальцит, доломит, гаюин, редко клинопироксен, нефелин,

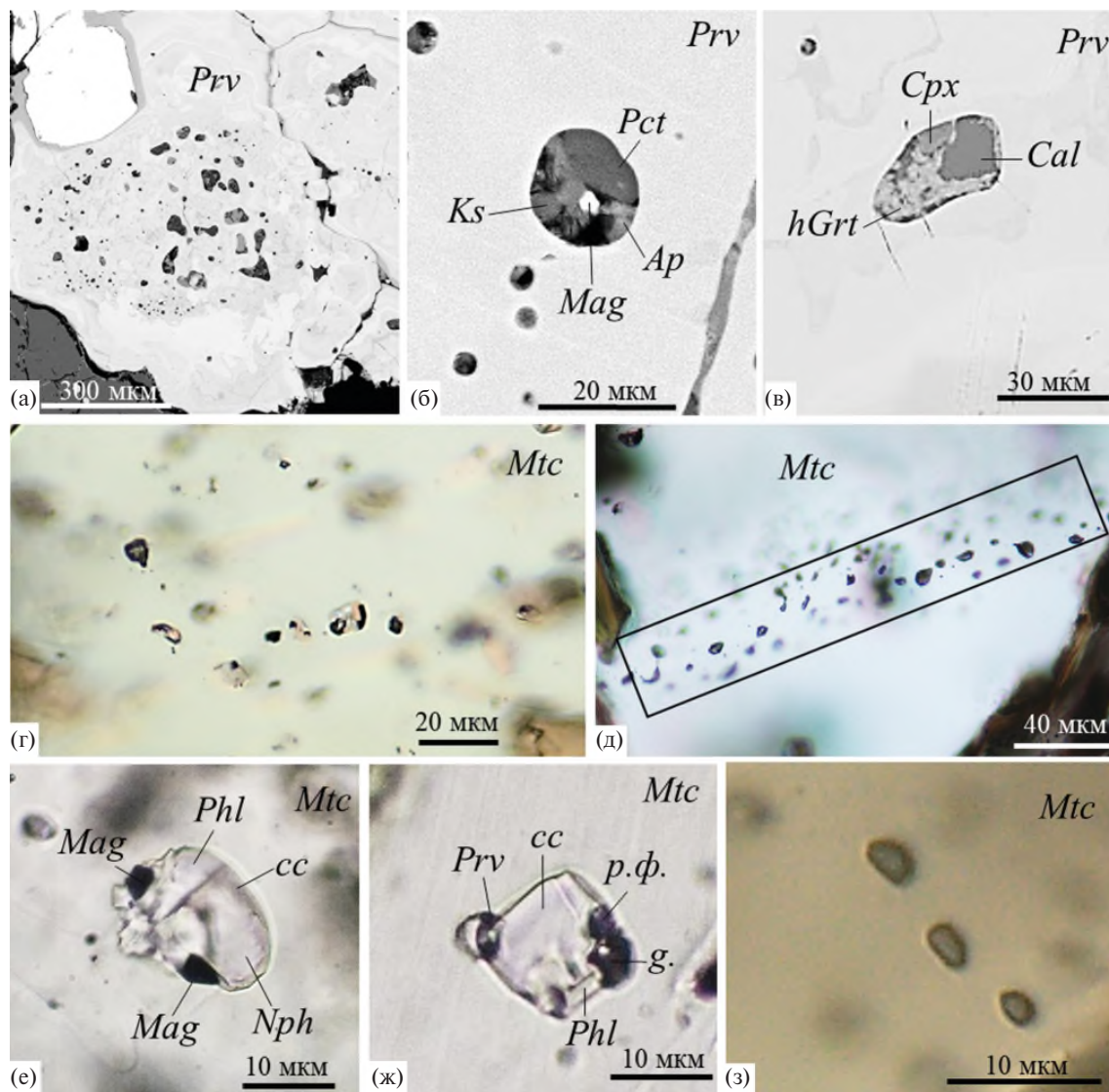


Рис. 3. Включения в минералах оливин-монтичеллитовых пород Крестовской интрузии:

(а) расположение первичных расплавных включений в центре зерна перовскита; (б, в) первичные расплавные включения в перовските (Панина и др., 2018, 2023); (г) расположение первичных расплавных включений в зерне монтичеллита; (д) расположение вторичных флюидных включений по трещине в зерне монтичеллита; (е, ж) первичные расплавные включения в монтичеллите (Панина и др., 2023); (з) вторичные флюидные включения в монтичеллите.

(г, д, е, ж, з) — изображение в проходящем свете; (а, б, в) — изображение в отраженных электронах.

Ap — апатит, *Cal* — кальцит, *Cpx* — клинопироксен, *hGrt* — гидрогранат, *Ks* — кальсит, *Mag* — магнетит, *Mtc* — монтичеллит, *Nph* — нефелин, *Pct* — пектолит, *Prv* — перовскит, *Phl* — флогопит, *cc* — солевой агрегат, *g.* — газовая фаза, *p.ф.* — рудная фаза.

солевые фазы (рис. 3е, 3ж; Панина и др., 2023). В некоторых зернах монтichelлитa также присутствуют вторичные газовые включения, расположенные по трещинам (рис. 3д). Размер включений до 8–10 мкм.

