

Флюидные включения в минералах экзо- и эндоконтактовой зоны Ловозерского щелочного массива

Мокрушина О.Д.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, o.mokrushina@ksc.ru

Аннотация. Получены новые данные о пространственном распределении, морфологии и составе газожидких включений в нефелине и кварце из пород эндоконтакта (нефелиновые сиениты) и экзоконтакта (фениты и фенитизированные гнейсы) Ловозерского щелочного массива. Результаты изучения флюидных включений показали, что флюид ответственный за метасоматические преобразования вмещающих архейских гнейсов характеризуется гетерогенным составом и значительно обогащен метаном высокой плотности (до 0.24 г/см³). Растворы, входящие в состав флюида, существенно водно-хлоридные и низкосолёные (0.5–3.06 мас. % NaCl-экв.). Эксперименты по гомогенизации флюидных включений позволили установить, что формирование зоны фенитизации происходило при температуре выше 400 °С. По мере снижения температуры метасоматического процесса состав флюида постепенно переходил от существенно газового (соотношение CH₄ и H₂O - 90:10) к существенно водному (соотношение CH₄ и H₂O – 10:90). С уменьшением степени фенитизации гнейсов плотность метана в газовой составляющей флюида уменьшается от 0.24 до 0.03 г/см³.

Ключевые слова: флюидные включения, нефелиновый сиенит, фенитизированный гнейс, микротермометрия, КР-спектроскопия, Ловозерский массив.

Fluid inclusions in minerals of the exo- and endocontact zone of the Lovozero alkaline massif

Mokrushina O.D.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, o.mokrushina@ksc.ru

Abstract. New data on the distribution, morphology and composition of fluid inclusions in nepheline and quartz from endocontact (nepheline syenites) and exocontact (fenites and fenitized gneiss) of the Lovozero alkaline massif have been obtained. The results of the fluid inclusions study showed that the fluid responsible for the metasomatic transformation of the host Archaean gneiss is characterized by a heterogeneous composition and is significantly enriched with high-density CH₄ (up to 0.24 g/cm³). The solutions included in the fluid are essentially aqueous-chloride and low—saline (0.5–3.06 wt. % NaCl-eq.). Experiments on the homogenization of fluid inclusions allowed us to establish that the formation of the fenitization zone occurred at temperatures above 400 °C. As the temperature of the metasomatic process decreased, the composition of the fluid gradually shifted from substantially gaseous (the ratio of CH₄ and H₂O is 90:10) to substantially aqueous (the ratio of CH₄ and H₂O is 10:90). With a decrease in the fenitization degree of gneiss, the density of CH₄ in the gas component of the fluid decreases from 0.24 to 0.03 g/cm³.

Keywords: fluid inclusions, nepheline syenite, fenitized gneiss, microthermometry, Raman spectroscopy, Lovozero massif.

Введение

Процесс фенитизации является результатом многочисленных импульсов высокощелочных флюидных потоков, поступающих из магматической камеры в процессе охлаждения и кристаллизации щелочного расплава. Агпаитовые нефелин-сиенитовые интрузии, по сравнению с карбонатитовыми, имеют относительно небольшие ореолы фенитизированных пород. Например, ореол фенитизации карбонатитовой интрузии центрального типа Сокли простирается на 1–2 км (Al Ani and Saaräa, 2009) в то время как зона фенитизации крупных агпаитовых нефелин-сиенитовых интрузий (Хибины, Ловозеро и Илимауссак) обычно не распространяется на расстояние не более 100 м от интрузии (Арзамасцев и др., 2011). Это значительное несоответствие было интерпретировано как результат большей растворимости H₂O в щелочных расплавах (Когарко, 1977; Giehl et al., 2014), что приводит к эффективному удерживанию летучих компонентов в небольших порциях остаточных расплавов, обогащенных калием, лигандами, элементами с высокой напряженностью поля (HFSE) и редкоземельными элементами (REE) (Giehl et al., 2014; Marks and Markl, 2015). Флюиды, поступа-

ющие из остаточных щелочных расплавов, содержат разное количество CH_4 или CO_2 , как правило, обогащены натрием и могут иметь высокую соленость – до 30 мас. % экв NaCl (Graser and Markl, 2007).

