

УДК 550.4

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ УНИКАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ С ЮШКИНИТОМ, $V_{1-x}S \cdot n[(Mg,Al)(OH)_2]$ В КВАРЦ-КАЛЬЦИТОВЫХ ЖИЛАХ, ПАЙ-ХОЙ: РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

© 2020 г. Н. В. Сокерина<sup>1,\*</sup>, Н. С. Ковальчук<sup>1</sup>, С. И. Исаенко<sup>1</sup>, М. Ю. Сокерин<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Асхабовым А.М. 24.11.2019 г.

Поступило 25.11.2019 г.

После доработки 20.03.2020 г.

Принято к публикации 23.03.2020 г.

Представлены результаты изучения флюидных включений в кварце из кварц-кальцитовых жил с уникальной юшкинитовой минерализацией. Впервые доказано, что их образование происходило в резко восстановительных условиях. Среда минералообразования была обогащена хлоридами кальция, магния и сероводородом. Температура минералообразования была близка 120–150°C.

*Ключевые слова:* юшкинит, флюидные включения, жильный кварц, сероводород, углеводороды

DOI: 10.31857/S2686739720060195

В 1984 г. на юго-западном крыле Пайхойского антиклинория в среднем течении реки Силоваяха был обнаружен новый минерал юшкинит  $V_{1-x}S \cdot n[(Mg,Al)(OH)_2]$  [1]. Повторное изучение типичного материала показало, что кристаллическая структура юшкинита построена из бруситовых слоев и дефектных сульфидных слоев  $V_{1-n}S_2$ , а его формула –  $[(Mg_{1-m}Al_{0v})_{\Sigma 1.0}(OH)_2][V_nS_2]$  [2]. Данный район остается единственным местом, где этот минерал был обнаружен. Поэтому интересно выяснить, как образовалась столь уникальная минерализация. Чтобы ответить на этот вопрос, были изучены флюидные включения в кварце из кварц-кальцитовых жил.

Юшкинит приурочен к кварц-кальцитовым гидротермально-метасоматическим жилам, залегающим субсогласно слоистости в известняках серпуховского яруса. В ассоциации с юшкинитом, кроме кварца и кальцита, в жилах встречаются: кадмиевый сфалерит, сульванит, флюорит, барит, азурит, малахит, ванадиевые охры и другие минералы [1].

Флюидные включения исследованы методами гомогенизации, криометрии с помощью термокамеры THMSG600 фирмы “Linkam” и спектро-

скопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) в пластинах, полированных с двух сторон. КР-изучение проводилось на высокоразрешающем рамановском спектрометре HR800 (“Horiba Jobin Yvon”) с использованием внешнего  $Ar^+$  лазера ( $\lambda = 514.5$  нм, мощность при регистрации спектров составляла 120 мВт). В процессе регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм, размер конфокального отверстия составлял 300 мкм, щели – 100 мкм. Время накопления сигнала – 10 с, количество измерений на одном участке спектрального диапазона – 10. Декомпозиция КР-спектров проводилась сверткой функций Гаусса и Лоренца в стандартной программе обработки спектров LabSpec 5.39. Исследование включений проведено в режимах замораживания и нагревания до температуры полной гомогенизации включений. Для этого термостат был установлен на предметный столик микроскопа VX41 рамановского спектрометра. Во время работы использовался длиннофокусный объектив  $\times 50$  крат.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Флюидные включения обнаружены в жильном кварце. Они считаются первичными, т.к. приурочены к зонам роста и встречаются группами или поодиночке. По фазовому составу при комнатной температуре они являются трехфазовыми (рис. 1): в их составе присутствует жидкая (L), газовая (G)

<sup>1</sup> Институт геологии им. Н.П. Юшкина Федерального Исследовательского Центра Коми Научного Центра Уральского Отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

\*E-mail: sokerina@geo.komisc.ru

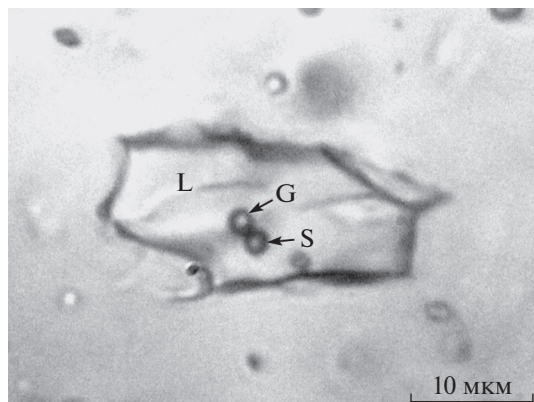


Рис. 1. Типичное первичное включение, содержащее: жидкую (L), газовую (G) и твердую (S) фазы.

