

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА МАГНЕЗИТОВОГО МЕТАСОМАТОЗА НА САТКИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ (КРИО-ТЕРМОМЕТРИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СИНРУДНОМ КВАРЦЕ)

М. Т. Крупенин, А. А. Гараева

Термодинамические условия формирования месторождений кристаллического магнезита в карбонатных толщах до сих пор недостаточно изучены, несмотря на приуроченность магнезитовых залежей к слабометаморфизованным осадочным толщам. Локализация магнезитовых залежей в определённых стратиграфических горизонтах, их пластинчатая форма и доскладчатый характер позволяют некоторым исследователям рассматривать седиментогенный способ накопления магнезита в специфических условиях карбонатакопления [6]. В то же время явно эпигенетические контакты залежей с вмещающими доломитовыми толщами указывают на метасоматическое формирование магнезитов. Тем не менее, до сих пор принципиальные вопросы об условиях проявления магнезитового метасоматоза, источниках магния и флюида, температурах и давлении в процессе кристаллизации магнезита требуют доказательства. Для кристаллических магнезитов (*spargy magnesite*) различных провинций (средний палеозой Центральной Европы, верхний протерозой северо-восточной Индии, северо-восточного Китая, Северной Кореи, южной Австралии, западного склона Южного Урала, Енисейского кряжа и других провинций) свойственны аналогичные геологические признаки локализации магнезитового оруденения, его минералогических и технологических характеристик. Это позволяет предполагать сходные термобарические и геохимические условия формирования месторождений данного типа. Изучение этих условий представляет собой определённую проблему, поскольку, как правило, месторождения кристаллического магнезита, имея доскладчатый характер, подверглись вторичным преобразованиям последующими геотектоническими событиями, сопровождающимися внедрением магматических образований и наложенной гидротермальной деятельности. В то же время низкотемпературные условия рудного метасоматоза, вероятно, не способствовали образованию термобарических минералов-индикаторов в карбонатных вмещающих толщах. В этом случае определённое значение может играть изучение флюидных включений в магнезитах и околорудных сингенетических минералах. Нами такое изучение начато в эталонных для России магнезитовых месторождениях Южно-Уральской провинции, приуроченной к стратотипическому рифейскому разрезу. Наиболее

изученным в провинции является эталонное Саткинское рудное поле, являющееся базой для производства до 90% периклаза России.

Прецизионное хроматографическое определение индикаторных катионов и анионов флюидных включений (*crush-leach analysis*) выполненное в карбонатных породах и магнезитах Южно-Уральской магнезитовой провинции показало, что в координатах молярных концентраций Na/Br–Cl/Br магнезиты и околорудные доломиты легли на линию эвапоритового тренда, в то время как известняки из вмещающих толщ, расположились в области значений, характерных для морской воды. Данный метод незаменим в случае преобладания мельчайших, менее 5 мкм, включений, которые невозможно изучать оптически, представляет собой, по сути, водную вытяжку из включений, разрушаемых при истирании образца. Исследования выполнены для Саткинского и Бакальского рудных полей, а также для магнезитовых месторождений в отложениях нижнего рифея (Исмакаевское) и среднего рифея (Семибратское, Катав-Ивановское) Южно-Уральской провинции [10]. Обнаружены также литологические признаки вмещающих карбонатных пород, подтверждающие возможность существования эвапоритовых бассейнов в отложениях раннего и среднего рифея в Башкирском мегантиклинории. Известно, что эвапоритовые рассолы являются крупнейшим в стратифере вмещателем магния, вследствие преобладающего выпадения минералов кальция (кальцит, доломит, гипс) на ранних стадиях эвапоритового стужения рассолов [16]. Эти данные позволили нам предположить модель катагенетического гравитационно-рассольного низкотемпературного метасоматического формирования магнезитовых месторождений Южно-Уральской провинции. Определённую аналогию разрабатываемая модель имеет с предложенным механизмом образования кристаллических магнезитов Восточных Альп и Западных Карпат. Метасоматическая перекристаллизация вмещающих известняковых палеозойских толщ на стадии рифтогенного разуплотнения земной коры в начале альпийского геотектонического цикла произошла при погружении в них эвапоритовых высокомагезиальных рассолов пермтриасового осадочного бассейна [17].