В настоящей статье приведены результаты исследования флюидных включений в эндо- и экзоконтактной зоне. Образцы для изучения были отобраны в северо-восточной части массива в зоне контакте вмещающих архейских гнейсов с дифференцированным комплексом уртитов–фойзитов–луавритов Ловозерского массива (Икорский и др., 2014). Породы второй серии дифференцированного комплекса массива представлены здесь типичными для эндоконтактов неравномерно-крупнозернистыми и пегматоидными массивными нефелиновыми сиенитами. Вмещающими являются биотитовые гнейсы архея, фенитизированные в экзоконтакте. Ширина зоны явно выраженной фенитизации составляет 2 м, а на расстоянии 13 м от контакта метасоматические преобразования гнейсов практически отсутствуют. Субвертикальный контакт на изученном участке, по-видимому, тектонический с незначительным смещением (Икорский и др., 2000).

Методы исследования

Флюидные включения в кварце изучались в двусторонне полированных пластинках методами оптической микроскопии, микротермометрии и КР-спектроскопии (Раман-спектроскопии). Для определения температур общей гомогенизации, температур эвтектики и плавления льда растворов, использовалась термокамера Linkam THMSG-600 (ГИ КНЦ РАН), работающая в диапазоне температур от -196 до $+600$ °С. Охлаждение производилось подачей потока азота. Погрешность измерения температуры замораживания и температуры нагревания составляет ± 0.1 и ± 1 °С, соответственно. Контроль изменения температуры осуществлялся с помощью программного модуля Linksys 32. Визуальный контроль фазовых превращений проводился на микроскопе Olympus BX53 (Германия) оснащенный длиннофокусным объективом Olympus 50x и цифровой камерой Olympus EP50. Соленость минералообразующих растворов находили по температуре плавления льда, используя двухкомпонентную водно-солевую систему ($\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$) (Bodnar, Vityk, 1994). Состав водной фазы включений определялся на основании температуры эвтектики, характеризующей водно-солевую систему (Борисенко, 1977).

Рамановские спектроскопические измерения проводились на приборе Horiba LabRAM HR 800 в ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского Государственного Университета. Для анализа использовался лазер Ar + 514.5 нм с выходной мощностью 75 мВт. Спектры в диапазоне $100-4200$ cm^{-1} регистрировались с помощью CCD детектора. Дифракционная решетка – 1800 штр/мм, спектральное разрешение составляет $1.5-2.2$ cm^{-1} , точность волнового числа ± 1 cm^{-1} . В зависимости от размера и глубины нахождения флюидного включения в кварце время накопления подстраивалось в ходе измерений от минимальных (25 с/спектральное окно) до максимальных (400 с/спектральное окно) значений. Для калибровки использовался кремний с частотой колебания 520.7 cm^{-1} , а также ртуть люминесцентной лампы с диагностической линией 1122.5 cm^{-1} . По КР-спектрам проводилось определение состава и Cl-молярности водных растворов (Sun et al., 2010), состава и плотности газовой фазы (Zhang et al., 2016; Lin et al., 2007; Shang et al., 2014; Kawakami et al., 2003; Wang et al., 2011; Yamamoto et al., 2006).

Результаты исследования

В нефелине исследуемых нефелиновых сиенитов зоны эндоконтакта массива обнаружено множество мельчайших флюидных включений одно- и двухфазового состава. Как правило, они представлены «облачными» скоплениями большого числа включений размером от 3 до 7 мкм в центральных частях минерала, что может служить признаком их первичного происхождения. В основном такие включения имеют округлую форму и темную толстую кайму (рис. 1 ж). Дальнейшее изучение таких включений инструментальными методами затруднительно ввиду их крайне малых размеров.

В редких случаях в центральных зонах кристаллов нефелина встречаются одиночные двухфазные флюидные включения (рис. 1 з), не приуроченные к каким-либо трещинам, что может указывать на первичную природу этих включений. Их размер достигает 20 мкм, газовые пузырьки составляют 15–20 % от общего объема включений. Исследование включений методом КР-спектроскопии