и твердая (S) фазы. Фазы G и S во всех включениях расположены рядом как на рис. 1, объем каждой из них менее 5 об. %. Они очень подвижны и имеют сферическую форму.

Температура эвтектики водно-солевого раствора (фаза L) изменялась от  $-42$  до  $-48^{\circ}\text{C}$  (табл. 1) Это может свидетельствовать о присутствии в захваченном флюиде растворенных хлоридов магния с примесью хлоридов кальция [3]. Температура плавления льда обычно равна  $-10 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ , газогидраты плавилась при  $23.5\text{--}24^{\circ}\text{C}$ . По температуре плавления газогидрата определена плотность сероводорода, которая равна  $0.03 \text{ г/см}^3$  [4]. Флюидные включения частично гомогенизировались (G растворялась в L) при температурах  $30\text{--}47^{\circ}\text{C}$ , а полностью (S растворялась в L) – в интервале  $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$ . После  $200^{\circ}\text{C}$  начиналась активная декрипитация включений.

Повсеместное распространение трехфазовых включений, их сходство по объемным соотношениям всех фаз позволяет предположить, что ими захвачен гомогенный однофазный жидкий флюид. В этом случае, температуры гомогенизации флюидных включений ниже истинных температур отложения минералов, т.е. дают минимальные значения температур их кристаллизации. Следовательно, температура минералообразования была выше  $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$ .

С помощью КР-спектроскопии было обнаружено большое количество растворенного во флю-

иде сероводорода (рис. 2а). При нагревании до температуры гомогенизации наблюдалось смещение в КР-спектре линии сероводорода, растворенного в водной фазе в сторону уменьшения относительного волнового числа (рис. 2б). Иногда при комнатной температуре также фиксировалось смещение линий в сторону уменьшения рамановского сдвига. Таким образом, установлено, что в жидкой фазе присутствует большое количество сероводорода, раствор которого является сероводородной кислотой. Несмотря на то, что эта кислота слабая, она, несомненно, могла играть большую роль в образовании многих минералов, в том числе сульфидных слоев в юшкините. В некоторых включениях на КР-спектрах наблюдались небольшие пики углеводородов (рис. 2в). Иногда отмечалась сильная люминесценция, что косвенно свидетельствует о присутствии органических соединений. В единичных включениях наблюдались заметные пики  $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$ , которые мы не смогли идентифицировать.

КР-спектроскопическое изучение газовой фазы (G) было осложнено ее подвижностью в объеме включения и поэтому проводилось в термокриостолке в режиме охлаждения до  $-60^{\circ}\text{C}$ . При этом сначала наблюдалось увеличение газового пузырька, потом происходило активное образование газогидратов. Установлено, что в составе газовой фазы также присутствует сероводород (рис. 2г). В некоторых случаях отмечены незначительные пики углеводородов, источником которых могли стать вмещающие породы, обогащенные органическим веществом. По данным [5], содержание  $C_{\text{орг}}$  во вмещающих породах достигает 10.46%. При таком содержании органического углерода можно было ожидать значительного количества углеводородов. Однако они присутствуют в очень небольших количествах (рис. 2в) и не во всех включениях, что, вероятно, связано с преобразованием большей части органического вещества во вмещающих породах до состояния антрацита и несовершенного графита в процессе метаморфизма [5]. Сероводород мог образоваться при разложении серосодержащего органического вещества, а с учетом того, что его концентрация весьма значительная “... нельзя исключить и более сильной гипотезы: сероводородном заражении нижневизейского морского бассейна” [5].