Согласно термометрическим опытам, кристаллизация минералов в оливинитах осуществлялась в последовательности: оливин ($>1230^{\circ}\text{C}$) → перовскит ($\geq 1200^{\circ}\text{C}$) → клинопироксен (1170°C) (Панина и др., 2018). Законсервированные в оливине включения имеют ларнит-нормативный ультрамафитовый (камафугитовый) состав, обогащенный щелочами (мас. %): 36.55 SiO_2 , 3.96 TiO_2 , 7.78 Al_2O_3 , 11.74 FeO , 7.77 MgO , 18.19 CaO , 2.63 Na_2O , 6.59 K_2O , 1.87 P_2O_5 , 0.42 BaO , 0.13 SrO , 0.10 Cl , 0.58 SO_3 (Панина и др., 2018). Химический состав расплавных включений в перовските оливин-монтichelлитовых пород имеет промежуточный состав между камафугитами и щелочными пикритами (мас. %): 32.54 SiO_2 , 9.19 TiO_2 , 8.95 Al_2O_3 , 10.00 FeO , 6.85 MgO , 16.27 CaO , 3.87 Na_2O , 2.97 K_2O , 0.23 BaO , 0.53 SrO , 2.84 P_2O_5 , 0.23 Cl , 1.58 SO_3 . Состав отражает смешивание родоначальной высокожелезистой низкоглиноземистой камафугитовой магмы калиевого типа щелочности с более высокомагнезиальными высокоглиноземистыми пикритоидными расплавами натриевого типа щелочности в результате их притока в магматическую камеру (Панина и др., 2023). В результате состав расплава при кристаллизации

перовскита в отличие от состава, из которого кристаллизовался оливин, стал более магнезиальным ($\text{Mg\#} = 0.39$, против 0.36), более глиноземистым, более натровым, с меньшим содержанием Si, K, но количество Ca оставалось по-прежнему высоким.

Химический состав силикатно-солевых включений в монтichelлитe малокремнистый высокощелочной, близкий по составу к кугдитам Крестовской интрузии (мас. %): 18.22 SiO_2 , 0.03 TiO_2 , 0.04 Al_2O_3 , 4.62 FeO , 9.88 MgO , 24.96 CaO , 8.07 Na_2O , 3.99 K_2O , 0.21 BaO , 1.36 SrO , 1.72 P_2O_5 , 0.93 Cl , 4.46 SO_3 . В диапазоне $1150\text{--}800^{\circ}\text{C}$ в силикатно-солевом расплаве отмечалась силикатно-солевая несмесимость (Панина и др., 2023).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С помощью КР-спектроскопии во флюидной фазе первичных расплавных включений в оливине оливинитов были обнаружены CH_4 и H_2O (рис. 4), а во флюидной фазе первичных расплавных включений в монтichelлитe оливин-монтichelлитовых пород – H_2O (рис. 5). Вторичные флюидные включения в оливине (рис. 2д) и монтichelлитe (рис. 3з) оказались малоплотными и зафиксировать какие-либо соединения с помощью КР-спектроскопии в них не удалось. Надо полагать, что при анализе валового состава флюидной фазы расплавных включений методом ГХ-МС возможный захват

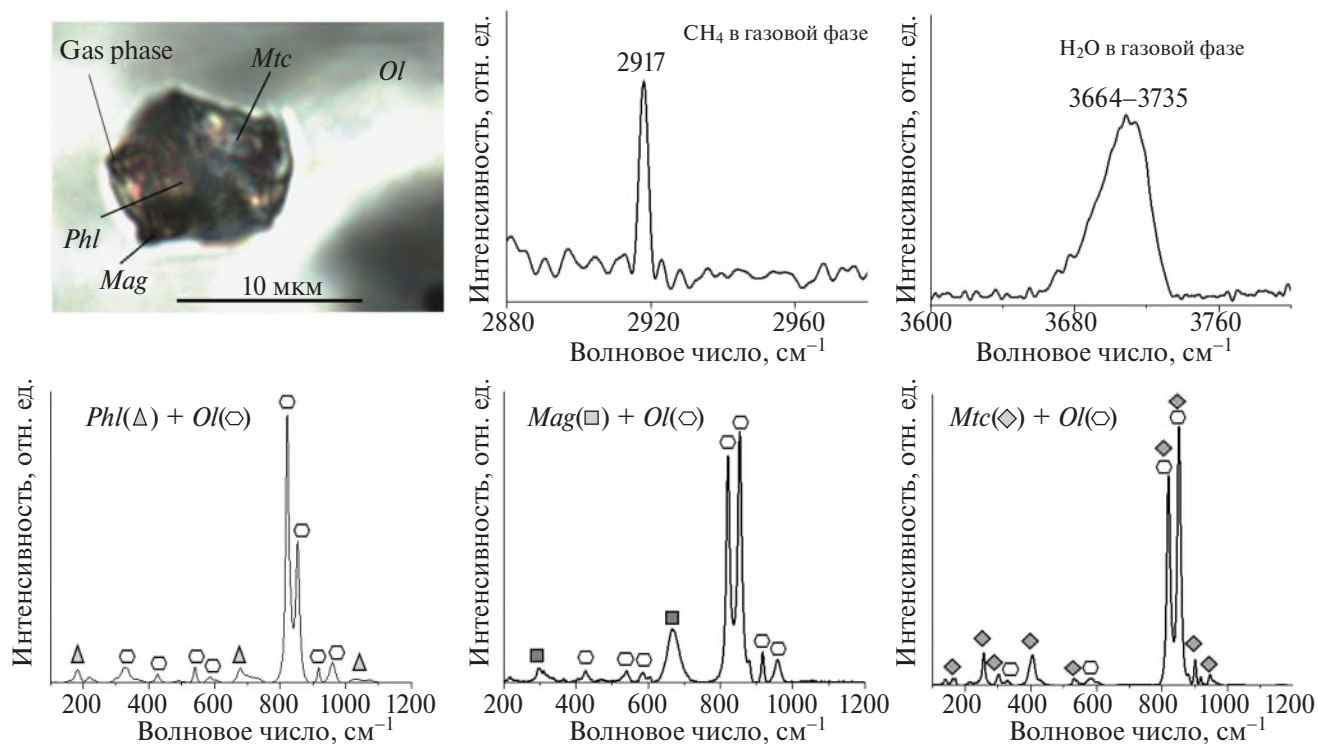


Рис. 4. Первичное расплавное включение в оливине оливинитов и КР-спектры его основных фаз. *Mtc* – монтichelлит, *Ol* – оливин, *Phl* – флогопит, *Mag* – магнетит, Gas phase – газовая фаза.

