

УДК 552.3:550.42:546.22(470.21)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В СУЛЬФИДАХ И СУЛЬФАТАХ ИЗ ПОРОД КАРБОНАТИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЕВОНСКОЙ КОЛЬСКОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ПРОВИНЦИИ

© 2024 г. Е. Н. Козлов^{a,*}, Е. Н. Фомина^a, В. Н. Реутский^b, М. Ю. Сидоров^a

^aГеологический институт Кольского научного центра (ГИ КНЦ) РАН
Россия, 184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 14

^bИнститут геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения (ИГМ СО) РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-кт академ. Коптюга, 3

*e-mail: kozlov_e.n@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2024 г.

После доработки 29.02.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2024 г.

Выполнено изучение изотопных характеристик серы барита из карбонатитов массива Салланлатва и сульфидов, преимущественно пирита и пирротина, из карбонатитов, фоскоритов и продуктов их контактового взаимодействия с вмещающими силикатными породами большинства карбонатитосодержащих комплексов девонской Кольской щелочной провинции (КЩП). Для некоторых комплексов (Озёрная Варака, Контозеро) такое исследование проведено впервые. Установлено, что для сульфидов из одного комплекса вариации $\delta^{34}\text{S}$ в большинстве случаев не превышают 4 ‰, однако если рассматривать всю Кольскую щелочную провинцию в целом, то диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ достигает 20 ‰. Это может быть объяснено спецификой эволюции карбонатитов и ассоциирующих с ними пород. Показано, что величина $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах снижается от (1) карбонатитовых вулканитов Контозерского комплекса ($\delta^{34}\text{S}_{\text{ср.}} = -1.3$ ‰) через (2) карбонатиты и фоскориты Ковдора, Озёрной Вараки, Сокли и Салмагоры в сторону (3) пород Себлявры, Вуориярви и, наконец, карбонатитов Салланлатвы ($\delta^{34}\text{S}_{\text{ср.}} = -14.7$ ‰), в которых сульфиды отличаются от сульфидов прочих карбонатитов КЩП своими исключительно низкими значениями $\delta^{34}\text{S}$. Карбонатитовые вулканиты Контозера практически лишены какой-либо редкоземельной минерализации; для второй группы комплексов характерны карбонатиты, в которых минералы РЗЭ встречаются в аксессуарных количествах; в третьей группе комплексов широко распространены поздние разновидности карбонатитов, для многих из которых карбонаты РЗЭ являются породообразующими. Таким образом прослежена тенденция: чем обильней РЗЭ минерализация представлена в карбонатитах комплекса, тем ниже значение $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов карбонатитов и ассоциирующих с ними пород данного комплекса. При изучении карбонатитов Салланлатвы впервые для КЩП проведено исследование изотопного состава серы ассоциирующих пар барит-пирит. Показано, что изотопные характеристики серы соответствуют завершающему низкотемпературному (250–350 °С) этапу эволюции карбонатитового вещества в окисленных условиях, отвечающему параметрам кристаллизации барита. Учитывая то, что изученные образцы карбонатитов Салланлатвы являются эксплозивными брекчиями, окисленный состав флюидов может свидетельствовать об их фреатомагматической природе, т.е. формировании за счет взаимодействия внедрявшегося горячего вещества (расплава/флюида) с метеорными водами.

Ключевые слова: карбонатиты, сульфиды, сульфаты, изотопы серы, Кольская щелочная провинция

DOI: 10.31857/S0016752524060014, **EDN:** JBNWCS

ВВЕДЕНИЕ

Богатые разнообразными металлами флюиды, циркулирующие в магмато-гидротермальных системах, способствуют образованию широкого спектра экономически значимых рудных месторождений. Расшифровка происхождения и эволюции этих флюидов имеет решающее значение для понимания того, как формируются металлические ресурсы Земли. Одним из широко используемых современных инструментов для отслеживания этих процессов является анализ отношений стабильных

изотопов лёгких элементов, включая серу, форма и концентрация которой во флюиде во многом определяет вещественные характеристики самых разных геологических объектов. Это в полной мере справедливо и для щелочно-карбонатитовых систем, в которых с воздействием флюидов, богатых серой, связывают формирование, например, месторождений редкоземельных элементов (Cangelosi et al., 2019; Smith et al., 2018; Zhang et al., 2021; Zheng et al., 2021; Xie et al., 2015). Сера, в зависимости от степени окисления (от S^{2-} до S^{6+}), может существовать в различных состояниях (растворы,

расплавы, минералы, жидкости и газы) и участвовать во многих химических реакциях. В результате сера часто показывает большое изотопное фракционирование между сосуществующими серосодержащими минералами, что обеспечивает высокую информативность при изотопно-геохимических исследованиях (Kokh et al., 2020; Schauble, 2006; Seal, 2004). Как продемонстрировано в работе (Hutchison et al., 2020), щелочные магматические системы хорошо подходят для применения изотопного состава серы в качестве индикатора окислительно-восстановительных процессов, которые определяют минералогию руд и могут быть полезны для поиска и разведки. Кроме того, изотопный состав серы применим для мониторинга процессов эволюции магмы (например, фракционной кристаллизации) и дегазации магматических SO_2 и H_2S , оценки температуры, летучести кислорода, определения природы (магматической или гидротермальной) серосодержащих флюидов и исследования процессов метасоматического воздействия, оказываемого отделяющимися от карбонатитовых расплавов флюидами (Никифоров и др., 2006; Drüppel et al., 2006; Gomide et al., 2013; Yongfei, 1990). Изучение изотопных характеристик сосуществующих серосодержащих минералов дало ценнейшую петрологическую информацию о становлении некоторых карбонатитовых комплексов, например, Маунтин-Пасс, США (Mountain Pass; Mitchell, Krouse, 1975), бразильских комплексов Салитри, Тапира и Каталан (Salitre, Tapira, Catalão соответственно; Gomide et al., 2013), комплексов редкоземельного пояса Мянньин-Дэчан в Китае — Маонюпин, Мулочжай, Далуцао и Личжуан (Maoniuping, Muluozhai, Dalucao, Lizhuang соответственно; Zhang et al., 2021a), а также уникального месторождения РЗЭ Баян-Обо в Китае (Bayan Obo; Liu et al., 2018). Однако подобные исследования всё ещё немногочисленны.

Девонская Кольская щелочная провинция (КЩП) является одной из наиболее изученных щелочных провинций мира (Arzamastsev et al., 2001; Downes et al., 2005). Она привлекает внимание исследователей не только двумя крупнейшими агпаитовыми нефелин-сиенитовыми массивами Хибин и Ловозера, но и целым рядом щелочно-ультраосновных комплексов, многие из которых содержат карбонатиты. В фокусе предшествующих изотопных исследований карбонатитов КЩП в первую очередь оказались радиогенные (Sm-Nd, Rb-Sr, U-Pb) системы (Bell, Rukhlov, 2004; Downes et al., 2005; Dunworth, Bell, 2001; Kramm, 1993; Kramm et al., 1993; Lee et al., 2006; Verhulst et al., 2000; Wu et al., 2013; Zaitsev, Bell, 1995; Zaitsev et al., 2002). Был изучен изотопный состав благородных газов (Kozlov et al., 2021; Tolstikhin et al., 2002). Из легких элементов основное внимание уделено изотопным характеристикам углерода и кислорода (Дубинина и др., 2023; Demény et al., 2004; Fomina, Kozlov,

2021). Систематического изучения изотопного состава серы для КЩП до сих пор, к сожалению, не проведено. Отметим, что к настоящему моменту определены значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов из карбонатитов многих комплексов (Покровский, 2000; Bell et al., 2015; Mäkelä, Vartiainen, 1978). Настоящим исследованием мы расширяем информацию об изотопном составе серы сульфидных минералов карбонатитов, а также впервые представляем результаты определения $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов. Задействованная при выполнении исследования коллекция каменного материала включает образцы семи комплексов и тем самым охватывает большинство комплексов девонской Кольской щелочной провинции, содержащих карбонатиты (Vulakh et al., 2004). Для двух комплексов (Озёрная Варака и Контозеро) изотопные характеристики серы сульфидов из карбонатитов получены впервые. Для карбонатитов Салланлатвы впервые определен изотопный состав серы сульфата (барита). Сопоставление полученных изотопных характеристик серы ассоциирующих баритов и пиритов позволило оценить температуру кристаллизации этих минералов, сделать выводы об окислительно-восстановительных условиях среды минералообразования и выдвинуть предположение о механизме формирования пород, содержащих данные минералы.