Тем не менее, водные вытяжки не позволяют ответить на вопрос о физико-химических условиях

метасоматоза. Изучение термо-криометрии газожидких включений в разнотипных породах Саткинского рудного поля позволяет дать дополнительную информацию о составе растворов, из которых кристаллизовались карбонатные минералы. Ранее делались попытки исследования ГЖВ в магнезитовых месторождениях Южно-Уральской провинции, в том числе и Саткинского. А.П. Бояркиным были опубликованы противоречивые результаты: было показано наличие широкого спектра температур гомогенизации включений от 140 до 420°C с преобладанием температур около 300°C [4]; однако затем было признано, что гомогенизация включений в магнезитах Саткинских месторождений варьирует в пределах 105–130°C, достигая максимальных значений не более 150°C [3]. Указано, что включения в магнезитах преимущественно мелкие, несколько микрон, имеют форму граней ромбоэдра, наполненность от 0.65 (газово-жидкие) до 1.0 (жидкие). Отмечено, что включения в кварце чаще двухфазные (газово-жидкие), очертания повторяют негативную форму кристалла, размером в микрон и десятки микрон, коэффициент наполнения варьирует от 0.7 до 1.0. Флюидные включения в кварце и магнезите признаны этим автором первичными. Л.В. Анфимовым [1] установлено, что магнезиты Сатки при декрепитации образуют 4 группы в температурных интервалах 120–180, 260–280, 360–380 и 460–480°C.

В предпринятом нами ранее изучении в тонкозернистых доломитах карагайского горизонта саткинской свиты нижнего рифея, вмещающих все магнезитовые месторождения Саткинского рудного поля, не было обнаружено включений размером в несколько и более микрон, пригодных для оптического изучения. Поэтому термобарометрическое исследование газожидких включений было выполнено в магнезитах и крупнозернистых генерациях доломита и кварца из брекчиевидных доломитов [11]. Пространственная близость и сходство геохимических признаков этих разновидностей пород предполагает их совместное образование в результате магнезитового метасоматоза [8, 12]. Установлено, что температуры гомогенизации двухфазных включений для магнезитовых руд и гнезд кристаллического доломита с кварцем не различаются, варьируют от 120 до 400°C, образуя два пика со средними значениями около 150 и 300°C. Это предполагает их формирование при одинаковых термодинамических условиях, возможно, в результате двух этапов термического воздействия на породы карагайского горизонта. Соленость большинства изученных включений в крупнозернистых доломитах и магнезитах относительно высока (>15% NaCl экв. по температуре плавления льда от –10 до –28°C), хотя встречаются и слабосоленые включения (0–10% NaCl экв с температурами плавления льда от 0 до –10°C). Наличие включений, содержа-

щих метан, связано с присутствием в карбонатных породах углеродистого вещества, захороненного при осадконакоплении. По температуре гомогенизации углекислоты (от 4 до 22°C для температуры кристаллизации магнезита по данным гомогенизации ГЖВ 140–400°C) давление флюидной фазы составляет 0.5–1.8 кбар. При условии, что рассчитанное давление флюида зависело от литостатического давления, глубины образования флюидных включений могли составлять соответственно 2–5 км.

Новые термометрические данные были получены нами в результате изучения термо-криометрии флюидных включений кварца в экзоконтактах магнезитовой залежи Карагайского карьера на Саткинском месторождении. Использование кварца в качестве матрицы для изучения флюидных включений привлекательно тем, что в кварце значительно лучше сохраняются первичные включения, чем в карбонатных минералах [13, 14]. Кварц в данном случае имеет предпочтение перед магнезитом, еще и потому, что ранее получены доказательства о его сингенетичности магнезитовому метасоматозу [9]. Физико-химические условия образования магнезита предполагают его стабильность в твердой фазе при высокой концентрации катиона магния в растворе, высоком давлении CO₂, а также при повышенной щелочности среды, достигающей pH 8–9. Однако, эти условия соответствуют высокой подвижности кремнезема. Исследование закономерностей распределения кремнезема на Саткинском месторождении показало статистическое понижение концентраций SiO₂ в магнезитах относительно доломитов и предполагает вынос некоторой части кремнезема за пределы залежей [8, 9]. На разных уровнях изучения установлено латеральное и вертикальное перемещение кремнезема около магнезитовых залежей, которое указывает на способность SiO₂ мигрировать при щелочном магнезитовом метасоматозе в доломитой толще карагайского горизонта верхнесаткинской подсвиты. Кварц в магнезите представляет собой продукты растворения раннедиагенетических кремнистых стяжений. В экзоконтактах магнезитовых залежей наблюдаются скопления идиоморфных зерен кварца (результат метасоматического замещения доломита кварцем и тальком в зоне падения щелочности раствора), а также друзовые выделения и секреторные выполения кварцем гнезд, приуроченных к диагенетическим доломитовым брекчиям в непосредственной близости от магнезитовых залежей. Коллапс-брекчии с гнездами вторичного доломита широко развиты в мелкозернистых доломитах в масштабе всего карагайского горизонта (вне зависимости от близости магнезитовых залежей) и имеют все признаки заполнения пустот. Наиболее приемлемым объяснением образования подобных пустот и брекчий является их появление в результате размывания в литифицированной породе гнезд лег-