Таблица 1. Результаты термометрических исследований флюидных включений

Тип включений	$T_{\text{эвт.}}$	$T_{\text{пл.}}$ газогидрата	$T_{\text{частичной}}$ гомогенизации	$T_{\text{полной}}$ гомогенизации	$\rho_{\text{H}_2\text{S}}, \text{ г/см}^3$	$P$ при температуре плавления газогидрата, бар
	°C					
Первичные	$-42\text{...}-48$	$23.5\text{--}24.0$	$30\text{--}47$	$120\text{--}150$	0.03	20*

Примечание: \* – в составе включений возможно присутствует хлорид кальция, который является ингибиторами процесса образования газогидратов, и тогда реальное давление может быть выше заявленного.

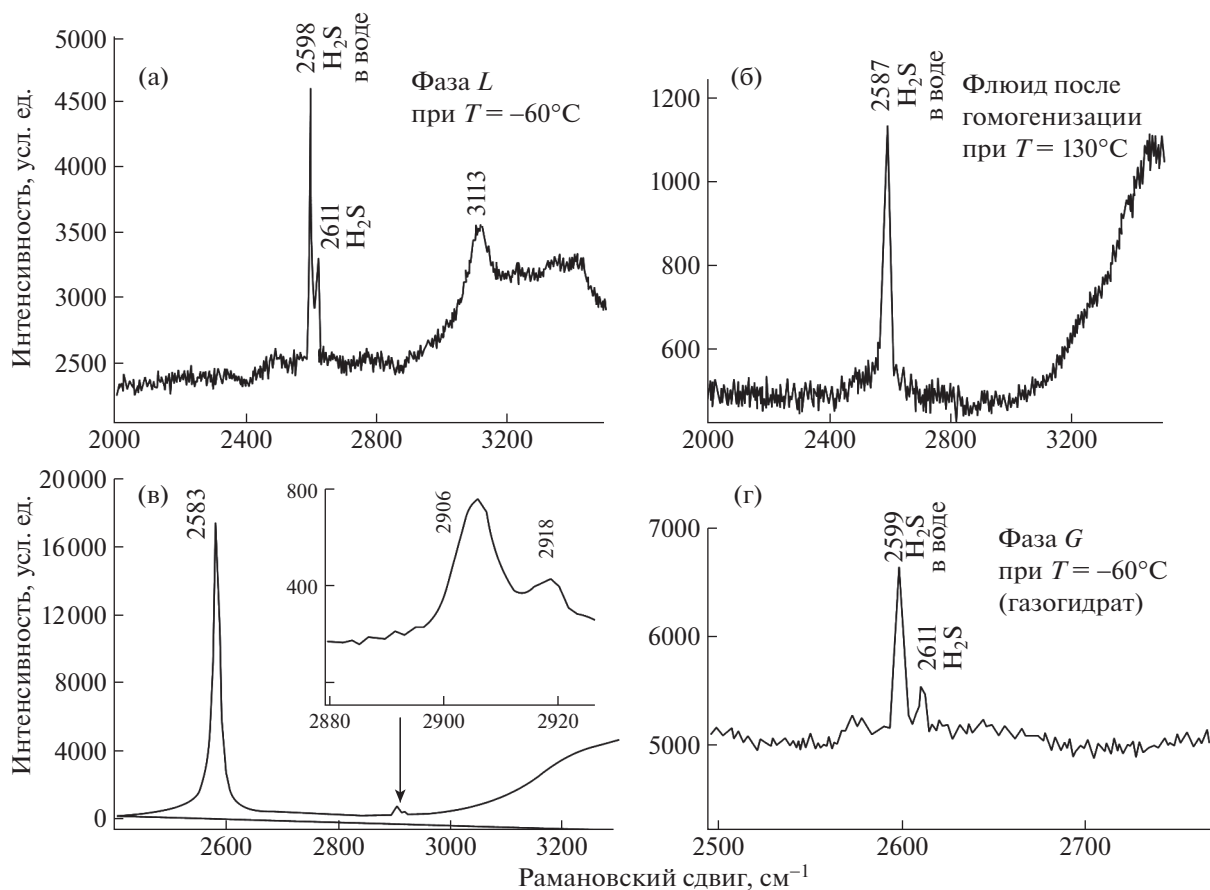


Рис. 2. КР-спектры жидкой и газовой (L и G) фаз включений при разных температурах.