МАТЕРИАЛЫ

Для исследования была использована коллекция кернового материала, включающая породы щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексов Себляяр (5 образцов), Озёрная Варака (2 образца), Салмагора (3 образца), Салланлатва (7 образцов), Контозерского вулcano-плутонического комплекса (11 образцов) и Хибинского агпаитового нефелин-сиенитового массива (5 образцов), а также коллекция штучковых образцов пород щелочно-ультраосновного массива Ковдор (5 образцов) из фондов Музея геологии и минералогии имени И.В. Белькова при ГИ КНЦ РАН (рис. 1).

В рамках настоящего исследования были изучены как карбонатиты, так и ассоциирующие с ними фоскориты, а также породы, возникшие при контактовом взаимодействии карбонатитовых расплавов и более ранних силикатных пород. Здесь и далее под фоскоритами мы, вслед за Г.М. Якли с соавторами (Yaxley et al., 2022), подразумеваем породы, содержащие в различной пропорции апатит, магнетит и силикаты с преобладанием магния (в основном оливин, но также клинопироксен и флогопит) \pm кальцит и/или доломит, и тесно связанные с карбонатитами. В большинстве изученных образцов сульфидная минерализация представлена пиритом (*Pu*; рис. 2а), реже — пиротином (*Po*; рис. 2б), в единичных случаях — галенитом (*Gln*) и халькопиритом (*Ccp*). Комплекс Себляяр был охарактеризован тремя образцами

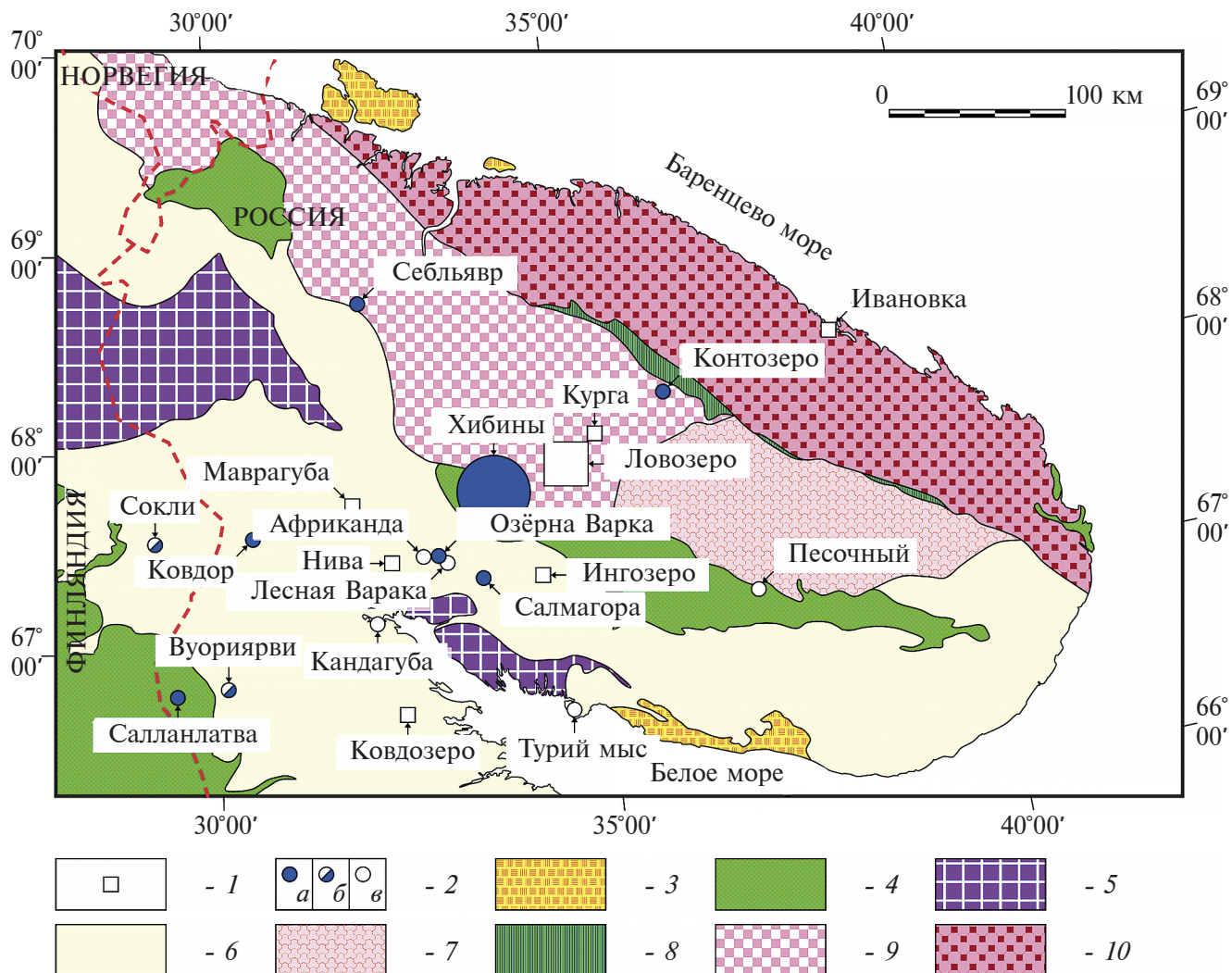


Рис. 1. Положение щелочных интрузий Кольской щелочной провинции на схематической геологической карте Кольского региона. Условные обозначения: 1 — комплексы КЩП без карбонатов (D); 2 — комплексы КЩП с карбонатами (a — изученные в настоящем исследовании, b — есть опубликованные данные по $\delta^{34}\text{S}$, v — нет данных по $\delta^{34}\text{S}$) (D); 3 — осадочные породы (PR₂); 4 — метаморфизованные вулканогенно-осадочные породы (PR₁); 5 — метаморфические породы Лапландского гранулитового пояса (AR₂-PR₁?); 6 — область преимущественного распространения амфиболитов и гнейсов блоков Беломорского, Инари и др. (AR₂-PR₁?); 7 — глиноземистые сланцы, гнейсы и щелочные граниты Кейвского блока (AR₂); 8 — зеленые сланцы, амфиболиты и гнейсы зоны Колмозеро-Воронья (AR₂); 9 — гнейсы и граниты Кольско-Норвежского блока (AR₂); 10 — гранито-гнейсы Мурманского блока (AR₂).

