

Keneda H., Takenouchi S., Shol T. Stability of pentlandite in the Fe–Ni–Co–S system // *Mineralium Deposita*. 1986. Vol. 21. P. 169–180.

Schwarzenbach E.M., Gazel E., Caddick M.J. Hydrothermal processes in partially serpentinized peridotites from Costa Rica: evidence from native copper and complex sulfide assemblages // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2014. Vol. 168. P. 1079.

Sorokina E.S., Albert R., Botcharnikov R.E. et al. Origin of Uralian andradite (var. demantoid): Constraints from in situ U–Pb LA–ICP–MS dating and trace element analysis // *Lithos*. 2023. Vol. 444–445. 1070.

Е.В. Кислов, В.Ф. Посохов

Геологический институт

им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

evg-kislov@ya.ru

Изотопный состав кислорода нефрита Витимской провинции

E.V. Kislov, V.F. Posokhov

Dobretsov Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia

Oxygen isotopic composition of nephrite of the Vitim province

Abstract. Nephrite of the dolomite type of the Vitim province has an extremely light O isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ from -15.80 to -21.50 ‰), which can be explained by CO_2 release during decarbonization of dolomite.

Ранее была опубликована информация об аномально низких изотопных отношениях кислорода аподоломитового нефрита Витимской провинции по музейным образцам без точных привязок [Бурцева и др., 2015]. Эти данные резко отличаются от преимущественно положительных изотопных составов кислорода аподоломитового нефрита всех зарубежных месторождений [Gao et al., 2020; Zhang et al., 2023]. Нами изучен изотопный состав кислорода нефрита, контактовых и вмещающих пород Кавоктинского, Воймаканского и Нижне-Олломинского месторождений.

Кавоктинское – наиболее крупное месторождение аподоломитового нефрита России: на 01.01.2022 запасы по C_2 346.81 т. В 2021 г. добыто 70.36 т или 28.58 % добычи нефрита России. На территории месторождения распространены граниты витимканского комплекса с ксеноблоками амфиболитов, метапесчаников, кристаллосланцев, доломитовых мраморов талалинской свиты верхнего протерозоя. Продуктивные кальцит-тремолитовые скарны с обособлениями нефрита развиты на контакте доломита и эпидот-тремолитового скарна по амфиболиту. Кавоктинское месторождение находится в центральной части Витимской провинции, Воймаканское – на западном фланге, а Нижне-Олломинское – на северном.

Изотопный состав кислорода нефрита измерен на газовом масс-спектрометре Finnigan MAT 253 в ЦКП «Геоспектр» (Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, аналитик В.Ф. Посохов) с использованием двойной системы напуска в классическом варианте (стандарт – образец). Образцы для исследований подготовлены с использованием метода лазерного фторирования на опции «лазерная абляция с экстракцией кислорода из силикатов» в присутствии реагента BrF_3 по методу [Sharp, 1990]. Расчеты проводились относительно рабочего стандарта O_2 , калиброванного в шкале V-SMOW посредством регулярных

измерений кислорода в международных стандартах NBS-28 (кварц) и NBS-30 (биотит). Правильность полученных значений контролировалась регулярными измерениями собственного внутреннего стандарта ГИ-1 (кварц) и лабораторного ИГЕМ РАН Polaris (кварц). Погрешность полученных значений величин $\delta^{18}\text{O}$ находилась на уровне (1s) $\pm 0.2\%$.

Изотопный состав кислорода в карбонатах измерен на том же приборе в виде CO_2 в режиме непрерывного потока гелия с применением конфигурации «газбенч». Карбонаты разлагались по классической методике в 100-% ортофосфорной кислоте при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2–4 ч. Для расчета $\delta^{18}\text{O}$ использовались международные стандарты кальцита NBS-18 и NBS-19. Воспроизводимость полученных значений находилась на уровне $\pm 0.2\%$.

Исследовано 25 образцов керна Кавоктинского месторождения из главных продуктивных залежей участка Прозрачный, в меньше мере, участка Медвежий, вмещающих толщ участка Медвежий, а также четыре штуфных образца бурого нефрита, гранита и амфиболита участка Медвежий. Выполнено 44 анализа изотопного состава нефрита контактовых пород: кальцит-тремолитового скарна по доломиту, эпидот-тремолитового скарна по амфиболиту, тесно связанных с телами нефрита эпидозита и кварц-полевошпатовой редкометальной породы; а также вмещающих пород района: гранита, гранодиорита, амфиболита, доломитового мрамора.