С этой идеей хорошо согласуются накопление во вмещающих сланцах многих элементов, необходимых для образования юшкинита и сопутствующих ему минералов ([5] и др.).

Исследование твердой фазы (S), как и в предыдущем случае, осложнялось ее подвижностью. При замораживании образовывались газогидраты, которые практически полностью закрывали эту фазу, и мы не могли получить достоверный спектр. Кроме того, присутствие самого термокриостатика также ослабляло сигнал, поэтому мы отказались от его использования. Вместо этого, перед съемкой пластинки на несколько часов были помещены в морозильную камеру (температура около  $-8^{\circ}\text{C}$ ) и потом исследованы в ускоренном режиме (время накопления сигнала – 1 с). Для наблюдения использовался короткофокусный объектив  $\times 100$ . При таком охлаждении эта фаза стала значительно менее подвижной, и не произошло образование видимых кристаллов газогидрата, которые ранее мешали. В результате были получены спектры, на которых можно уверенно диагностировать серу (рис. 3). Как уже было отмечено выше, она всегда имеет сферическую форму. Вероятно, в составе включений находится глобулярная модификация серы,

которую обычно связывают с присутствием серобактерий, но иногда она может образоваться хемогенным путем [6]. В литературе есть сведения о присутствии живых бактерий в составе включений в жильном кварце ([7] и др.), которые описаны как удлинённые (до 3.5 мкм) движущиеся фазы; причем их активность менялась при нагревании и замораживании. В нашем случае ничего подобного не наблюдается, поэтому вероятнее всего, глобулярная сера в составе изученных включений образуется хемогенным путем. В то же время, размеры бактерий могут быть значительно меньшими, чем в [7], поэтому полностью исключить вероятность присутствия бактерий мы не можем. Тот факт, что фазы S и G всегда расположены рядом и очень подвижны, можно объяснить гидрофобностью серы и ее флотационными особенностями.

В последнее время в литературе появляется все больше сведений о присутствии сероводорода в составе флюидных включений ([8] и др.). Чаще он диагностируется во флюидных включениях минералов, связанных с месторождениями углеводородов ([9] и др.), есть единичные сведения о включениях с сероводородом высокой плотности [4]. Тем не менее, этот газ в жильных минералах

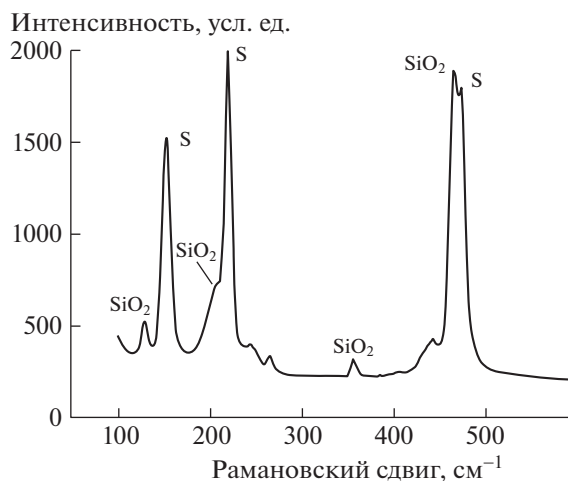


Рис. 3. КР-спектр твердой фазы, SiO<sub>2</sub> — матрица.

встречается редко и, как правило, в резко подчиненных количествах. Необычность изученных включений заключается в том, что их газовая фаза практически полностью состоит из сероводорода. Присутствие в минералообразующем флюиде большого количества этого газа при полном отсутствии других, несомненно, способствовало формированию уникальной юшкинитовой минерализации.