фоскоритов (*Py* и *Po*), одним образцом кальцитового карбонатита (*Py*) и одним образцом приконтактной силикатно-карбонатной породы (*Gln*). Озёрная Варакка в настоящем исследовании представлена одним образцом среднезернистого кальцитового карбонатита (*Po*) и образцом фоскорита (*Py*), Салмагорский массив — образцом мелкозернистого кальцитового карбонатита (*Py*) и двумя образцами фоскоритов (*Po*). Из пород Контозерского вулканоплутонического комплекса были изучены, главным образом, образцы кальцитовых карбонатитов (преимущественно туфов и лав) с пиритом, а также один образец фоскоритов (*Py*) и два — силикатно-карбонатных пород (*Po*). Так как изотопный состав сульфидов карбонатитов Салланлатвы

был представлен ранее в работе (Bell et al., 2015), в рамках настоящего исследования были изучены сульфиды лишь одного типичного образца сидеритового карбонатита данного массива. Основной фокус был перенесен с рядовых карбонатитов Салланлатвы на породы, которые предшественники именовали «эксплозивными брекчиями Салланлатвы» (Афанасьев, 2011). Необходимо уточнить, что по своим минералогическим и геохимическим характеристикам эти породы являются карбонатитами *sensu stricto*. В исследованных карбонатитах Салланлатвы помимо сульфидов (*Py*) был изучен ассоциирующий с ними барит (рис. 2в). Сульфиды из карбонатитов массива Хибиньы также ранее изучались (Покровский, 2000; Bell et al., 2015).

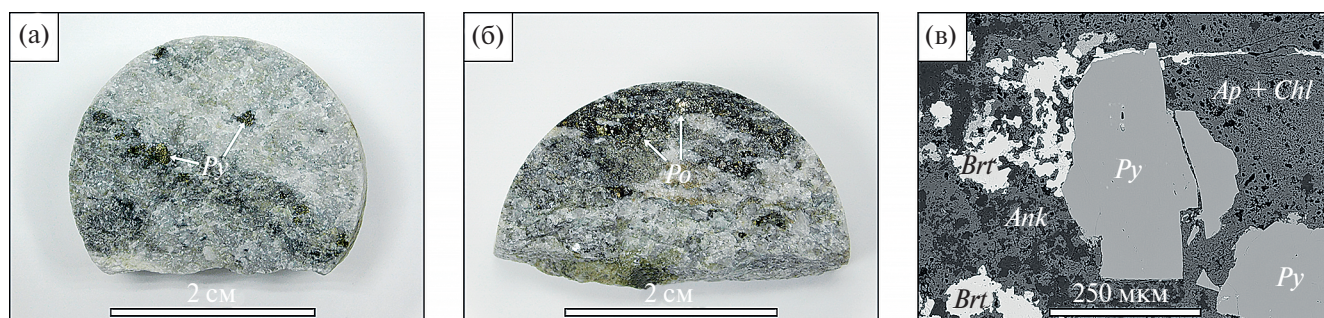


Рис. 2. (а) Пирит в кальцитовом карбонатите массива Контозеро. (б) Пирит в кальцитовом карбонатите массива Себлявр. (в) Барит в ассоциации с пиритом из анкеритового карбонатита (эксплозивной брекчи) массива Салланлатва, изображение в обратно рассеянных электронах. Аббревиатуры: *Ap* — апатит, *Brt* — барит, *Chl* — хлорит, *Po* — пиритин, *Py* — пирит.

В опубликованных работах внимание было уделено галениту из поздних разновидностей — анкеритовых карбонатитов с РЗЭ минерализацией (Bell et al., 2015), а также изучению изотопного состава серы в смеси сульфидов из разнообразных карбонатитов, отобранных с различной глубины (Покровский, 2000). В настоящем исследовании акцент сделан на наиболее ранних мелкозернистых кальцитовых карбонатитах Хибин без РЗЭ минералов, причем сосуществующие в них пирит и пирротин анализировались отдельно. Коллекция проб пород комплекса Ковдор включила два образца кальцитовых карбонатитов (*Py* и *Po*), два образца фоскоритов (*Po* и *Scp*) и один образец карбонатно-силикатной приконтактной породы (*Py*).

МЕТОДЫ

Для исследования серосодержащие минералы были отобраны механическим путем с контролем чистоты отбора под бинокляром. При работе с образцами карбонатитов Контозера и Салланлатвы отбор осуществлялся из предварительно раздробленных проб. Анализ изотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}$) проведён в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на базе Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск). Пробоподготовка осуществлялась по методике, предложенной в работе (Han et al., 2002). Образец сульфида/сульфата (от 1.5 до 3 мг) смешивали с пентаксидом ванадия (V) и толчёным кварцем в пропорции 1:10:10 и помещали в реактор из плавленного кварца. Реактор откачивали до давления 10^{-4} Па и проводили дегазацию пробы при температуре 450°C в течение 30 минут. Затем пробу вакуумировали и выдерживали при температуре 850°C в течение 30 минут. В результате происходило полное окисление серы образца до SO_2 . Определение отношений стабильных изотопов серы проводили с использованием газового изотопного масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo Finnigan, Германия) в режиме двойного напуска. Процедуру подготовки проб и масс-спектрометрических

измерений контролировали набором образцов стандартного изотопного состава: IAEA-S-1 (сульфид серебра, $\delta^{34}\text{S} = -0.3\text{‰}$), IAEA-S-2 (сульфид серебра, $\delta^{34}\text{S} = +22.7\text{‰}$), IAEA-S-3 (сульфид серебра, $\delta^{34}\text{S} = -32.3\text{‰}$) и NBS-127 (барит, $\delta^{34}\text{S} = +20.3\text{‰}$), а также лабораторных стандартов. Воспроизводимость значений $\delta^{34}\text{S}$ была не хуже 0.2‰ (2σ). Величины $\delta^{34}\text{S}$ приведены относительно стандарта VCDT.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализа изотопного состава серы серосодержащих минералов из карбонатитов массивов КЩП представлены в табл. 1. Если рассматривать всю провинцию в целом, то сульфиды в карбонатитовых комплексах демонстрируют весьма широкий диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ от -18.1‰ (Салланлатва) до $+1.5\text{‰}$ (Контозеро). Однако в пределах каждого частного комплекса вариации $\delta^{34}\text{S}$ для большинства проанализированных объектов не превышают 4‰ (рис. 3).

Самые изотопно легкие сульфиды фиксируются в карбонатитах массива Салланлатва ($\delta^{34}\text{S}$ от -18‰ до -13‰). Стоит отметить, что полученные нами значения $\delta^{34}\text{S}$, хотя и со значимым перекрытием, оказались несколько ниже, чем было определено ранее (Bell et al., 2015). Напомним, что исследованные нами образцы являются не рядовыми карбонатитами Салланлатвы, а специфическими «эксплозивными брекчиями» (Афанасьев, 2011), по своим минералогическим и геохимическим характеристикам являющимися карбонатитами *sensu stricto*. Однако даже с учетом данного нюанса любые из изученных сульфидов карбонатитов Салланлатвы заметно отличаются от сульфидов из карбонатитов других комплексов КЩП, в которых $\delta^{34}\text{S}$ ограничены диапазоном от -8‰ до $+2\text{‰}$. Сульфиды имеют тенденцию к накоплению тяжелого изотопа серы в ряду Вуориярви — Себлявр — Ковдор — Салмагора и Озёрная Варака — Соколи — Контозеро (рис. 3). Отдельного рассмотрения требуют сульфиды карбонатитов Хибин. Для изученных нами образцов значения $\delta^{34}\text{S}$ легли в узкий

Таблица 1. Изотопные характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$) изученных сульфидов из карбонатитов различных массивов девонской Кольской щелочной провинции и барита из карбонатитов массива Салланлатва