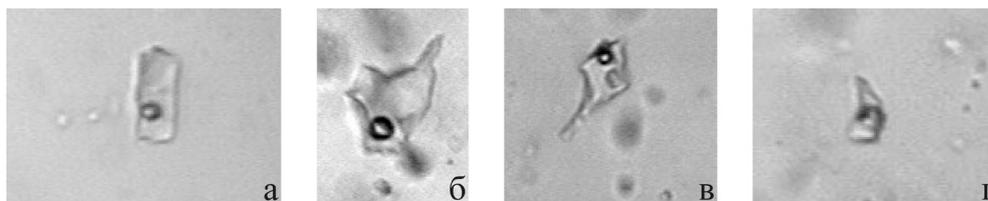


Рис. 1 Типы первичных включений в кварце.

а – с отрицательной формой кристаллов кварца (08-3-5а-№2, 9); б – с неправильной формой (08-3-5а-№2, 10); в – трехфазные, содержащие кубики галита (08-3-5а-№2, 17), г – трехфазные с жидкой и газообразной углекислотой (08-3-5в-2.4+5.7).

корастворимых эвапоритовых минералов (гипс, ангидрит, шортит, галит) на ранней стадии катагенетических преобразований. Заполнение пустот кварцем в латеральной периферии магнезитовых залежей указывает на связь минералообразующих флюидов с процессом метасоматического образования магнезита.

Три образца кварца из гнезд в доломитовых брекчиях были отобраны в 8 м по простиранию от магнезитовой залежи в юго-восточном борту Карагайского карьера ОАО «Комбинат Магнезит». Анализ термо-криометрии флюидных включений кварца выполнен на установке на термокриостолке ТНМСС-600 фирмы «Linkam» (Англия). Эта методика позволяет получить результаты измерения температур фазовых переходов внутри включений в диапазоне температур $-196...+600^{\circ}\text{C}$. Большинство изученных включений (76) признаны первичными или первично-вторичными. Они представляют собой газожидкие 2-х фазные вакуоли различной формы: неправильных, округлых и отрицательных кристаллов размером 5–15 мкм. Большинство рассмотренных включений содержат солевой раствор и газовую фазу, составляющую 10–25%, редко 40–60% объема включений. Только в трех случаях найдены 3-х фазные включения с жидкой углекислотой ($\text{Ж}_в + \text{Ж}_г + \text{Г}_г$). Еще в трех случаях

обнаружены 3-х фазные включения с твердой фазой внутри вакуоли (рис. 1). Твердая фаза во включениях по температуре ее растворения при нагреве определена как галит. Каждое включение было последовательно подвергнуто сначала криометрическому, затем термическому изучению. Температура гомогенизации фиксируется при нагреве флюидных включений до температуры полного исчезновения всех фаз, кроме основной. Для газожидких включений с объемом газовой фазы не более 50% гомогенизация идет до полного исчезновения газового пузырька.

Солевой состав раствора определялся по температуре плавления эвтектики ($T_{эвт}$) [2]. Концентрация солей во включениях оценивалась по температуре плавления ($T_{пл}$) последней льдинки для солевой системы CaCl_2 [7] (табл. 1). Соленость жидкой фазы рассчитана на CaCl_2 , поскольку температура плавления льда в большинстве случаев оказалась ниже эвтектической точки NaCl (-21.2°C). Для подавляющего большинства включений установлена соленость 28–32% CaCl_2 , лишь 11 включений (с признаками вторичной природы) имеют минерализацию на уровне 5–8% CaCl_2 (рис. 2). Преобладающие температуры гомогенизации включений располагаются в интервале $85\text{--}235^{\circ}\text{C}$, (медиана 149°C), в одном образце наряду с ними обна-