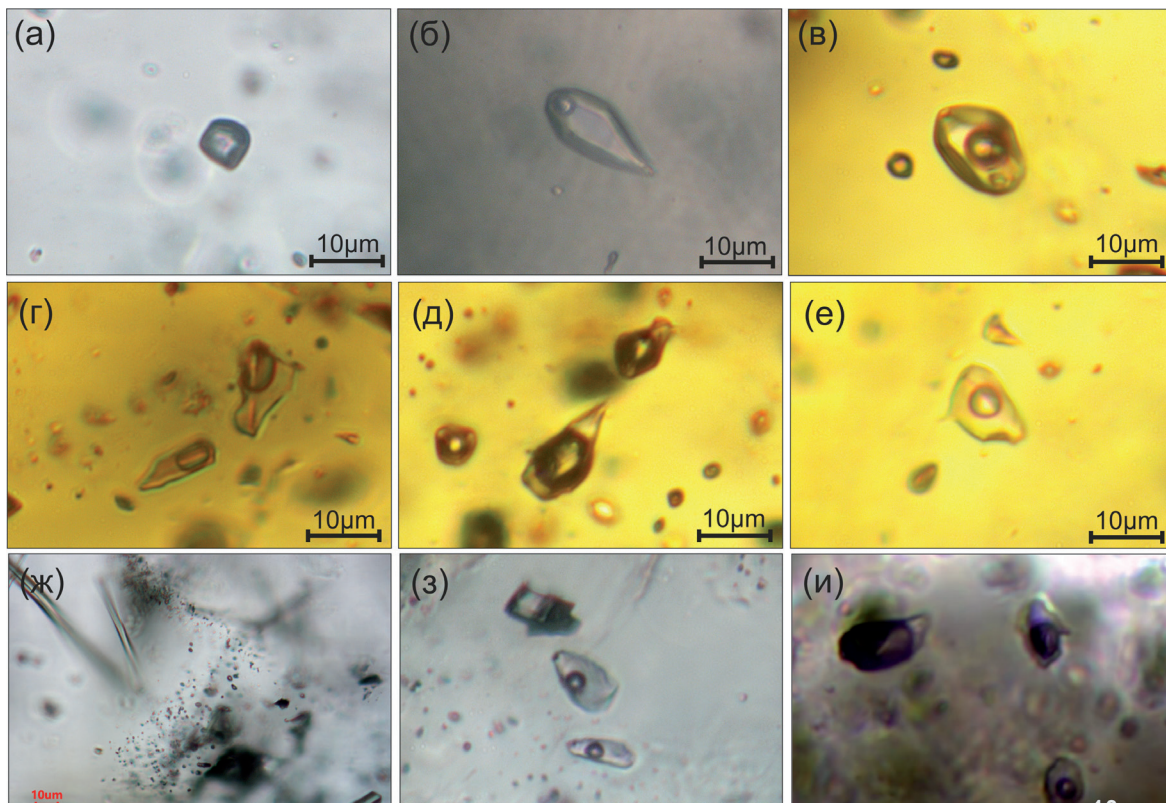


Рис. 1. Типы флюидных включений: а) однофазовое газовое включение с метаном в кварце; б, г) двухфазное существенно водное включение в кварце; в) трехфазное существенно водное включение с кристаллом; д) существенно газовые включения в кварце; е) двухфазные включения в кварце с преобладанием в газовой фазе CO_2 ; ж) «облачные» скопления включений в нефелине; з) двухфазные включения в нефелине; и) группа двухфазных включений в кварце с разными объемами газовой фазы.

Fig. 1. Types of fluid inclusions: a) single-phase gas inclusion with methane in quartz; b, d) two-phase water-rich inclusion in quartz; c) a three-phase water-rich inclusion with a crystal; e) gas-rich inclusions in quartz; f) two-phase inclusions in quartz with a predominance of CO_2 in the gas phase; g) «cloudy» accumulations of inclusions in nepheline; h) two-phase inclusions in nepheline; i) a group of two-phase inclusions in quartz with different volumes of the gas phase.

(рис. 2) показало, что жидкость представлена водным раствором с группой характерных пиков в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (рис. 2 б), соленостью до 15.11 мас. % NaCl-эquiv., газовая составляющая представлена CH_4 (2917 см^{-1}) плотностью $0.08\text{--}0.1\text{ г/см}^3$ (рис. 2 в). Интересной особенностью ГЖВ в нефелине является присутствие в растворе серо-органического соединения из класса тиолов, на что указывает широкая полоса пиков с максимумом на 2557 см^{-1} (рис. 2 б).

В кварце фенитов зоны экзоконтакта, расположенных в первых десятках сантиметров от контакта с нефелиновыми сиенитами обнаружено большое количество одно и двухфазных флюидных включений. Они имеют разнообразную форму и размер менее 5 мкм. Располагаются, как правило, цепочками, маркирующими залеченные микротрещины в пределах отдельных зерен, или плоскостями, пересекающими друг друга под разными углами и проходящими через несколько соседних зерен. Более детальное изучение включений из образцов этого типа пород провести не удалось.