№ п.п.	Шифр анализа	Массив	Порода	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
1	SBL_334/126.6	Себлявр	Фоскорит	Пирит	-3.8
2	SBL_334/142.8	«»	Карбонатит	Пирит	-2.6
3	SBL_334/500.3	«»	Фоскорит	Пирит	-5.3
4	SBL_334/614.0	«»	Фоскорит	Пирротин	-2.1
5	SBL_334/699.1	«»	Контактовая порода	Галенит	-8.4
6	OZV_2045/072.5	Озёрная Варака	Фоскорит	Пирит	-5.7
7	OZV_2052/097.7	«»	Карбонатит	Пирротин	-1.6
8	SGR_2015/320.0	Салмагора	Карбонатит	Пирит	-4.2
9	SGR_2017/284.0	«»	Фоскорит	Пирротин	-1.6
10	SGR_2017/291.8	«»	Фоскорит	Пирротин	-2.4
11	SAL_50/172.9	Салланлатва	Карбонатит	Пирит	-18.1
12	«»	«»	«»	Барит	+5.6
13	SAL_50/179.0	«»	Брекчия	Пирит	-14.1
14	«»	«»	«»	Барит	+6.5
15	SAL_50/184.0	«»	Брекчия	Пирит	-13.6
16	«»	«»	«»	Барит	+7.0
17	SAL_50/186.0	«»	Брекчия	Пирит	-13.6
18	«»	«»	«»	Барит	+6.0
19	SAL_50/187.6	«»	Брекчия	Пирит	-14.3
20	«»	«»	«»	Барит	+6.9
21	SAL_50/189.1	«»	Брекчия	Пирит	-16.2
22	«»	«»	«»	Барит	+7.3
23	SAL_50/229.5	«»	Брекчия	Пирит	-13.3
24	«»	«»	«»	Барит	+5.1
25	GIM3680	Ковдор	Фоскорит	Пирротин	-3.8
26	GIM4199	«»	Карбонатит	Пирротин	-4.5
27	GIM5751	«»	Карбонатит	Пирит	-8.0
28	GIM5792/1	«»	Контактовая порода	Пирит	-7.3
29	GIM7793/2	«»	Фоскорит	Халькопирит	-3.7
30	KNT_7/050.1	Контозеро	Карбонатит	Пирит	-0.3
31	KNT_7/054.0	«»	Карбонатит	Пирит	-1.6
32	KNT_7/059.3	«»	Карбонатит	Пирит	-1.1
33	KNT_7/080.7	«»	Карбонатит	Пирит	-2.0
34	KNT_7/102.8	«»	Фоскорит	Пирит	-3.0
35	KNT_7/108.5	«»	Карбонатит	Пирит	-1.8
36	KNT_7/109.4	«»	Карбонатит	Пирит	-1.5
37	KNT_7/166.6	«»	Контактовая порода	Пирротин	-2.1
38	KNT_7/167.3	«»	Контактовая порода	Пирротин	-2.3
39	KNT_6/671.8	«»	Карбонатит	Пирит	-0.3
40	KNT_6/763.4	«»	Карбонатит	Пирит	+1.5
41	KHI_602/260.0	Хибины	Карбонатит	Пирротин	+0.7
42	«»	«»	Карбонатит	Пирит	+0.8
43	KHI_602/302.0	«»	Карбонатит	Пирротин	+0.7
44	KHI_602/326.0	«»	Карбонатит	Пирротин	-0.5
45	KHI_602/402.3	«»	Карбонатит	Пирротин	0.0
46	«»	«»	Карбонатит	Пирит	+0.2
47	KHI_602/586.0	«»	Карбонатит	Пирротин	-0.5
48	«»	«»	Карбонатит	Пирит	-0.6

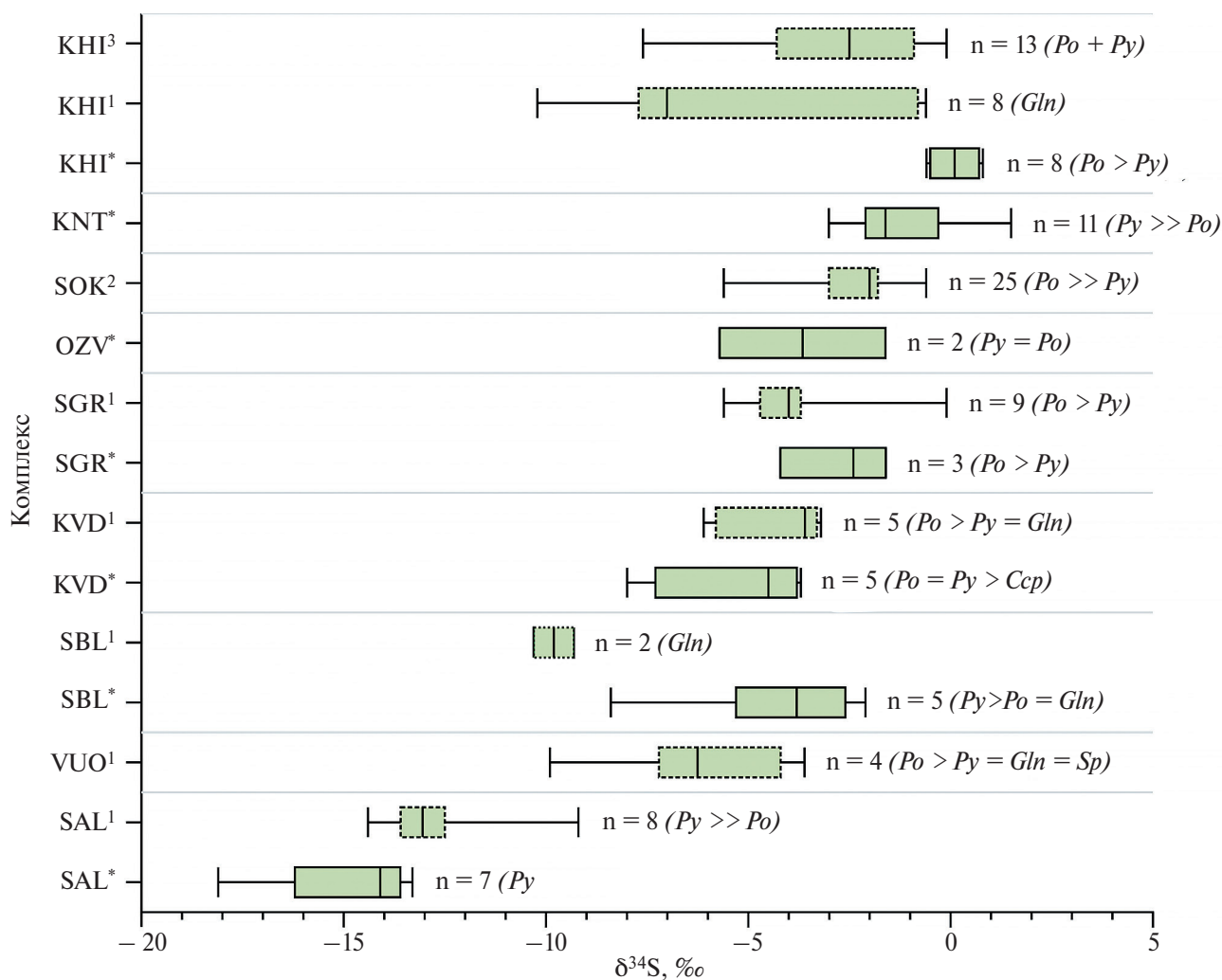


Рис. 3. Блочная диаграмма для изотопных характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$) сульфидов из карбонатов различных массивов девонской Кольской щелочной провинции (непрерывные контуры — настоящее исследование, пунктирные — по литературным данным). Для обозначения комплексов использованы аббревиатуры: SAL — Салланлатва; VUO — Вуориярви; KVD — Ковдор; SBL — Себлявр; SGR — Салмагора; OZV — Озёрная Варака; SOK — Сокли; KNT — Контозеро; KHI — Хибинь. Индексы при аббревиатурах отражают источник данных: * — настоящая работа (см. табл. 1); 1 — (Bell et al., 2015); 2 — (Mäkelä, Vartiainen, 1978); 3 — (Покровский, 2000). Прямоугольники (блоки) отвечают выборочным данным, ограниченным первым и третьим квартилями, разделяющие блоки вертикальные линии — медианы. Справа от блоков указаны размеры выборок и вещественный состав этих выборок (Py — пирит, Po — пирротин, Gln — галенит, Sp — сфалерит, Csp — халькопирит), последовательность аббревиатур и символы сравнения отражают соотношение в выборке количества проанализированных проб указанных минералов («+» — анализировались без разделения).