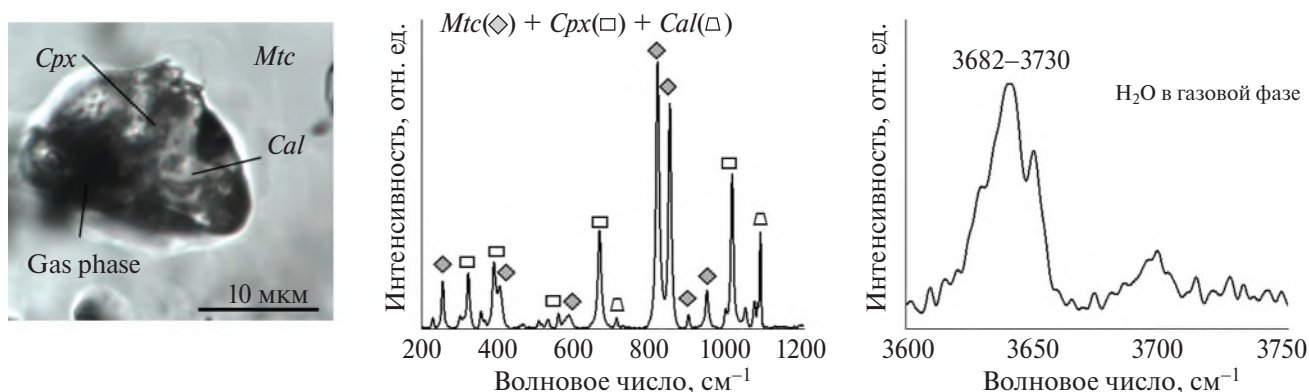


Рис. 5. Первичное расплавленное включение в монтичеллите оливин-монтичеллитовой породы и IR-спектры его основных фаз.

Cal — кальцит, *Cpx* — клинопироксен, *Mtc* — монтичеллит, Gas phase — газовая фаза.

малоплотных флюидных включений на результаты анализа не повлиял или оказал лишь незначительное влияние.

По данным ГХ-МС анализа состав флюидных компонентов расплавных включений в оливине оливинитов, перовските и монтичеллите оливин-монтичеллитовых пород Крестовской интрузии представлен разными сочетаниями углеводородов и их производных (алифатических, циклических, гетероциклических, кислородсодержащих соединений), азот-, галоген- и серосодержащими соединениями, а также CO_2 и H_2O (табл. 2). Включения в оливине содержат 285 (см. Supplementary 1, ESM_1)², перовските — 256 (см. Supplementary 2, ESM_2), монтичеллите — 282 разнообразных флюидных компонентов (см. Supplementary 3, ESM_3). Суммарное содержание органических углеводородов в оливине и перовските, не включая азот-, галоген- и серосодержащие соединения, составляет 59.30 и 45.90 отн. %, соответственно, а в монтичеллите существенно выше — 89.63 отн. % (рис. 6). Среди углеводородов (рис. 7а) в монтичеллите преобладают алифатические (48.09 отн. %) и циклические (11.58 отн. %), а в оливине и перовските — кислородсодержащие

соединения (52.17 и 34.77 отн. %, соответственно). Гетероциклические углеводороды в составе летучих компонентов во всех минералах присутствуют в незначительных количествах — менее 1 отн. %. Представлены они в основном фуранами.

Среди **алифатических УВ** отмечаются *парафины* и *олефины*. В оливине и перовските в газовой фазе включений преобладают парафины (2.03 отн. % против 1.91 отн. % и 3.75 отн. % против 2.53 отн. %, соответственно), а в монтичеллите — олефины (29.31 отн. % против 18.78 отн. %). В *парафинах* в оливине и перовските наибольшие количества отмечаются в октадекане ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$) — 0.25 и 0.54 отн. % соответственно, а в монтичеллите — в метилгептане (C_8H_{18}) — 1.73 отн. %.

Количество “легких” УВ ($\text{C}_1\text{—C}_4$) в парафинах незначительно (отн. %): 0.3 в оливине, 0.1 в перовските и 0.4 в монтичеллите (рис. 7б). Доля “средних” парафинов ($\text{C}_5\text{—C}_{12}$) на 1–2 порядка выше и возрастает от оливина к перовскиту и монтичеллиту: 0.9–2.1–10.4 отн. % соответственно. Содержание же “тяжелых” парафинов во всех минералах тоже несколько увеличивается: от 0.8 и 1.6 до 8.0 отн. % соответственно.

В *олефинах* наиболее высокие количества отмечаются для пентадецена-1 ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}$) — 0.38 отн. % в оливине и 0.74 отн. % в перовските, а также для октена (C_8H_{16}) — 9.77 отн. % в монтичеллите.

Циклические УВ содержат циклоалканы и циклоалкены, арены и полициклические ароматические УВ. Во всех минералах среди них преобладают арены (отн. %): 2.02 в оливине, 3.87 в перовските, 9.03 в монтичеллите. В оливине и перовските арены содержат заметные количества ксилола (C_8H_{10}) — 0.48 и 0.85 отн. % соответственно. В перовските также присутствует бензол (C_6H_6) — 0.41 отн. % и нилбензол ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) — 0.52 отн. %, а в монтичеллите — толуол (C_7H_8) — 3.46 отн. %.

²В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены:

Supplementary 1, ESM_1 — Результаты ГХ-МС анализа газовой фазы, извлеченной при ударном разрушении оливина из оливинита Крестовского массива (видовое разнообразие 285 компонентов).

Supplementary 2, ESM_2 — Результаты ГХ-МС анализа газовой фазы, извлеченной при ударном разрушении перовскита из оливин-монтичеллитовых пород Крестовской интрузии (видовое разнообразие 256 компонентов).

Supplementary 3, ESM_3 — Результаты ГХ-МС анализа газовой фазы, извлеченной при ударном разрушении монтичеллита из оливин-монтичеллитовых пород Крестовской интрузии (видовое разнообразие 282 компонента).