В кварце фенитизированных гнейсов во многих образцах наблюдается большое число включений, наиболее вероятно, что все они имеют вторичное происхождение, однако невозможно визуально определить последовательности их образования. Включения могут располагаться цепочками, маркируя залеченные трещины в пределах отдельных зерен кварца или группами в краевых частях кристалла. В составе одной группы встречаются сразу несколько типов включений: одно-, двух- и трехфазные.

Однофазные включения представлены газовыми включениями с CH_4 , плотность которых рассчитанная по КР-спектрам, составляет $0.13\text{--}0.15\text{ г/см}^3$ (рис. 1 а).

Среди двухфазных включений можно выделить существенно водные ($J_{\text{H}_2\text{O}} \geq \Gamma$) и существенно газовые ($J_{\text{H}_2\text{O}} \leq \Gamma$) включения. Существенно водные включения (рис. 2 б, г) имеют соотношение газовой и водной фазы от 15:85 до 40:60 и гомогенизируют в жидкость при температурах 231–350 °С. Температура эвтектики (Тэвт.) водной фазы флюидных включений колеблется в достаточно узком интервале (–20.0...–23.4 °С) и близка к водно-солевой системе NaCl–H₂O. Температура плавления льда меняется от –0.1 до –1.2 °С, соответствуя солёности 0.53–2.07 вес. % NaCl-экв. (Vodyanag, Vityk, 1994). Наблюдается зависимость температуры гомогенизации от объема газовой фазы. Чем меньше газовый пузырек, тем ниже температура гомогенизации включения. Иногда в таких включениях кроме газовой и жидкой фаз могут присутствовать один или несколько маленьких кристаллов (рис. 2 в). На сегодняшний день определить их достоверно не удастся, но стоит отметить, что в процессе экспериментов по гомогенизации плавление этих кристаллов после исчезновения пузырька вплоть до декрипитации включения, не происходило.

Существенно газовые включения содержат газовую и водную фазы в соотношении от 60:40 до 90:10, (рис. 2 д) характеризуются гомогенизацией в газовую фазу при температурах 380–410 °С. Газовая составляющая представлена CH₄ довольно высокой плотности 0.16–0.24 г/см³, иногда в подчиненных количествах может присутствовать CO₂.

В отдельный тип стоит вынести редко встречающиеся двухфазные включения, в которых газовая составляющая флюидов представлена CO₂ и CH₄ в количествах 65 и 35 мол. % соответственно (рис. 2 е). Плотность газовой смеси в таких включениях, рассчитанная по углекислому газу, составляет 0.71 г/см³. Солёность водного раствора 8.5–9 вес. % NaCl-экв.

Включения в кварцах слабофенитизированных гнейсов, располагающихся на удалении 1.5–2.5 м от контакта с нефелиновыми сиенитами массива, представлены однофазовыми углеводородными включениями и двухфазными существенно водными и существенно газовыми включениями.