диапазон 0 ± 1 ‰ (табл. 1), однако в работе (Покровский, 2000) представлены анализы множества образцов с изотопно более лёгкой серой ($\delta^{34}\text{S}$ до -7.6 ‰), а галенит из работы (Bell et al., 2015) достигает значений $\delta^{34}\text{S}$, близких таковым у пирита Салланлатвы ($\delta^{34}\text{S}$ до -10.2 ‰). С учетом этих данных, вариации изотопного состава серы сульфидов из карбонатов Хибин перекрывают весь диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов в карбонатах КЩП, за исключением сульфидов Салланлатвы.

В образцах пород массива Салланлатва был проанализирован изотопный состав серы сульфатов (барита), сосуществующих с сульфидами

(пиритом) (рис. 4а). Значения $\delta^{34}\text{S}$ для изученного барита варьируют от $+5.1$ ‰ до $+7.3$ ‰ (табл. 1). В исследованных образцах разница между изотопными характеристиками серы в сосуществующем барите и пирите $\delta^{34}\text{S}_{\text{Brt}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Py}}$ составила от 18 ‰ до 24 ‰. При этом наблюдается обратная корреляция между значениями $\delta^{34}\text{S}$ у пирита и у барита (снижение первого сопровождается ростом второго) (рис. 4б). Отметим, что на диаграмме сравнения значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов и сульфатов фигуративные точки образцов карбонатитовой брекчии формируют линейный тренд, в то время как изотопные характеристики серы изученного

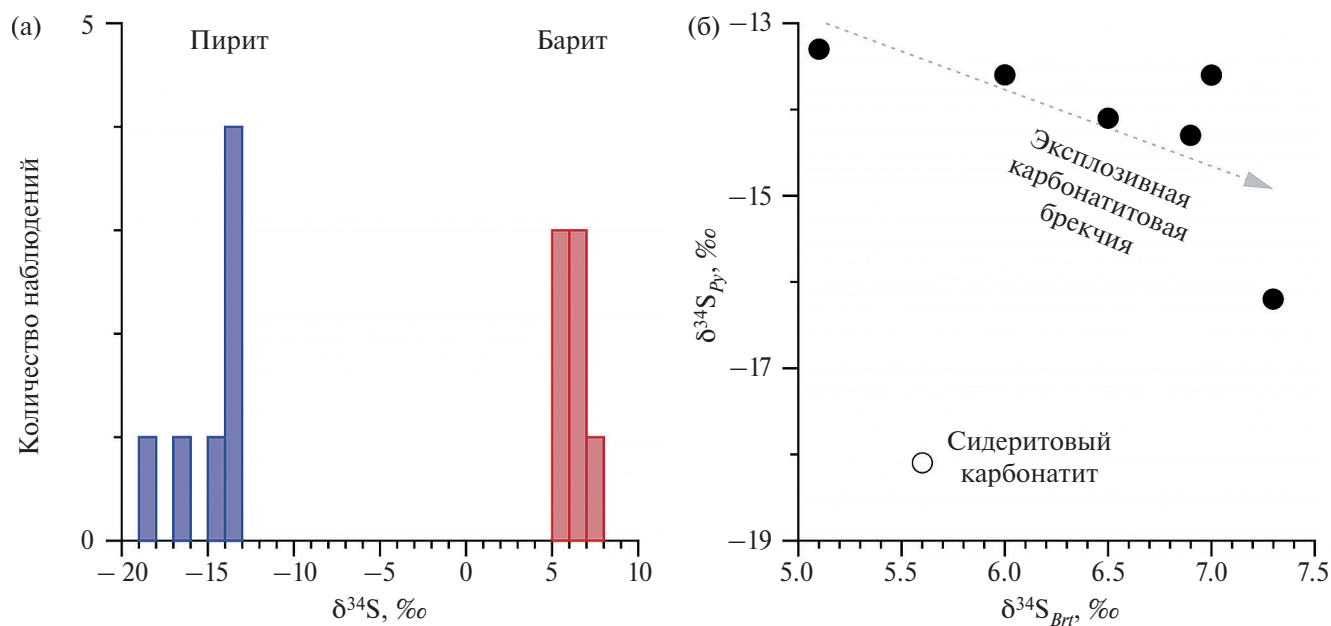


Рис. 4. Изотопные характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$) сульфидов и сульфатов из карбонатов щелочно-ультраосновного массива Салланлатва: (а) гистограмма распределения значений $\delta^{34}\text{S}$; (б) сравнение величин $\delta^{34}\text{S}$ ассоциирующих пирита (Py) и барита (Br).

сидеритового карбоната выпадают из общей последовательности.

ОБСУЖДЕНИЕ

Серa в процессе формирования карбонатов в целом и карбонатов КЩП в частности

Содержание серы в карбонатах в среднем существенно выше, чем в остальных магматических породах и составляет 0.62 мас. % против 0.01–0.04 мас. % соответственно (Helz, Wyllie, 1979). Это в полной мере справедливо и для карбонатов КЩП. Во многих из них сульфиды и сульфаты являются породообразующими или второстепенными минералами, а с карбонатами щелочно-ультраосновного массива Салланлатва связано крупное месторождение барита (Афанасьев, 2011). Такое обогащение серой отражает высокую растворимость S в карбонатных расплавах. О том же свидетельствуют и результаты экспериментальных исследований карбонатных расплавов, моделировавших как мантийные (Баталева и др., 2023), так и коровые (Helz, Wyllie, 1979) условия. Серa контролирует поведение в магматических системах многих экономически важных элементов, таких как Cu, Ni, Au и элементы платиновой группы (Jugo et al., 2005). Однако в случае карбонатных систем большой интерес представляет то, что сера может влиять и на поведение РЗЭ (Cangelosi et al., 2019; Smith et al., 2018; Zhang et al., 2021; Zheng et al., 2021; Xie et al., 2015). Предполагается, что при становлении карбонатных комплексов накопление