Таблица 2. Содержание флюидных компонентов (отн. %) в оливине оливинитов, перовските и монтichelлите оливин-монтichelлитовых пород Крестовской интрузии (данные ГХ-МС)

Компоненты	Номинальная масса	Оливинит	Оливин-монтichelлитовая порода	
		Оливин	Перовскит	Монтichelлит
Алифатические УВ:		3.94	6.28	48.09
Парафины (C_4H_{10} – $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$)	16–254	2.03	3.75	18.78
Олефины (C_2H_4 – $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$)	26–238	1.91	2.53	29.31
Циклические УВ:		2.76	4.27	11.58
Циклоалканы и циклоалкены (C_4H_8 – C_9H_{18})	56–126	0.10	0.11	1.50
Арены (C_6H_6 – $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$)	78–204	2.02	3.87	9.03
Полициклические ароматические УВ (C_{10}H_8 – $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)	128–178	0.64	0.29	1.05
Гетероциклические соединения:		0.43	0.58	0.61
Диоксаны ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)	88	0.01	0.02	0.01
Фураны ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ – $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$)	68–194	0.43	0.56	0.61
Кислородсодержащие соединения:		52.17	34.77	29.35
Спирты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ – $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$)	32–138	1.89	1.60	9.11
Эфиры ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ – $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)	84–250	18.34	5.95	0.89
Альдегиды ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ – $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$)	30–240	11.26	12.74	8.55
Кетоны ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ – $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$)	58–240	4.58	5.62	8.36
Карбоновые кислоты ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ – $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$)	46–228	16.10	8.86	2.44
Азотсодержащие соединения (N_2 – $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}$)	28–199	4.10	8.95	2.29
Серосодержащие соединения (H_2S – $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{S}$)	34–238	4.58	9.53	1.11
Фторсодержащие соединения ($\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$ – $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}$)	62–124	0.12	0.02	0.35
Хлорсодержащие соединения ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ – $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}$)	92–226	0.19	11.33	0.32
CO_2	44	0.49	16.48	0.04
H_2O	18	31.17	7.66	6.15
Число компонентов в газовой смеси		285	256	282

Примечание. В монтichelлите также обнаружены 0.044 отн. % метилпентилового эфира броммасляной кислоты ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$), 0.015 отн. % бутилметилфосфонофторидата ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{FO}_2\text{P}$) и 0.017 отн. % пентилметилфосфонофторидата ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{FO}_2\text{P}$). **Жирным** шрифтом выделены основные компоненты.

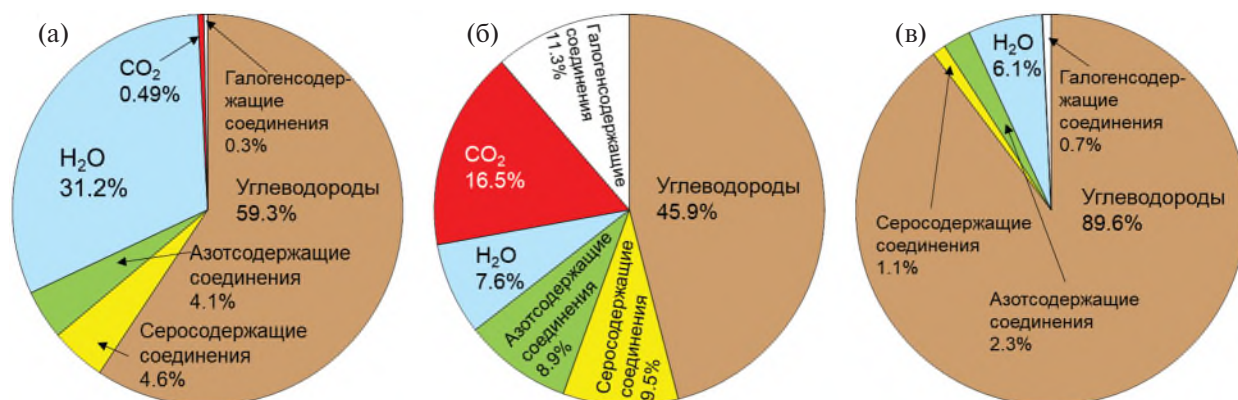


Рис. 6. Относительные содержания углеводородов, углекислого газа, воды, а также азотсодержащих, серосодержащих и галогенсодержащих соединений в газовой фазе включений из оливинов оливинитов (а), перовскитов (б) и монтичеллитов (в) оливин-монтичеллитовой породы Крестовской интрузии, полученное с помощью ГХ-МС.