### ВЫВОДЫ

Формирование юшкинитовой минерализации произошло при температурах близких к 120–150°C в резко восстановительных условиях, о чем свидетельствует большое количество сероводорода в составе жидкой и газовой фаз включений.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность рецензенту за ценные замечания и предложения.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме НИР госзадания (ГР № АААА–А17–117121270036–7) ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Аналитические исследования выполнены в ЦКП “Геонаука”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макеев А.Б., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Горшков А.И., Трубкин Н.В.* Юшкинит,  $V_{1-x}S \cdot n[(Mg, Al)(OH)_2]$  — новый гибридный минерал // *Минералогический журнал*. 1984. Т. 6. № 3. С. 91–97.
2. *Соболева С.В., Евстигнеева Т.Е., Боева Н.М., Бортников Н.С.* // Кристаллическая структура юшкинита,  $[(Mg_{0.60}Al_{0.30}V_{0.10})_{\Sigma 1.0}(OH)_2][V_{0.875}S_2]$ : пример соразмерного сочетания бруситовых и сульфидных слоев // *ДАН. Науки о Земле*. 2020. Т. 491. № 2. С. 27–30. <https://doi.org/10.31857/S2686739720050126>
3. *Борисенко А. С.* Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // *Геология и геофизика*. 1977. № 8. С. 16–27.
4. *Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф., Соколова Н.Т.* Исследование флюидных включений с сероводородом высокой плотности // *Геохимия*. 1990. № 7. С. 948–953. DOI: WOS:A1990DU77900004.
5. *Юдович Я.Э., Беляев А.А., Кетрис М.П.* Геохимия и рудогенез черных сланцев Пай-Хоя. СПб.: Наука, 1998. 366 с.
6. *Старцев А.Н., Круглякова О.В., Чесалов Ю.А., Серкова А.Н., Супрун Е.А., Саланов А.Н., Зайковский В.И.* Водные растворы серы, полученной при низкотемпературном каталитическом разложении сероводорода // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89. № 1. С. 1–5.
7. *Наумов В.Б., Прокофьев В.Ю., Вапник Е.А.* Исследования микроорганизмов во флюидном включении в природном кварце // *Геохимия*. 2013. № 5. С. 467–470. <https://doi.org/10.7868/S0016752513050051>
8. *Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф.* Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследования флюидных включений. V. Месторождения сурьмы, мышьяка и ртути // *Геохимия*. 2018. № 9. С. 869–882. <https://doi.org/10.1134/S001675251809008X>
9. *Сокерина Н.В., Зыкин Н.Н., Шанина С.Н., Вальяева О.В., Исаенко С.И., Сокерин М.Ю.* Условия образования вмещающих пород и жильных образований продуктивных отложений Астраханского газоконденсатного месторождения // *ДАН*. 2019. Т. 484. № 1. С. 83–86. <https://doi.org/10.31857/S0869-5652484183-86>
10. *Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф., Соколова Н.Т.* Исследование флюидных включений с сероводородом высокой плотности // *Геохимия*. 1990. № 7. С. 948–953. <https://doi.org/WOS:A1990DU77900004>.

**UNIQUE MINERALIZATION GENESIS CONDITIONS WITH YUSHKINIT,  
 $V_{1-x}S \cdot n[(Mg,Al)(OH)_2]$  IN QUARTZ-CALCITE VEINS, PAY-HOY:  
RESULTS OF THE FLUID INCLUSIONS STUDYING**

**N. V. Sokerina<sup>a,#</sup>, N. S. Kovalchuk<sup>a</sup>, S. I. Isaenko<sup>a</sup>, and M. Yu. Sokerin<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup> N. P. Yuskin Institute of Geology, Federal Research Center, Komi Scientific Center, Urals Branch,  
Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation*

*<sup>#</sup>E-mail: sokerina@geo.komisc.ru*

Presented by Academician of the RAS Askhabov A.M November 24, 2019

The results of studying of fluid inclusions in quartz from quartz-calcite veins with unique yushkinite mineralization are presented. For the first time, it was established that their formation occurred under sharply reducing conditions. The mineral formation medium was enriched in magnesium and calcium chlorides and hydrogen sulfide. The temperature of mineral formation was close to 120–150°C.

*Keywords:* yushkinite, fluid inclusions, vein quartz, hydrogen sulfide, hydrocarbons