РЗЭ контролируется флюидной активностью, и именно эта активность является определяющим фактором формирования промышленных концентраций РЗЭ, связанных с поздними карбонатами (Goodenough et al., 2018; Wall, 2013). При затухании карбонатного процесса на низкотемпературном этапе в присутствии кварца есть возможность образования чрезвычайно богатых сульфатами флюидов, представляющих собой высокоэффективную среду для мобилизации РЗЭ (Cui et al., 2019). Несмотря на то, что низкая активность кремнезема в карбонатных расплавах препятствует кристаллизации кварца (Barker, 2001), для поздних карбонатов (в т.ч. богатых РЗЭ), возникших при участии флюидов различной природы, кварц является обычным минералом. Справедливо это и для поздних карбонатов КЩП (Kozlov et al., 2020; Wall, Zaitsev, 2004). Кроме того, показано (Cui et al., 2021), что в присутствии кварца возможно формирование трех несмешивающихся жидкостей: (i) богатого сульфатом водного раствора, (ii) обедненной сульфатом разбавленной водной фазы и (iii) водосодержащего сульфатного расплава. Именно несмешиваемость в сульфатсодержащих системах может привести к образованию богатых сульфатами и РЗЭ флюидов, ответственных за образование рудных тел с высокой концентрацией РЗЭ (Cui et al., 2021; Wan et al., 2021). Таким образом, роль серы в карбонатогенезе и локализации РЗЭ можно считать определяющей. Отметим, что для редкоземельных карбонатов КЩП характерно присутствие барита (Kozlov et al., 2020; Zaitsev et al., 2002), а изучение флюидных включений показало, что формирование постмагматической РЗЭ

минерализации в комплексе Вуориярви произошло под воздействием высококонцентрированного среднетемпературного (300–350 °С) сульфатного флюида (Prokoryev et al., 2020). Это делает очевидной важность изучения геохимии серы в применении к карбонатитам КЩП.

Ключом к расшифровке поведения серы в процессе формирования карбонатитов являются ее изотопные характеристики. Дело в том, что формирование нескольких серосодержащих фаз (как, например, в случае вышеописанной несмесимости) неминуемо ведет к изотопному фракционированию серы. Для той же несмесимости это обсуждается в работе (Rye, 2005). Однако особенно эффективным является фракционирование изотопов между соединениями серы в различной степени окисления, например, при сокристаллизации сульфатов и сульфидов, а также при дегазации H_2S/SO_4 (Marini et al., 2011 и ссылки в этой работе). Как известно, кристаллизация минералов сопровождается изотопным фракционированием, величина которого, в общем случае, зависит от количества и свойств кристаллизующихся минералов, температуры, давления и скорости реакций. При термодинамическом изотопном равновесии $\delta^{34}S$ сокристаллизующихся сульфидов будет следовать закономерности: $\delta^{34}S_{\text{пирит}} > \delta^{34}S_{\text{пирротин, сфалерит}} > \delta^{34}S_{H_2S \text{ во флюиде}} > \delta^{34}S_{\text{халькопирит}} \gg \delta^{34}S_{\text{галенит}}$ (Seal, 2006). В закрытой системе кристаллизация изотопно отличных от исходного флюида сульфидов очевидным образом модифицирует изотопный состав оставшегося флюида.

Как показано многими исследователями (Dowman et al., 2017; Giebel et al., 2017; Ruberti et al., 2008; Smith et al., 2015), карбонатиты зачастую являются продуктами многоступенчатого внедрения химически эволюционирующих карбонатных расплавов и воздействия отделяющихся от них агрессивных флюидов на фоне изменяющихся температур и окислительно-восстановительных условий. Это позволяет ожидать реализации всех упомянутых сценариев. Действительно, при изучении карбонатитов КЩП мы наблюдали смену разнообразной сульфидной минерализации сульфатной, что в целом характерно для карбонатитовых комплексов (Hutchison et al., 2019; Mitchell, Krouse, 1975). Кроме того, результаты изучения изотопного состава благородных газов, захваченных сульфидами карбонатитов одного из комплексов КЩП, свидетельствуют о том, что их кристаллизация происходила на фоне дегазации (Kozlov et al., 2021). Отражением сложного пути развития карбонатитовых систем являются широкие вариации изотопного состава серы, наглядно показанные в обобщении (Hutchison et al., 2020). Согласно данной работе, в щелочных магматических рудных системах, составляющей которых являются карбонатиты, кристаллизуются изотопно легкие

сульфиды ($\delta^{34}S$ от –20 до +10 ‰) и более тяжелые сульфаты ($\delta^{34}S$ от –4 до +24 ‰).

Как показывает анализ опубликованных данных (Покровский, 2000; Bell et al., 2015; Mäkelä, Vartiainen, 1978) и настоящее исследование (табл. 1), сульфиды карбонатитов КЩП и сульфаты карбонатитов Салланлатвы вписываются в эти рамки, перекрывая значительную часть установленных диапазонов $\delta^{34}S$. Столь широкие вариации сложно объяснить гетерогенностью мантийного источника. Вероятнее всего, они являются результатом специфической эволюции карбонатитового вещества. Анализ опубликованных материалов, приведенный в работе (Hutchison et al., 2019), показал, что в пределах единого комплекса почти всегда наблюдается уменьшение значений $\delta^{34}S$ сульфидов от ранних к более поздним генерациям. Единичные исключения связаны с привнесением серы из дополнительных источников и её восстановлением в магмато-гидротермальной среде. Для ранних карбонатитов сульфиды являются обычными минералами, а сульфаты не характерны. С понижением температуры гидротермальной системы окисленная сера (сульфат) становится доминирующей, что приводит к значительному уменьшению $\delta^{34}S$ в самых поздних сульфидах. Таким образом, величина $\delta^{34}S$ сульфидов исключительно чувствительна к низкотемпературному окислению серы во флюиде и является отличным инструментом для выявления этих фундаментальных изменений в химии флюидов в щелочных системах. Экстраполируя эти представления с единого комплекса на совокупность комплексов, составляющих единую магматическую провинцию, мы можем заметить ту же тенденцию для КЩП. Значение $\delta^{34}S$ сульфидов снижается от (1) карбонатитов Контозерского комплекса через (2) карбонатиты Ковдора, Озёрной Вараки, Сокли и Салмагоры в сторону (3) карбонатитов Себлявра, Вуориярви и, наконец, карбонатитов Салланлатвы, сульфиды которой отличаются от сульфидов прочих карбонатитов КЩП своими исключительно низкими значениями $\delta^{34}S$ (рис. 3). Отметим, что столь низкие значения $\delta^{34}S$ не могут быть объяснены спецификой изученных образцов, а именно — флюидно-эксплозивным механизмом формирования, так как сходные изотопные характеристики серы сульфидов имеют и прочие карбонатиты Салланлатвы (Bell et al., 2015). Карбонатитовые вулканы Контозера практически лишены какой-либо редкоземельной минерализации (Fomina et al., 2020), в то время как для второй группы комплексов характерны карбонатиты, в которых минералы РЗЭ встречаются в акцессорных количествах, а в третьей группе комплексов широко распространены поздние разновидности карбонатитов, для многих из которых карбонаты РЗЭ являются породообразующими (Афанасьев, 2011; Kozlov et al., 2020; Wall, Zaitsev, 2004; Zaitsev et al., 2014). Таким образом прослежена тенденция:

чем обильней РЗЭ минерализация представлена в карбонатах комплекса, тем ниже значение $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов карбонатитов и ассоциирующих с ними пород данного комплекса. Ранее схожее наблюдение было сделано при изучении изотопных характеристик серы галенита из карбонатитов КЩП (Bell et al., 2015).