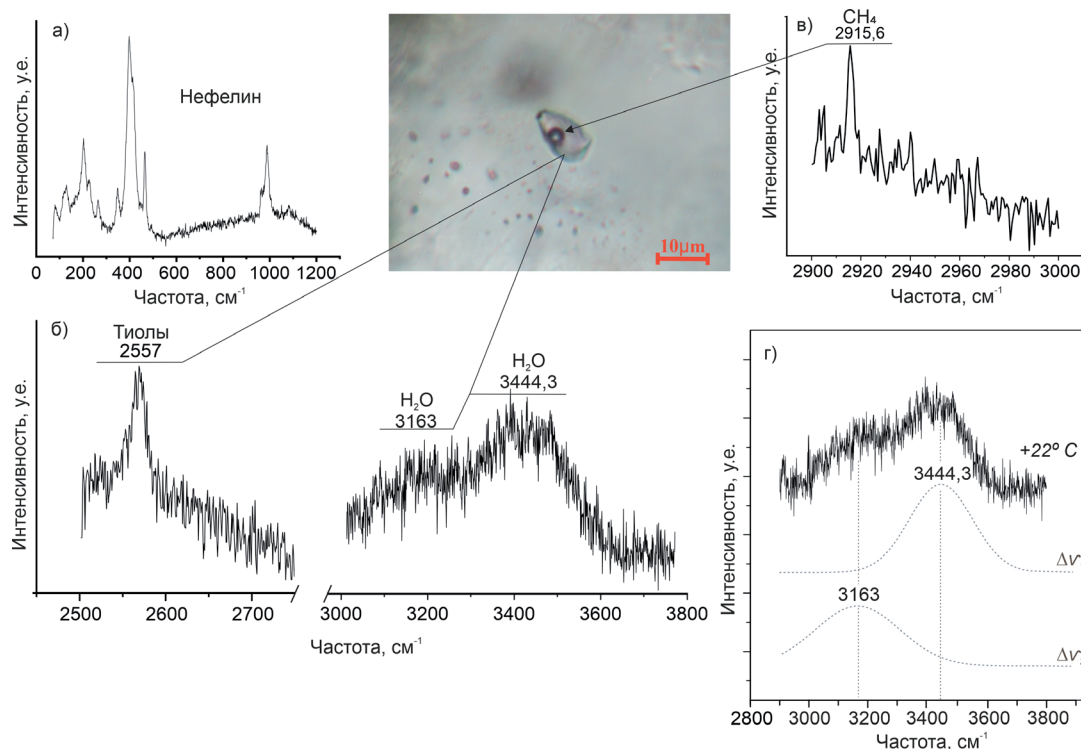


Рис. 2. КР-спектры двухфазного включения в нефелине: а) спектр минерала-хозяина нефелина; б) участок спектра с пиком характерным для тиолов и широкая полоса водных пиков; в) спектр газовой фазы с характерным пиком метана; г) деконволюция спектра воды с применением функции Гаусса для идентификации скрытых пиков.

Fig. 2. Raman spectra of a two-phase inclusion in nepheline: a) spectrum of the host mineral nepheline; b) part of the spectrum with a peak characteristic of thiols and a wide band of water peaks; c) spectrum of the gas phase with a characteristic methane peak; d) deconvolution of the water spectrum using the Gaussian function to identify hidden peaks.

Однофазовые газовые включения темные с толстой каймой, округлой или овальной формы, размером часто не более 15 мкм. Встречаются в зернах кварца одиночно или в составе групп с включениями других типов. Содержат метан плотностью 0.02–0.06 г/см³.

Двухфазные флюидные включения чаще всего встречаются в составе групп образованных включениями разных типов, внутри кварцевых зерен вне залеченных трещин. Имеют размер от 15 до 30 мкм и округлую вытянутую форму с гранями. Характеризуются низкой соленостью содержащегося в них водного раствора 1.74–3.06 вес. % NaCl-экв. и плотностью метана в газовой составляющей 0.04–0.07 г/см³.

Существенно водные включения гомогенизируют в жидкую фазу при температурах от 135 до 285 °С, а существенно газовые – в газовую фазу при температуре 350–400 °С.

Очень редко в зернах кварца можно встретить двухфазные включения, которые состоят из жидкой и газообразной CO₂ плотностью до 1.1 г/см³. Визуально они отличаются более светлой и тонкой каймой, имеют округлую форму и размер не более 10 мкм. Гомогенизируют в жидкую фазу при температурах 27–31 °С.

Заключение

Результаты изучения флюидных включений в минералах пород эндоконтакта (нефелиновые сиениты) и экзоконтакта (фениты и фенитизированные гнейсы) показали, что флюид ответственный за метасоматические преобразования вмещающих пород и формирующий зону фенитизации характеризуется гетерогенным составом и значительно обогащен метаном высокой плотности (до 0.24 г/см³). Растворы, входящие в состав флюида, существенно водно-хлоридные и низкосолёные (0.5–3.06 мас. % NaCl-экв.). Эксперименты по гомогенизации флюидных включений позволили установить, что метасоматические преобразования гнейсов происходили при температуре выше 400 °С.

При снижении температуры метасоматического процесса состав флюида постепенно переходил от существенно газового (соотношение CH₄ и H₂O – 90:10) к существенно водному (соотношение CH₄ и H₂O – 10:90). По мере удаления от контакта массива с уменьшением степени фенитизации гнейсов плотность метана в газовой составляющей флюида уменьшается. Максимальные значения плотности метана (до 0.24 г/см³) характерны для фенитизированных гнейсов, находящихся в одном метре от контакта, а минимальные (0.03–0.07 г/см³) – для слабофенитизированных гнейсов, расположенных на удалении 2.5 метров от контакта массива.