Изотопный состав кислорода нефрита разнообразной окраски попадает в узкий диапазон $\delta^{18}\text{O}$ от -21.50 до -15.80% . Единственное исключение: выветрелый нефрит со значением $+9.20\%$. Изотопный состав кислорода тремолитита составляет -11.30% . Изотопный состав кислорода кальцит-тремолитового скарна варьирует от -21.50 до $+8.90\%$, при этом 4 анализа соответствуют диапазону нефрита. Утяжеление состава вызвано наличием кальцита, который проанализирован в образцах скарна и показал значения от -4.00 до $+17.00\%$. Изотопный состав кислорода эпидот-тремолитового скарна варьирует от -20.70 до $+5.00\%$, при этом только три анализа отвечают диапазону нефрита. Пониженное, хотя и более высокое, чем в нефрите, отношение в метасоматическом эпидозите составляет 13.33 и -6.94% и редкометальной кварц-калиевополевошпатовой породе -7.60 и -7.38% . Такие низкие изотопные отношения кислорода отсутствуют во вмещающих породах района месторождения. Изотопный состав кислорода в граните и гранодиорите варьирует от -7.51 до -0.71% , амфиболите – от -8.38 до $+9.60\%$ и доломитовом мраморе – от $+20.80$ до $+24.10\%$.

На Нижне-Олломинском месторождении изотопный состав кислорода нефрита различного цвета, включая выветрелый, варьирует от -21.01 до -18.14% , кальцит-тремолитового скарна -19.66% и эпидот-тремолитового скарна -1.01% . На Воймаканском месторождении изотопный состав кислорода нефрита варьирует от -18.8 до -18.5% , кальцит-тремолитового скарна -17.4% , эпидот-тремолитового скарна – от -4.4 до $+2.6\%$ и доломита – $+26.1\%$.

Наиболее близки нашим данным показатели месторождения Чхунчхон в Южной Корее [Yui, Kwon, 2002]. Месторождение залегает в доломитах и амфиболитах, прорванных гранитами. Карбонаты доломита и нефрита имеют изотопный состав кислорода от -0.1 до $+18.2\%$ и от -0.4 до $+3.5\%$, соответственно. Эти данные согласуются с процессами декарбонизации, обусловленными инфильтрацией флюидов, образующих залежи нефрита в интервале температур $330\text{--}430\text{ }^\circ\text{C}$. Силикаты обеднены ^{18}O : изотопный состав кислорода тремолита меняется от -9.9 до -7.9% , диопсида – от -13.6 до -11.5% , гроссуляра – от -4.4 до $+11.5\%$, клинохлора – от -9.5 до -9.0% , талька – от -7.7 до -7.3% . Изотопный состав кислорода кварца и амфибола амфиболита варьирует от -4.7 до $+0.5$ и от -8.4 до -0.6% , соответственно. Отрицательные значения $\delta^{18}\text{O}$ связываются с метеорным происхождением флюида, а циркуляция флюида – с внедрением гранитов. Модельные расчеты показывают, что соотношение флюид/порода было высоким, изотопный состав кислорода нефрита амортизировался флюидом, X_{CO_2} флюида был очень низким [Yui, Kwon, 2002].

В случае Витимской провинции аномально изотопно-легкий кислород фиксируется в нефрите и, в меньшей мере, в связанных с ним метасоматических породах. Во вмещающих породах района он гораздо более тяжелый. Таким образом, источник флюида не связан с вмещающими породами. Прежде всего, на изотопный состав кислорода нефрита не влиял изотопный состав доломита со значениями 20.80–24.10 ‰, хотя нефрит образовывался фактически по доломиту. Аномально низкий изотопный состав кислорода нефрита также не связан и с гранитами, которые не являются источником флюида, не контактируют с нефритовыми телами Витимской провинции непосредственно в отличие от большинства зарубежных месторождений. Граниты обеспечивают региональный разогрев, при котором активизируются флюиды, обедненные изотопом ^{18}O . Для гранитов и гранодиоритов также характерны низкие отношения (от -7.51 до -0.71 ‰), аномальные для этих пород.

В связи с этим высказанное ранее [Бурцева и др., 2015] предположение, что нефритообразующий флюид имел метеорное происхождение, выглядит убедительно. Аномально легкий изотопный состав кислорода объясняется участием талых поверхностных вод [Высоцкий и др., 2014]. Резко отрицательные отношения также объясняются и другими механизмами: кинетическими эффектами [Дубинина и др., 2012] и термодиффузией [Акимова и др., 2017; Лохов и др., 2016].

В работе [Gao et al., 2020], используя ранее полученные данные по изотопному составу кислорода нефрита Витимской провинции [Бурцева и др., 2015], рассчитан изотопный состав кислорода во флюиде, равновесном при температуре 350 °C по уравнению для тремолита. Для нефрита Витимской провинции получен изотопный состав флюида, равный -19 ‰ $\delta^{18}\text{O}$. Если считать основным источником флюида метеорные воды, то они, имеющие по современным измерениям состав от -16 до -14 ‰ $\delta^{18}\text{O}$, явно не достигают значений гипотетического флюида.