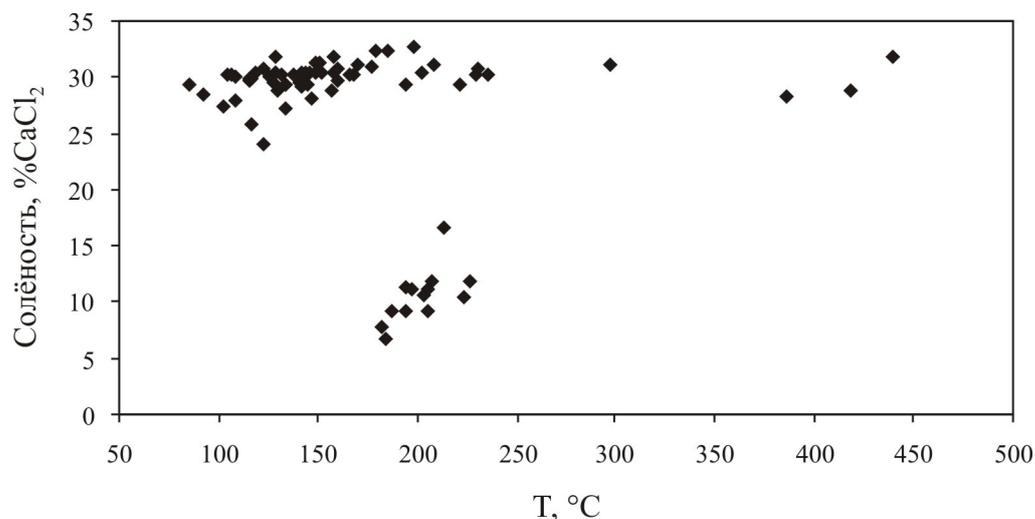


Рис. 2. Температура гомогенизации ($T^{\circ}\text{C}$) и соленость (% CaCl_2) в газожидких включениях кварца в экзоконтакте магнезитовой залежи (Карагайский карьер, Саткинское рудное поле).

Таблица 1. Термо-криометрия ГЖВ в синрудном кварце, Саткинское месторождение магнезитов

№обр	N	Тип вкл.	$\frac{T_{\text{гом}}}{T_{\text{гом}}\text{CO}_2}$	$T_{\text{эвт}}$	Состав соли	$T_{\text{пл.л}}$	C, %	d p-ра, г/см ³	P1, бар
К-10-1е	1	Г-Ж	298.0	-55.7	CaCl ₂ +NaCl	-25.4	31.1	1	85.9
	4	Г-Ж	142–168	-(52.3–50.4)	CaCl ₂ +NaCl	-(23.9–22.9)	29.2–30.2	1.207–1.212	3.6–7.3
08-3-5а	9	Г-Ж	84–149	-(49.8–43.2)	CaCl ₂	-(25.8–21.9)	28.5–31.1	1.205–1.221	0.6–4.7
	13	Г-Ж	132–185	-(49.6–42.3)	CaCl ₂	-(27.9–20.2)	27.2–32.3	1.195–1.230	2.9–11.3
	9	Г-Ж	115 158	-(55.7–52.2)	CaCl ₂ +NaCl	-(27.3–16.8)	24.1–31.8	1.175–1.228	1.6–5.9
08-3-5в	3	Г-Тв-Ж	178–186						
	3	Г-Ж	386–440	-(42.1–38.1)	MgCl ₂ +KCl(+CaCl ₂ ?)	-(27.3–21.8)	28.3–31.8	1.204–1.228	215–387
	4	Г-Ж	201–235	-(42.1–38.3)	MgCl ₂ +KCl(+CaCl ₂ ?)	-(24.8–23.2)	29.4–30.7	1.210–1.216	16.3–32.0
	14	Г-Ж	139–226	-(42.9–32.5)	MgCl ₂ +KCl(+CaCl ₂ ?)	-(9.7–2.9)	6.1–11.8	1.048–1.126	3.6–27.2
	13	Г-Ж	102–208	-(55.7–47.5)	CaCl ₂ +NaCl	-(28.1–20.5)	27.4–31.1	1.196–1.228	1.1–18.9
		Г-Ж- CO ₂ -Ж	14.3–21.5						
				dCO ₂ , г/см ³	P2 CO ₂ , бар	P _{флюид} , бар			
	3	Г-Ж- CO ₂ -Ж	14.3–21.5	0.76–0.83	588–663	590–664			