В этом свете представляет интерес широта диапазона $\delta^{34}\text{S}$, установленная для сульфидов карбонатитов Хибин. Выдвигались предположения (Покровский, 2000), что большой диапазон $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов отражает участие в их образовании серы из различных источников. Согласно автору упомянутой работы, на это указывает выявленное постепенное обогащение пирита ^{34}S сверху вниз по разрезу, а также согласованные вариации прочих изотопных систем (Sr, O, C). Исследование редкоземельных карбонатитов Вуориярви также показало влияние на радиогенные и стабильные изотопные системы контаминации мантийных флюидов коровым веществом (Fomina, Kozlov, 2021). Однако в отношении серы наблюдающаяся картина, вероятно, продиктована спецификой выборки, задействованной в исследовании (Покровский, 2000). Как показано в работе (Zaitsev, 1996), штокверк карбонатитов Хибин имеет сложное строение, и разновозрастные карбонатиты в его структуре перемежаются, а не сменяются закономерно. По всей видимости, в выборку (Покровский, 2000) попали как ранние карбонатиты с изотопно тяжелой серой, так и поздние — с изотопно легкой. Проанализированные в настоящем исследовании сульфиды Хибин, отобранные из керна скважины № 602 с разных глубин (от 260 до 586 м), не показали каких-либо значимых изотопных вариаций. Установленные для них значения $\delta^{34}\text{S}$ указывают на участие исключительно мантийной, неизменной (не претерпевшей фракционирования) серы, что указывает на примитивный характер изученных карбонатитов. И это подтверждается их петрографической характеристикой: все пять изученных образцов представляют собой мелкозернистые кальцитовые карбонатиты, лишенные редкоземельной минерализации.

Условия формирования пород взрывной карбонатитовой брекчии Салланлатвы

Из карбонатитов Салланлатвы изотопному исследованию помимо пирита был подвергнут и барит, что позволило воспользоваться эффективным методом визуализации результатов изучения изотопных характеристик серы и оценки источника и эволюции флюида. Этот метод основан на графическом сопоставлении значений $\delta^{34}\text{S}$ сосуществующих сульфатной и сульфидной фаз (рис. 5). Диаграммы значений $\delta^{34}\text{S}$ пар сульфат-сульфид впервые были рассмотрены в работе (Fifarek, Rye, 2005) и позже обобщены в геологических

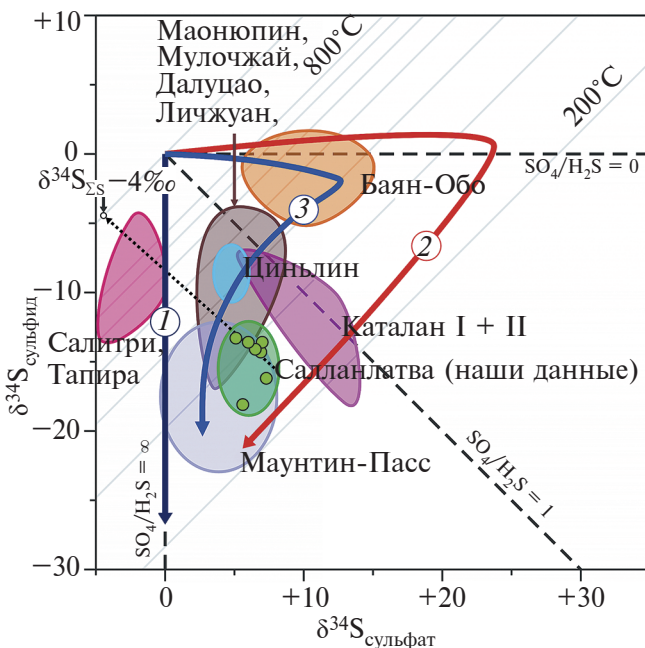


Рис. 5. Изотопный состав серы ($\delta^{34}\text{S}$) пар сульфат-сульфид из карбонатитов массива Салланлатва (точки и оконтуривающее их поле). Для сравнения приведены данные для пар сульфатов-сульфидов из карбонатитов комплексов Маунтин-Пасс (Mitchell, Krouse, 1975), Салитри, Тапира, Каталан (Gomide et al., 2013), Баян-Обо (Liu et al., 2018), Маонюпин, Мулочжай, Далуцао, Личжуан (Zhang et al., 2021) и Циньлин (Song et al., 2016). Стрелками показаны характерные для природных систем тренды эволюции изотопного состава серы при (1) остывании окисленного флюида, (2) остывании флюида в восстановительных условиях с последующим быстрым окислением при низких T (характерно для щелочно-силикатных систем) и тренд (3), отражающий типовую эволюцию остывающих карбонатитовых флюидов (Hutchison et al., 2020). Точечная линия — проекция линии тренда с рис. 4 в область высоких температур, позволяющая оценить значение $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ (пояснения в тексте). Основа для диаграммы (линии эквивалентных температур — серые, линии отношений $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ — пунктирные, пояснения в тексте) из работы (Rye, 2005).

обзорах (Hutchison et al., 2020; Marini et al., 2011; Seal, 2006). На таких диаграммах минералы, кристаллизующиеся в изотопном равновесии из флюида с фиксированным отношением $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$, при охлаждении должны образовывать линейную последовательность. На диаграмме $\delta^{34}\text{S}_{\text{сульфат}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{сульфид}}$, восстановленные системы (с преобладанием H_2S) будут формировать горизонтальные линии ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = 0$), окисленные системы (с преобладанием SO_4^{2-}) — вертикальные линии ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = \infty$), а системы с равным содержанием H_2S и SO_4^{2-} ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = 1$) будут формировать линии с наклоном, равным -1 . Проецируя линию в область высоких температур, в которой

фракционирование изотопов серы между SO_4^{2-} и H_2S пренебрежимо мало, можно теоретически оценить суммарный изотопный состав серы источника $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$. Помимо прочего, использование коэффициентов равновесного фракционирования для пар сульфат-сульфид (Ohmoto, Lasaga, 1982) позволяет оценить температуру их кристаллизации. При этом делается допущение об изотопном равновесии, в качестве подтверждения которого рассматривают согласованное изменение значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфата и сульфида (Fifarek, Rye, 2005). Таким образом, диаграммы значений $\delta^{34}\text{S}$ пар сульфат-сульфид дают информацию о температуре гидротермальных флюидов, соотношении окисленных и восстановленных соединений серы ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$) и суммарного изотопного состава серы источника флюида $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$, при условии изотопно равновесной кристаллизации сульфидов и сульфатов.

На практике интерпретация рассматриваемых диаграмм несколько более сложна. Это обусловлено несколькими факторами. Например, магмы и выделяемые ими флюиды демонстрируют значительные изменения в окислительно-восстановительных параметрах во время подъема (Burgisser, Scaillet, 2007), что сопровождается изменением отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$. Окисление магматического флюида может произойти и по другим причинам, например в результате его смешения с коровым флюидом. Также есть вероятность того, что сульфат и сульфид в исследуемом образце могли осадаться из разных флюидов, так что составы этих минералов отражают переменные источники серы и/или физико-химическую эволюцию различных генераций флюидов. Однако, несмотря на эти факторы, осложняющие интерпретацию, к настоящему времени накоплен и обобщен большой объем аналитических данных, что позволило проследить основные тенденции эволюции изотопного состава серы в разнообразных геологических системах.