Для выяснения причины аномально низкого изотопного состава кислорода был проведен эксперимент по разложению кальцита и доломита концентрированной соляной кислотой и последующим измерением изотопного состава воды, образовавшейся в результате реакции. Предполагалось, что изотопный состав воды в составе самой кислоты, который напрямую измерить невозможно, находится в пределах значений изотопного состава воды региона, в котором эта кислота производится: от -16 до -10 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW. В результате измерения изотопного состава кислорода воды после реакции как с кальцитом, так и доломитом, получены значения -28 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW. Эти низкие значения объяснены тем, что при реакции соляной кислоты с карбонатом выделяется CO_2 , в результате изотопного обмена с водой обогащающаяся более тяжелым изотопом кислорода и выносящаяся из раствора. На этом принципе работают установки по получению CO_2 с утяжеленным изотопным составом кислорода [Третьякова, 2012].

Таким образом, для апокарбонатного нефрита Витимской провинции характерен аномально легкий изотопный состав кислорода. Граниты не являются источником флюида, а обеспечивают региональный разогрев, активизирующий метеорные флюиды, аномально обедненные изотопом ^{18}O . Предполагается, что выделяющаяся при декарбонатизации доломита CO_2 выносила из флюидной системы изотопно-тяжелый кислород. С этим и связан аномально легкий изотопный состав нефритообразующего флюида, а, следовательно, и нефрита.

Авторы признательны за предоставленные материалы АО «Забайкальское горно-рудное предприятие», персонально А.П. Суздальниченко, С.А. Халтанову, Е.В. Раевской и Д.Б. Шаракшиновой. Анализы выполнены за счет гранта РФФИ № 22-27-20003 с использованием оборудования ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН (Улан-Удэ). Тезисы и доклад подготовлены в рамках темы НИР АААА-А21-121011390003-9.

Литература

- Акимова Е.Ю., Козлов Е.Н., Лохов К.И. Происхождение корундовых пород Беломорского подвижного пояса по данным геохимии изотопов благородных газов // Геохимия. 2017. № 11. С. 1015–1026.
- Бурцева М.В., Рупп Г.С., Посохов В.Ф., Мурзинцева А.Е. Нефриты Восточной Сибири: геохимические особенности и проблемы генезиса // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 3. С. 516–527.
- Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И. и др. Геохимия стабильных изотопов кислорода и водорода корундоносных пород и минералов Северной Карелии как индикатор необычных условий формирования // Геохимия. 2014. № 9. С. 843–853.
- Дубинина Е.О., Перчук А.Л., Корепанова О.С. Изотопнокислородные эффекты при дегидратации глаукофанового сланца: экспериментальные данные при РТ условиях зоны субдукции // Доклады Академии наук. 2012. Т. 444. № 5. С. 534–538.
- Лохов К.И., Прасолов Э.М., Акимова Е.Ю. и др. Изотопно и элементно фракционированные Не, Ne и Ar во флюидных включениях минералов метаморфических пород Северной Карелии с аномальным изотопно легким кислородом: фракционирование изотопов в эндогенном флюиде по механизму термодиффузии с каскадированием // Вестник СПбГУ. Сер. 7. 2016. № 1. С. 29–47.
- Третьякова С.Г. Разделение изотопов кислорода методом каталитического изотопного обмена в системе вода – углекислый газ. Дис. на соиск. степ. канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 131 с.
- Gao K., Fang T., Lu T. et al. Hydrogen and oxygen stable isotope ratios of dolomite-related nephrite: relevance for its geographic origin and geological significance // Gems & Gemology. 2020. Vol. 56. P. 266–280.
- Sharp Z.D. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1990. Vol. 54. P. 1353–1357.
- Yui T.F., Kwon S.T. Origin of a dolomite-related jade deposit at Chuncheon, Korea // Economic Geology. 2002. Vol. 97. No. 3. P. 593–601.
- Zhang C., Yang F., Yu X. et al. Spatial-temporal distribution, metallogenic mechanisms and genetic types of nephrite jade deposits in China // Frontiers in Earth Sciences. 2023. Vol. 11. Article 1047707.

И.С. Гончарук^{1,2}, Е.В. Кислов², В.В. Вантеев²

¹ – Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия
goncarukirina993@gmail.com

² – Геологический институт им. Н.Л. Дobreцова СО РАН, Улан-Удэ, Россия

Аподолмитовый нефрит Нижне-Олломинского месторождения, Средне-Витимская горная страна

I.S. Goncharuk^{1,2}, E.V. Kislov², V.V. Vanteev²

¹ – Buryat State University, Ulan-Ude, Russia

² – Dobretsov Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia

Nephrite after dolomite of the Niznyaya Ollomi deposit, Central Vitim Mountains

Abstract. Nephrite, marbles, granites, metapelites, and diorites of the Nizhnyaya Ollomi nephrite deposit in Central Vitim region are studied. 17 minerals of metasomatic before nephrite and nephrite paragenesis, hydrothermal, regressive paragenesis have been recognized in nephrite. A formation model of nephrite includes the initial formation of diopside after dolomite; its replacement by tremolite and calcite-tremolite aggregate, and then nephrite is replaced by chlorite or talc in association with calcite. The data obtained from the study of the isotopic composition of oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) revealed the source of the fluid and confirmed that nephrite is formed as a result of hydrothermal metasomatic transformation of dolomites.