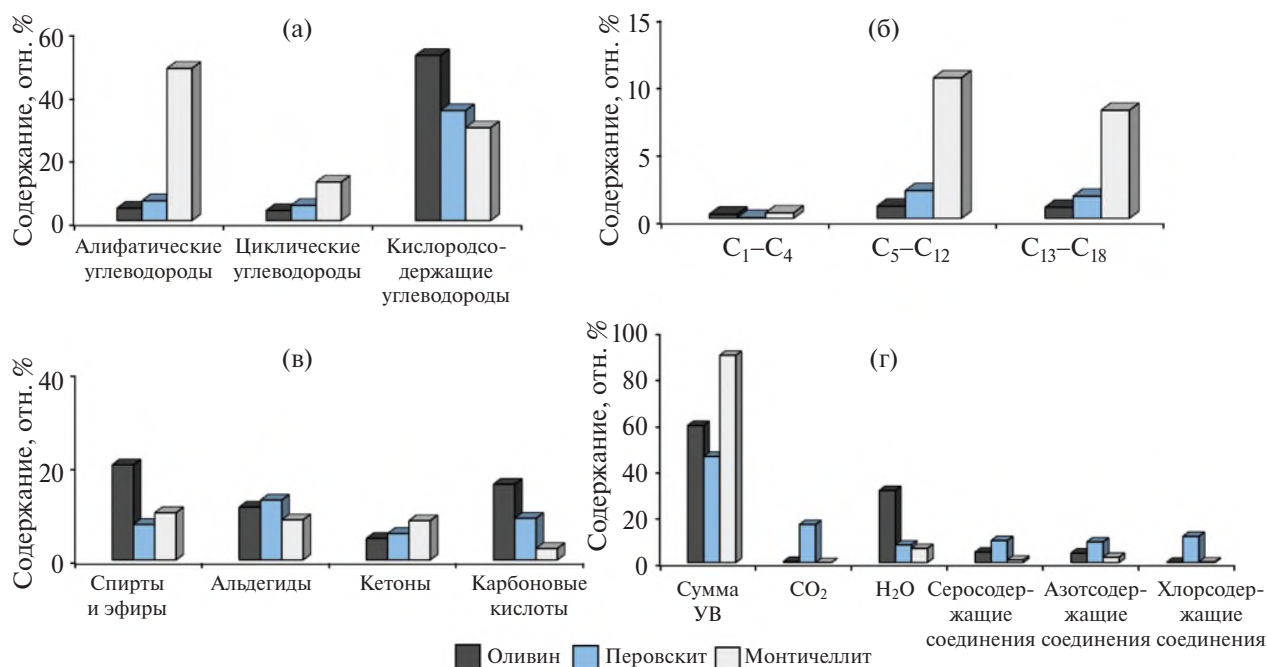


Рис. 7. Гистограмма распределения относительных содержаний:

(а) алифатических, циклических, кислородсодержащих углеводородов (УВ); (б) “легких” (C₁–C₄), “средних” (C₅–C₁₂), “тяжелых” (C₁₃–C₁₈) парафинов; (в) спиртов и эфиров, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот в кислородсодержащих соединениях УВ; (г) суммы УВ, CO₂, H₂O, серосодержащих, азотсодержащих и хлорсодержащих соединений в оливине оливинитов, перовските и монтичеллите оливин-монтичеллитовых пород.

Кислородсодержащие УВ представлены спиртами, эфирами, альдегидами, кетонами и карбоновыми кислотами (рис. 7в). *Спирты* преобладают в монтичеллите (9.11 отн. %), а в оливине и перовските их мало (1.89 и 1.60 отн. %). В оливине наиболее заметные содержания отмечаются для феноксиэтанола (C₈H₁₀O₂) – 0.74 отн. %, в перовските и монтичеллите для этанола (C₂H₆O) – 0.50 отн. % и 4.19 отн. % соответственно.

Эфиры в наибольших количествах присутствуют в оливине (18.34 отн. %) и перовските (5.95 отн. %), а в монтичеллите их всего 0.89 отн. %. Среди эфиров в оливине в наибольших количествах присутствует монобутилфталат (C₁₂H₁₄O₄) – 8.40 отн. %, а в перовските – додекактон (C₁₁H₂₀O₂) – 1.54 отн. %.

Альдегиды преобладают в перовските (12.74 отн. %) и оливине (11.26 отн. %), а в монтичеллите их 8.55 отн. %. В наибольших количествах

среди этих соединений присутствует ацетальдегид (C_2H_4O) — 6.33 отн. % в оливине и 3.84 отн. % в перовските, а также пропанол (C_3H_6O) — 4.81 отн. % в монтичеллите.

Количество *кетонов* увеличивается от оливина к перовскиту и монтичеллиту: 4.58–5.62–8.36 отн. %. В оливине и перовските среди кетонов наибольшие количества характерны для изобензофурандионов ($C_8H_4O_3$) — 0.71 и 1.17 отн. %, соответственно, а в монтичеллите — пропанола (C_3H_6O) — 7.54 отн. %.

Содержание *карбоновых кислот*, наоборот, уменьшается от оливина к перовскиту и далее к монтичеллиту от 16.10–8.86–2.44 отн. %. Среди них во всех минералах отмечается тетрадекановая кислота ($C_{14}H_{28}O_2$): в оливине — 3.05, перовските — 1.58, монтичеллите — 0.48 отн. %.

В перовските и монтичеллите присутствует также уксусная кислота ($C_2H_4O_2$) — 2.29 и 0.61 отн. % соответственно.

Азот- и серосодержащие соединения среди флюидов преобладают в перовските и в минимальном количестве отмечаются в монтичеллите (табл. 2, рис. 6, 7г). Количество азотсодержащих компонентов в рассматриваемых минералах варьирует от 2.29 до 8.95 отн. %, а серосодержащих соединений — от 1.10 до 9.53 отн. %. Видовое разнообразие азотсодержащих соединений достигает в оливине — 30, перовските — 30, монтичеллите — 15, а серосодержащих компонентов: 25–22–24 соответственно.

Среди *азотсодержащих соединений* во всех минералах количественно превалирует в несвязанной форме азот, содержание которого в перовските составляет (отн. %): 6.02, монтичеллите — 1.93, оливине — 1.35. Все минералы содержат также пиридин (C_5H_5N) и пиррол (C_4H_5N). В оливине и перовските присутствуют ацетонитрил (C_2H_3N), изоцианат водорода ($CHNO$), пироллидин-2.5-дион ($C_4H_5NO_2$), глутаримид ($C_5H_7NO_2$), метилпипразин ($C_5H_6N_2$), пентаннитрил (C_5H_9N), гексаннитрил ($C_6H_{11}N$), ацетамид (C_2H_5NO), деканамид ($C_{10}H_{21}NO$) и другие.

Среди *серосодержащих флюидных компонентов* во всех минералах преобладает диоксид серы (SO_2): в перовските его количество составляет 8.10 отн. %, оливине — 3.77 отн. %, монтичеллите — 0.30 отн. %. В минералах также присутствует карбонилсульфид (COS) и большое количество тиофенов: от C_4H_4S до $C_{13}H_{22}S$. Кроме того, обнаружен сероводород (H_2S) в оливине (0.09 отн. %), а сероуглерод (CS_2) — в оливине (0.24 отн. %) и в перовските (0.64 отн. %).