Примечание. N – количество определений; тип вкл.: Г-Ж – газовой-жидкие, Г-Тв-Ж – трехфазные (газ, жидкость, твердое), Г-Ж-CO₂-Ж – газ, жидкость, жидкая CO₂; $T_{\text{гом}}/T_{\text{гом}}\text{CO}_2$ – температура полной гомогенизации / температура частичной гомогенизации (или твердой фазы, или CO₂); $T_{\text{эвт}}$ – температура начала плавления льда; $T_{\text{пл.л}}$ – температура конца плавления льда; C, % – сольность, % CaCl₂; d p-ра – плотность раствора, г/см³; P1 – давление водной фазы, бар; dCO₂ – плотность газовой фазы, г/см³; P2 – давление газовой фазы, бар; P_{флюид} – суммарное давление флюида, бар; значения температуры даны по шкале Цельсия.

ружено включение с температурой гомогенизации 298°C, в другом – 3 включения 386–440°C. Для образца, имеющего высокотемпературные включения, по температурам эвтектики предполагается присутствие MgCl₂ и KCl. Это значит, что первоначально рассол имел высокую температуру и содержал хлориды магния и калия.

Поскольку исследованию подвергнут кварц из экзоконтакта магнезитовой залежи (метасоматическая зона выноса кремнезема при магнезитовом метасоматозе), то логично предположить, что в этой зоне включения должны содержать остаточный флюид, из которого основная часть магния уже сброшена в высокощелочной области образования магнезита. Поэтому преобладание CaCl₂ в составе рассола вполне закономерно. Полученные новые данные по гомогенизации флюидных включений подтверждают и уточняют наши первые данные по термо-криометрии ГЖВ из кварца и магнезита [11], также показавшие как рассольную природу включений, так и наличие двух температурных максимумов: преобладающий с медианой 150°C, так и менее проявленный при 300°C.

Расчет температур образования магнезита Саткинских месторождений по изотопному составу кислорода дал значения 160–175°C [9]. Оценка температур образования магнезитов и вмещающих карбонатов по химическим геотермометрам на основе измерений состава флюидных включений на хроматографе (Dionex 1050, Леобен, Австрия) на базе отношений Na/K и Na/Li подтверждают низкотемпературные параметры магнезиального метасоматоза в интервале 110–170°C.

При определении во включениях углекислых жидко-газовых фаз плотность углекислоты определяется на линии равновесия жидкость–пар [5] по температуре гомогенизации CO₂. Данные плотности углекислого газа используются для определения давления минералообразующей среды, которое равно сумме парциального давления углекислого газа данной плотности при температуре гомогенизации включения и парциального давления воды при этой же температуре. Расчет давления флюидной фазы по давлению CO₂ в 4 включениях показал сопоставимые результаты в интервале 590–664 бар (см. табл. 1). Если допустить, что флюид в процессе магнезитового метасоматоза находился под литостатическим давлением, то рассчитанные давления флюидной фазы соответствуют глубинам погружения вмещающей доломитовой толщи 1.5–2.0 км. Вмещающий карагайский горизонт саткинской свиты перекрывается бакальской свитой мощностью около 1500 м, затем следует крупный перерыв в осадконакоплении, связанный с образованием рифтогенной структуры Машакского грабена восточнее Саткинского рудного поля. Рифтогенное событие сопровождалось разуплотнением земной коры, региональным развитием диабазовой формации, внедрением гранитоидов и базитов, в том числе Бердяушского плутона гранитов рапакиви в северной периферии Саткинского рудного поля. Разнообразные температуры гомогенизации флюидных включений, полученные в настоящем исследовании, не соответствуют температурам нагрева вмещающих пород в результате погружения на глубины 1.5–2.0 км, и вероятно, отражают дополнительный нагрев флюи-

дов от дополнительного источника, которым вполне может быть Бердяшский плутон гранитов рапакиви. Полученные результаты хорошо вписываются в концепцию метасоматоза в результате рифтогенного подогрева захороненных в проницаемой толще доломитовых коллапс-брекчий высокомагнезиальных эвапоритовых рассолов [9].