Работа выполнена в рамках темы НИР 0226-2019-0053 и поддержана из средств гранта РФФИ 21-47-09010.

Литература

1. Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Зарайский Г.П. Контактное взаимодействие агпайтовых магм с гнейсами фундамента: пример Хибинского и Ловозерского массивов // Петрология. 2011. Т. 11 (2). С. 115–138.
2. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.
3. Икорский С.В., Каменский И.Л., Нивин В.А. Изотопный состав гелия в зонах контакта щелочных массивов и относительная длительность их формирования // Геохимия магматических пород. XIX Всероссийский семинар с участием стран СНГ. М. Изд-во: ГЕОХИ РАН. 2000. С. 63–64.
4. Икорский С.В., Каменский И.Л., Аведисян А.А. Изотопы гелия в зонах контакта щелочных интрузивов различного размера (на примерах щелочно-ультраосновного интрузива Озерная варака и Ловозерского массива нефелиновых сиенитов, Кольский полуостров) // ДАН. 2014. Т. 459 № 4. С. 474–478. DOI: 10.7868/S0869565214340210.
5. Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агпайтовых магм. М. Изд-во: Наука. 1977. 294 с.
6. Al Ani T., Sarapää O. Rare earth elements and their minerals phases in Jammi carbonatite veins and fenites on the south side of Sokli carbonatite complex, NE Finland // Geological Survey of Finland Tech., 2009, rep.
7. Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microtermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and application. Pontignano-Siena, Virginia Tech. 1994. P. 117–130.
8. Giehl C., Marks M.A.W., Nowak M. An experimental study on the influence of fluorine and chlorine on phase relations in peralkaline phonolitic melts // Contrib. Miner. Petrol. 2014. V. 167. P. 977. DOI:10.1007/s00410-014-0977-7.

9. Graser G., Markl G. Ca-rich Ilvaite–Epidote–Hydrogarnet Endoskarns: a Record of Late-Magmatic Fluid Influx into the Persodic Ilimaussaq Complex, South Greenland // *Journal of Petrology*. 2007. V. 49. P. 239–265. DOI:10.1093/PETROLOGY/EGM079.
10. Elliott H.A.L., Wall F., Chakmouradian A.R., Siegfried P.R., Dahlgren S., Weatherley S., Finch A.A., Marks M.A.W., Dowman E., Deady E., Fenites associated with carbonatite complexes: A review, *Ore Geology Reviews*. 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.12.003>.
11. Kawakami Y., Yamamoto J., Kagi H. Micro-Raman densimeter for CO₂ inclusions in mantle-derived minerals // *Appl. Spectrosc.* 2003. V. 57. P.1333–1339. DOI:10.1366/000370203322554473.
12. Lin F., Bodnar R.J. & Becker S.P. Experimental determination of the Raman CH₄ symmetric stretching (ν₁) band position from 1–650 bar and 0.3–22 °C: Application to fluid inclusion studies // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V. 71. P. 3746–3756. DOI:10.1016/J.GCA.2007.05.016.
13. Marks M.A., Markl G. The Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland. In: Charlier, B. (Ed.), *Layered Intrusions* // Springer Geology. 2015. P. 649–691. DOI:10.1007/978-94-017-9652-1_14.
14. Shang L., Chou I., Chou I., Burruss R.C., Hu R., & Bi X.. Raman spectroscopic characterization of CH₄ density over a wide range of temperature and pressure // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2014. V. 45. P. 696–702. DOI:10.1002/JRS.4529.
15. Sun Q., Zhao L., Li N., Liu J. Raman spectroscopic study for the determination of Cl–concentration (molarity scale) in aqueous solutions: Application to fluid inclusions // *Chem. Geol.* 2010. V. 4. P. 55–61. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.02.004.
16. Wang X., Chou I.-M., Hu W., Burruss R.C., Sun Q., Song Y. Raman spectroscopic measurements of CO₂ density: experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. P. 4080–4093. DOI:10.1016/J.GCA.2011.04.028.
17. Yamamoto J., Kagi H. Extended micro-Raman densimeter for CO₂ applicable to mantle-originated fluid inclusions // *Chem. Lett.* 2006. V. 35. P. 610–611. DOI:10.1246/CL.2006.610.
18. Zhang J., Qiao S., Lu W., Hu Q., Chen S., Liu Y., An equation for determining methane densities in fluid inclusions with Raman shifts // *Journal of Geochemical Exploration*. 2016. V. 171. P. 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.12.003>.