Фторсодержащие соединения среди флюидов преобладают в монтичеллите, в котором их содержание составляет 0.35 отн. % и представлено 0.06 отн. % фторпропаном (C_3H_7F), 0.19 отн. % фтороксидом (C_8H_9F) и 0.10 отн. %

фторметилбензолом (C_7H_7F). В оливине и перовските отмечен только фторметилбензол (C_7H_7F), содержание которого составляет 0.12 и 0.02 отн. % соответственно.

Хлорсодержащие соединения в флюидной фазе включений (рис. 6, 7г) в большом количестве отмечаются в перовските и представлены преимущественно 11.3 отн. % ацетат-хлорметил-триметилфенолом ($C_{12}H_{15}ClO$). В небольшом количестве (0.11 отн. %) здесь также присутствует хлорэтанол (C_2H_5ClO). В оливине среди флюидов отмечается 0.16 отн. % хлордекана ($C_{10}H_{21}Cl$) и 0.03 отн. % хлорнонана ($C_9H_{19}Cl$). В монтичеллите содержание хлорсодержащих соединений составляет 0.32 отн. % и представлено хлорбутаном (C_4H_9Cl).

В монтичеллите среди флюидных углеводородов были также установлены фтор-фосфорсодержащие соединения: 0.015 отн. % бутилметилфосфонофторидата ($C_5H_{12}FO_2P$) и 0.017 отн. % пентилметилфосфонофторидата ($C_6H_{14}FO_2P$). В перовските и монтичеллите в составе флюидных компонентов отмечено примерно равное количество H_2O (7.66 и 6.15 отн. %, соответственно), а в оливине оно достигает 31.17 отн. %. Высокое количество CO_2 было зафиксировано в перовските (16.48 отн. %), тогда как оно составляет 0.49 отн. % в оливине и 0.04 отн. % в монтичеллите (рис. 6, 7г).

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенные ГХ-МС исследования впервые показали, что материнские ларнит-нормативные щелочно-ультрабазитовые расплавы, из которых кристаллизовались оливин в оливинитах, перовскит и монтичеллит в оливин-монтичеллитовых породах Крестовской интрузии были обогащены специфическими флюидными компонентами. Среди них основную роль играли, как в кимберлитах, базальтах и риолитах (Томиленко и др., 2009, 2015, 2016; Sobolev et al., 2019; Низаметдинов и др., 2022), углеводороды и их производные, S, N, Cl, F, P, Br в виде углеводородных соединений, а также H_2O , CO_2 . Суммарно среди флюидных компонентов углеводороды и их производные, без учета азот-, галоген- и серосодержащих соединений, составляли (отн. %): в оливине — 59.3, в перовските — 45.9, в монтичеллите — 89.6.

Полученные данные имеют большое фундаментальное значение. Прежде всего, они свидетельствуют о присутствии абиогенных углеводородов в мантии, их стабильности и важной роли в мантийном магмообразовании. Подобные данные при их накоплении могут быть использованы для построения модели дегазации Земли, эволюции и круговорота углеводородов в недрах и на поверхности Земли, влияния эндогенных процессов

на формирование крупных скоплений углеводородов и их взаимосвязи с газо- и нефтеобразованием. В настоящее время уже имеются данные, полученные также с помощью ГХ-МС метода, которые свидетельствуют, что в верхней мантии существуют области с низкими значениями фугитивности кислорода, в которых возможен abiогенный синтез углеводородов, по составу соответствующий компонентам природного газа и нефти (Томиленко и др., 2018).

2. Кристаллизация оливина и перовскита в рассматриваемых породах происходила в восстановительных условиях при значениях $H/(H + O)$, равных 0.78 и 0.77 соответственно. При последовательной кристаллизации минералов состав флюидов менялся от преобладающего количества кислородсодержащих углеводородов и их производных — 52.17 отн. % при кристаллизации оливина в сторону их уменьшения до 34.77 отн. % при кристаллизации перовскита и до 29.35 отн. % для монтчеллита. Уменьшение кислородсодержащих углеводородов и их производных сопровождалось закономерным увеличением во флюидах алифатических и циклических углеводородов: от 6.7 отн. % при кристаллизации оливина до 10.55 отн. % при кристаллизации перовскита и 59.67 отн. % для монтчеллита. Если допустить, что эволюция флюидов будет продолжаться в том же направлении, то, вероятно, при кристаллизации щелочных пород в щелочно-ультраосновных карбонатитовых массивах среди флюидов будут присутствовать преимущественно алифатические углеводороды, как это было установлено методами ГХ для подобных пород Украинского щита и агапитовых пород Кольского полуострова (Кривдик и др., 2007). Однако следует учитывать, что состав мантийного флюида зависит не только от степени его эволюции, а также от совокупности протекающих процессов, в том числе окислительно-восстановительных условий кристаллизации минералов. Так, было установлено, что в разновозрастных кимберлитовых трубках Якутии при кристаллизации оливина в Оливиновой трубке среди флюидов преобладали алифатические и циклические углеводороды, а в Малокуонапской и Удачной-Восточной трубках — кислородсодержащие углеводороды (Томиленко и др., 2016). Дальнейшее изучение глубинных пород методом ГХ-МС внесет ясность в этот вопрос.

3. Было также установлено, что при последовательной кристаллизации от оливина оливинитов к перовскиту оливин-монтчеллитовых пород среди флюидов увеличивались относительные содержания серосодержащих соединений (от 4.58 до 9.53 отн. %), азотсодержащих соединений (от 4.10 до 8.95 отн. %), хлорсодержащих углеводородов (от 0.19 до 11.33 отн. %), CO_2 (от 0.49 до 16.48 отн. %). При этом содержание H_2O во флюиде при кристаллизации перовскита и монтчеллита резко

понижилось (от 31.17 до 7.68–6.15 отн. %) из-за ее связывания с присутствующими в расплаве катионами и алюмосиликатными радикалами в гидроксилсодержащих минералах. Об этом свидетельствует присутствие в перовските и монтчеллите среди дочерних фаз включений флогопита, биотита, гидрограната, серпентина, пектолита и других гидроксидсодержащих минералов.