Рассольная природа флюидных включений подтверждена для ряда месторождений кристаллического магнезита различных провинций. В словацких месторождениях Кошице-Медведия (Западные Карпаты) в магнезитах изучено 9 включений с соленостью 13.6–39.8% NaCl экв., и лишь 4 – с 0.8–21.9% NaCl экв., а в сингенетичном кварце – 8 включений с соленостью 18.4–41.9% NaCl экв. [18], аналогичные значения солености получены для флюидных включений в магнезитах и кварце для месторождения Гемерска Полома в этой же провинции. Преобладающие температуры гомогенизации в указанных месторождениях располагаются в интервале 250–300°C. В магнезитовом месторождении Рубиан (СВ Испания) соленость флюидных включений в магнезитах варьирует в пределах 22.8–29.5% NaCl+CaCl₂ экв. при доминирующих температурах гомогенизации в интервале 160–200°C [15]. В указанных месторождениях наряду с галитом присутствуют хлориды магния. Вместе с данными по изучению Cl-Br-Na систематики, показавшими эвапоритовую природу флюидов, это свидетельствует об участии эвапоритовых рассолов в магнезитовом метасоматозе. Предполагается, что кристаллизация магнезита проходила при падении температуры внедрившихся в карбонатные толщи палеозоя высокомагнезиальных подогретых эвапоритовых рассолов на рифтогенном этапе разуплотнения коры в начале альпийского тектоноцикла.

Авторы выражают благодарность В.В. Мурзину и Ю.В. Ключину за помощь в проведении исследований.

Исследования выполняются при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 09-05-00694а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анфимов Л.В. Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Ю. Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 288 с.
2. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геол. и геоф. 1977. № 8. С. 16–27.
3. Бояркин А.П. Термобарогеохимические исследования минерального состава руд и вмещающих пород сидеритовых и магнезитовых метсорождений Башкирского мегантиклинория (Южный Урал) // Литол. и полез. ископ. 1981. № 6. С. 118–122.
4. Бояркин А.П., Хайретдинов И.А. О температурах гомогенизации газовой-жидких включений в магнезитах месторождения Сатка // Вопросы минералогии и геохимии руд и горных пород Южного Урала. Уфа: ИГ БФАН СССР, 1976. С. 74–77.
5. Вакулович М.П., Алтуни В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Атомиздат, 1965. 455 с.
6. Генетические типы, закономерности размещения и прогноз месторождений брусита и магнезита. / П.П. Смолин, А.И. Шевелев, Л.П. Урасина и др. М.: Наука, 1984. 317 с.
7. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1987. 828 с.
8. Крупенин М.Т. Поведение кремнезема при щелочном метасоматозе в магнезитах и доломитах саткинской свиты // Уральская минералогическая школа – 2006. Екатеринбург: УГГУ, 2006. С. 69–77.
9. Крупенин М.Т. Модель метасоматического магнезитообразования в Саткинском рудном поле в связи с рифтогенным подогревом высокомагнезиальных эвапоритовых рассолов // Ежегодник-2009. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 157. 2010. С. 224–228.
10. Крупенин М.Т., Прохаска В., Маслов А.В. Cl-Br-Na систематика флюидных включений в магнезитах Южно-Уральской провинции // Докл. АН. 2009. Т. 426, № 3. С. 351–354.
11. Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Балтыбаев Ш.К. Газово-жидкие включения в кристаллических магнезитах и вмещающих брекчиевидных доломитах Саткинского рудного поля // Геология, полезные ископаемые и проблемы палеоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: мат-лы 7 Межрегион. н.-п. конф. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. С. 190–192.
12. Крупенин М.Т., Котляров В.А., Кузнецов А.Б. Связь эпигенетического магнезитового оруденения Южно-Уральской провинции с эвапоритовой природой рифейских отложений // Рудогенез: мат-лы Международ. конф. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 158–163.
13. Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. Т. 1. М.: Мир, 1987. 560 с.
14. Goldstein R.H., Reynolds T.J. Systematic of fluid inclusions in diagenetic minerals // SEPM short course. 1988. V. 31. 195 p.
15. Kilián S.P., Pozo M., Bustillo M., et al., Origin of the Rubian carbonate-hosted magnesite deposit, Galicia, NW Spain: mineralogical, REE, fluid inclusion and isotope evidence // Mineralium Deposita. 2006. V. 41, № 7. P. 713–733.
16. McCaffrey M.A., Lazar B., Holland H.D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br and K⁺ with halite // J. Sedim. Petr. 1987. V. 57, № 5. P. 928–937.
17. Prochaska W. Magnesite and talc deposits in Austria // Mineralia Slovaca. 2000. V. 32. P. 543–548.
18. Radvanec, M., Kodera P. and Prochaska W. Mineralogy, fluid inclusion and C, O, Sr isotope study of the Košice-Medvedia magnesite deposit, Western Carpathian, Slovakia // Acta Petrologica Sinica. 2004. V. 20, № 4. P. 855–876.