4. На завершающей стадии кристаллизации перовскита и начальной образования монтчеллита, когда во флюидной фазе количества соединений S, N, Cl достигли критических величин и приобрели высокий потенциал, их связи с углеводородами разрушились. Из-за высокой активности щелочей и кальция в низкокремнистой высокомагнезиальной, богатой щелочами и кальцием магме они не могли отделиться от расплава в виде газа, что привело к флюидизации расплава, изменению его структуры и перераспределению элементов. В результате большая часть S, N, Cl, CO_2 прореагировала с Ca и щелочами, образуя солевые соединения, и силикатный расплав стал силикатно-солевым. В остаточной флюидной фазе силикатно-солевых включений в монтчеллите оставалось всего 2.29 отн. % азотсодержащих соединений, 1.11 отн. % серосодержащих соединений, 0.67 отн. % галогенсодержащих углеводородов, 0.04 отн. % CO_2 . Из-за высокого содержания прореагирующих соединений S, N, галогенов, перешедших в солевую фазу, относительное количество углеводорода и его производных в флюидной фазе возросло до 89.63 отн. %. По экспериментальным данным высокое содержание Ca, щелочей, S, Cl, F, P, CO_2 в недосыщенных силикатных расплавах обычно способствует проявлению силикатно-солевой несмесимости (Hamilton, Kjarsgaard, 1993; Chalot-Prat, Arnold, 1999; Сук, 2001). Действительно, согласно ранее полученным данным, в силикатно-солевом расплаве, из которого кристаллизовался монтчеллит, отмечалась силикатно-солевая несмесимость с последующим пространственным разделением силикатных и карбонатно-солевых фракций и формированием карбонатитовых расплавов (Панина и др., 2023).

Благодарности. Авторы искренне благодарны рецензентам за обсуждение полученных данных, сделанные замечания и советы, улучшившие качество предоставляемого материала.

Источники финансирования. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400312-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Базарова Т.Ю. Термодинамические условия формирования некоторых нефелинсодержащих пород. Новосибирск: Наука, 1969. 112 с.

- Базарова Т.Ю., Шугурова Н.А. Летучие компоненты при кристаллизации некоторых щелочных эффузивных и гипабиссальных пород // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 6. С. 1399–1401.
- Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А. и др. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский край, Россия) по данным беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 11. С. 1535–1560.
- Егоров Л.С. Ийолит-карбонатитовый магматизм (на примере Маймеч-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, 1991. 260 с.
- Икорский С.В. О закономерностях распределения и времени накопления углеводородных газов в породах Хибинского щелочного массива // Геохимия. 1977. № 11. С. 1625–1634.
- Когарко Л.Н., Костольни Ч., Рябчиков И.Д. Геохимия восстановительного флюида щелочных магм // Геохимия. 1986. № 12. С. 1688–1695.
- Кривдик С.Г., Нивин В.А., Кульчицкая А.А. и др. Углеводороды и другие летучие компоненты в щелочных породах Украинского щита и Кольского полуострова // Геохимия. 2007. № 3. С. 307–332.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. Основные физико-химические параметры природных минералообразующих флюидов // Геохимия. 2009. № 8. С. 825–851.
- Низаметдинов И.Р., Кузьмин Д.В., Смирнов С.З. и др. Углеводороды в составе магматогенного флюида во вкрапленниках продуктов извержений влк. Меньший Брат (о. Итуруп) по данным беспирилизной ГХ-МС расплавных и флюидных включений // Геология и геофизика. 2022. Т. 63. № 8. С. 1075–1087.
- Нивин В.А. Молекулярно-массовое распределение насыщенных углеводородов в газах Ловозерского нефелин-сиенитового массива // Докл. АН. 2009. Т. 429. № 6. С. 799–801.
- Нивин В.А. Вариации состава и происхождение углеводородных газов из включений в минералах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2011. Т. 140. № 2. С. 26–37.
- Нивин В.А., Коноплева Н.Г., Трелоар П., Икорский С.В. Формы нахождения, взаимосвязь и проблемы происхождения углеродистых соединений в породах Хибинского щелочного массива // Плюмы и проблема глубинных источников щелочного магматизма. Тр. III Международного семинара. 2003. С. 126–142.
- Панина Л.И., Исакова А.Т., Сазонов А.М. Оливиниты Крестовской интрузии – продукты кристаллизации ларнит-нормативной щелочно-ультрамафитовой магмы: данные изучения расплавных включений // Петрология. 2018. Т. 26. № 2. С. 163–177.
- Панина Л.И., Исакова А.Т., Рокосова Е.Ю. Генезис монтичеллитовых пород Крестовской интрузии Маймеч-Котуйской щелочно-ультраосновной провинции Восточной Сибири: по данным изучения расплавных включений // Петрология. 2023. Т. 31. № 1. С. 81–100.
<https://doi.org/10.31857/S0869590323010077>
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Соловова И.П. Физико-химические условия магмообразования в основании Сибирского плюма по данным исследования расплавных микровключений в меймечитах и щелочных пикритах Маймеч-Котуйской провинции // Петрология. 2009. № 3. С. 311–323.
- Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И. и др. Платиноносные щелочно-ультраосновные интрузии Полярной Сибири. Томск: Изд-во ИНТИ, 2001. 510 с.
- Сук Н.И. Экспериментальное исследование несемимости силикатно-карбонатных систем // Петрология. 2001. Т. 9. № 5. С. 547–558.
- Томиленко А.А., Ковязин С.В., Похиленко Л.Н., Соболев Н.В. Первичные углеводородные включения в гранате алмазоносного эклогита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // Докл. АН. 2009. Т. 426. № 4. С. 533–536.
- Томиленко А.А., Кузьмин Д.В., Бульбак Т.А. и др. Состав первичных флюидных и расплавных включений в регенерированных оливинах из гипабиссальных кимберлитов трубки Малокуонапская, Якутия // Докл. АН. 2015. Т. 465. № 2. С. 213.
- Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О. и др. Состав летучих компонентов в оливинах из разновозрастных кимберлитов Якутии (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Докл. АН. 2016. Т. 468. № 6. С. 684–689.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216180237>
- Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М. и др. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Докл. АН. 2018. Т. 481. № 3. С. 310–314.
- Chalot-Prat F., Arnold M. Immiscibility between calciocarbonatites and silicate melts and related wall rock reactions in the upper mantle: A natural case study from Romanian mantle xenoliths // Lithos. 1999. V. 46. P. 627–659.
- Hamilton D.L., Kjarsgaard B.A. The immiscibility of silicate and carbonate melts, South African // J. Geol. 1993. V. 96. P. 139–142.
- Konnerup-Madsen J., Larsen E., Rose-Hansen J. Hydrocarbon-rich fluid inclusions in minerals from the alkaline Ilímaussaq intrusion, South Greenland // Bulletin de Minéralogie. 1979. V. 102. P. 642–653.
<https://doi.org/10.3406/bulmi.1979.7313>

Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia // *Engineering*. 2019. V. 5. P. 471–478.

Sonin V.M., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I. et al. The composition of the fluid phase in inclusions in synthetic HPHT diamonds grown in system Fe–Ni–Ti–C // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. 1246. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05153-7>

Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M. et al. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-ironserpentine at 2 and 4 GPa and

1200°C // *High Temperatures – High Pressures*. 2015. V. 44. P. 451–465.

Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Timina T.Y. et al. Composition of volatiles of sulfide deposits and carbonate structures in submarine hydrothermal fields of the Mid-Atlantic Ridge // *Marine Geol.* 2022. V. 444. 106713. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2021.106713>

Tomilenko A.A., Sonin V.M., Bul'bak T.A. et al. Impact of Solid Hydrocarbon on the Composition of Fluid Phase at the Subduction (Experimental Simulation) // *Minerals*. 2023. V. 13. 618. <https://doi.org/10.3390/min13050618>

Volatile Contents during the Formation of Olivinite and Olivine-Monticellite Rocks of the Krestovskaya Alkaline–Ultrabasic Carbonatite Intrusion, Polar Siberia: Pyrolysis-Free Gas Chromatography-Mass Spectrometry Data

L. I. Panina¹, E. Yu. Rokosova¹, A. T. Isakova^{1, 2}, A. A. Tomilenko¹, and T. A. Bul'bak¹

¹*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

The parental larnite-normative alkaline ultramafic melt consistently forming olivinite and olivine-monticellite rocks of the Krestovskaya alkaline-ultrabasic carbonatite intrusion is enriched with hydrocarbons (HC) and their derivatives, nitrogenated, chlorinated, fluorinated, sulfonated compounds, as well as H₂O and CO₂ according to pyrolysis-free gas chromatography-mass spectrometry data (GC-MS). The aliphatic, cyclic, oxygenated compounds, and very few heterocyclic compounds are determined among the hydrocarbons. During the crystallization of *olivine* in olivinites, fluids are enriched in hydrocarbons (59.30 rel. %), excluding nitrogenated, chlorinated, and sulfonated derivatives and including predominant amount of oxygenated compounds (52.17 rel. %) and subordinate amount of aliphatic and cyclic compounds (6.70 rel. %). During the crystallization of *perovskite* in olivine-monticellite rocks, the amount of oxygenated hydrocarbons slightly decreases (34.77 rel. %) and aliphatic and cyclic compounds increases up to 10.55 rel. %. The crystallization of *monticellite* is accompanied by the predominance of aliphatic and cyclic hydrocarbons (59.67 rel. %) and subordinate amounts of oxygenated hydrocarbons (29.35 rel. %). The fact that the calculated H/(O + H) ratio is 0.78 and 0.77 for fluids in olivine and perovskite, respectively indicates the reducing conditions of crystallization of these minerals. On the stage of olivine crystallization of olivinite, the fluids also contain 4.1 rel. % of nitrogenated, 4.58 rel. % of sulfonated, 0.19 rel. % chlorinated, 0.12 rel. % fluorinated hydrocarbons, 0.49 rel. % CO₂, and 31.17 rel. % H₂O. The crystallization of perovskite in olivine-monticellite rocks is accompanied by further accumulation of nitrogenated compounds up to 8.95 rel. %, sulfonated (9.53 rel. %) and chlorinated (11.33 rel. %) hydrocarbons, and 16.48 rel. % CO₂. In this stage the content of H₂O in the fluids decreases to 7.66 rel. % due to its binding to cations and Al-Si-radicals of the melt into hydroxyl-bearing compounds. At the final stage of crystallization of perovskite and initial monticellite, when fluids are saturated by critical amounts of chlorinated, nitrogenated and sulfonated compounds and CO₂, they become to dissolve in the melt and react with it: most of the considered fluids, together with Ca and alkalis of the melt, form carbonate-salt compounds and the melt became silicate-salt composition. According to GC-MS analysis data, residual fluid phase of monticellite-hosted inclusions are characterized by only 2.29 rel. % nitrogenated and 1.11 rel. % sulfonated, 0.32 rel. % chlorinated, and 0.35 rel. % fluorinated hydrocarbons, 0.04 rel. % CO₂ and 6.15 rel. % H₂O with an increase in hydrocarbons up to 89.63 rel. %. During the crystallization of monticellite, silicate-salt immiscibility occurred, followed by spatial separation of the silicate and salt fractions.

Keywords: Krestovskaya alkaline-ultrabasic carbonatite intrusion, olivinites, olivine-monticellite rocks, fluid component, melt inclusion, GC-MS analysis