Так, для щелочных (в т.ч. карбонатитовых) систем типичны три пути эволюции (Hutchison et al., 2020): 1 — путь остывания окисленного флюида; 2 — путь остывания флюида в восстановительных условиях с последующим быстрым окислением при низких T (характерно для щелочно-силикатных систем); 3 — путь быстрой смены восстановленных условий окисленными, типовой для эволюции остывающих карбонатитовых флюидов. На диаграмме $\delta^{34}\text{S}$ пар сульфат-сульфид, представленной на рис. 5, данные пути эволюции изотопного состава серы обозначены стрелками. Исследование (Hutchison et al., 2020) показало, что фигуративные точки анализов большинства карбонатитовых комплексов располагаются вдоль линии 3, однако есть примеры карбонатитов, в которых пары сульфат-сульфид кристаллизовались из флюидов как изначально окисленных 1 (массивы Тапира, Салитри), так и шедших по пути восстановления

вплоть до низкотемпературных условий 2 (часть карбонатитов комплексов Каталан I и II). Рассмотрим линию 2, подтвержденную данными по природным объектам, преимущественно по щелочным породам провинции Гардар, Гренландия (Hutchison et al., 2020). Эволюция по этому пути при высоких и средних температурах в случае магматического источника предполагает величину $\delta^{34}\text{S}$ для сульфидов близкую к 0, с уклоном в область положительных значений. С другой стороны, положительные значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов рассматриваются как атрибут, характерный для древних (докембрийских) комплексов (Hutchison et al., 2019). Отметим, что часть полученных нами изотопных характеристик сульфидов также находится в положительной области. Помимо рассмотренных выше примитивных карбонатитов Хибин положительное значение $\delta^{34}\text{S}$ имеет один из образцов карбонатитов комплекса Контозеро, представляющего собой палеокальдеру, заполненную карбонатными и алюмосиликатными эффузивами. Обсуждаемый образец отобран с глубины ~760 метров в районе границы карбонатитовых и мелилититовых вулканитов Контозера. Отметим, что изотопный состав сульфидов из нефелиновых сиенитов Хибин и Ловозера варьирует от +1 до +6 ‰ (Huber, Mokrushin, 2021). С учетом геологического сходства рассмотренных комплексов (девонских — Хибин и Ловозера и протерозойских — щелочных интрузий Гренландии), можно заключить, что тренд 2 отражает не специфику возраста объекта, а геологическую обстановку. Для объяснения морфологии данного тренда в работе (Hutchison et al., 2020) привлечена модель, согласно которой на поздних стадиях становления щелочно-силикатных комплексов отделяющиеся от них флюиды с температурами 200–300 °C инфильтруются в более окисленные вмещающие породы, что приводит к резкой смене восстановленной спецификации флюида на окисленную. Таким образом, наблюдаемые в сульфидах карбонатитов Хибин и Контозера положительные величины $\delta^{34}\text{S}$ и широкие вариации изотопных составов серы со смещением в область лёгких значений, опубликованных ранее (Покровский, 2000), могут быть обусловлены инфильтрацией остывающего восстановленного флюида в более окисленные вмещающие породы. В пределах интрузии флюид буферирован восстановленными щелочными породами и кристаллизация сульфидов следует линии $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}=0$. Инфильтрация флюида в породы рамы и смешение с более окисленными флюидами резко меняет состояние серы во флюиде и обуславливает кристаллизацию более изотопно лёгких сульфидов.

Полученные нами величины $\delta^{34}\text{S}_{\text{Brt}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Py}}$ составили от 18 ‰ до 24 ‰, что соответствует диапазону равновесных температур кристаллизации барита и пирита 250–330 °C (Ohmoto, Lasaga, 1982). Такие температуры вполне реалистичны для рассматриваемого процесса. Фигуративные

точки анализов пар сульфатов-сульфидов из карбонатитов комплекса Салланлатва расположились между линиями трендов 2 и 3 в самом их конце (см. рис. 5). При этом поле, оконтуривающее точки анализов Салланлатвы, пересекается с полями карбонатитов месторождения РЗЭ Маунтин-Пасс, США (Mitchell, Krouse, 1975) и комплексов редкоземельного пояса Мянньнин-Дэчан в Китае (Zhang et al., 2021a).

Предполагая, что наблюдаемая корреляция изотопных составов серы пирита и барита в образцах карбонатитовой брекчии Салланлатвы (рис. 4б) обусловлена изотопным равновесием между ними, проекция связывающей их линии в область высоких температур даёт суммарный изотопный состав серы исходного флюида $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ около -4‰ при $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} \sim 1$ (рис. 5). Полученное значение попадает в интервал изотопного состава серы магматического источника (-2‰ – -4‰), полученным для щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексов Ковдор, Вуориярви и Салмагора (Hutchison et al., 2019). С другой стороны петрографо-минералогические данные свидетельствуют о более ранней кристаллизации пирита (рис. 2в), поэтому нельзя исключать, что наблюдаемые изотопные взаимоотношения сульфидов и сульфатов являются следствием переуравновешивания изотопного состава пирита с более поздним баритом. В этом случае изотопное равновесие соответствует кристаллизации барита из окисленного флюида при температурах $250\text{--}350\text{ °C}$. С учетом указанных взаимоотношений между пиритом и баритом такая интерпретация изотопных данных представляется предпочтительной. Отметим, что при схожих параметрах происходила кристаллизация барита и осаждение РЗЭ еще в одном комплексе КЩП — Вуориярви (Прокуров et al., 2020). Именно низкие температуры протекания процесса объясняют масштаб различия $\delta^{34}\text{S}$ изученных сульфатов и сульфидов из карбонатитов массива Салланлатва, составляющий в среднем 21‰ (рис. 4а). Учитывая то, что изученные образцы карбонатитов Салланлатвы являются взрывными брекчиями, окисленный состав флюидов может свидетельствовать об их фреатомагматической природе, т.е. формировании за счет взаимодействия внедрившегося горячего вещества с метеорными водами (Walter et al., 2023). То, что изотопные характеристики пирита и барита изученного сидеритового карбонатита явно не соответствуют закономерности, установленной для пород карбонатитовой брекчии, может иметь не одно объяснение. Возможно, участвовавшие в формировании сидеритовых карбонатитов и карбонатитовых брекчий флюиды отличались по отношению $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ и/или по величине $\delta^{34}\text{S}$ источника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что для сульфидов из карбонатитов, фоскоритов и продуктов их контактового взаимодействия с вмещающими силикатными породами комплексов девонской Кольской щелочной провинции диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ составляет около 20‰ : от -18.1‰ у карбонатитов массива Салланлатва до $+1.5\text{‰}$ у карбонатитов Контозерского вулcano-плутонического комплекса. При этом изотопные характеристики серы сульфидов меняются закономерно. Наиболее изотопно лёгкие сульфиды установлены в комплексах, карбонатиты которых богаты РЗЭ, а наиболее тяжёлые — в безрудных комплексах. Специфика накопления РЗЭ при карбонатитогенезе заключается в их прогрессивном накоплении к концу процесса. Таким образом, изотопный состав серы сульфидов карбонатитов (1) отражает степень дифференциации вещества и (2) может являться индикатором потенциального обогащения карбонатитов комплекса РЗЭ. Подобная связь прослеживается и в пределах отдельного комплекса, что продемонстрировано на примере карбонатитов Хибин (изотопно тяжёлые сульфиды установлены для примитивных безрудных карбонатитов, изотопно лёгкие — для редкоземельных). Изучение изотопного состава серы ассоциирующих пар барит-пирит из карбонатитов Салланлатвы подтверждает это наблюдение. Показано, что изотопное равновесие в этих породах, скорее всего, было достигнуто на завершающем низкотемпературном ($250\text{--}350\text{ °C}$) этапе эволюции карбонатитового вещества в окисленных условиях, что отвечает параметрам кристаллизации барита. Учитывая то, что изученные образцы карбонатитов Салланлатвы являются взрывными брекчиями, окисленный состав флюидов может свидетельствовать об их фреатомагматической природе, т.е. формировании за счет взаимодействия внедрившегося горячего вещества (расплава/флюида) с метеорными водами.

Авторам представляется, что в рамках продолжения представленного исследования дальнейшие усилия рационально направить на увеличение количества наблюдений, сравнение изотопных характеристик серы пар сульфат-сульфид для карбонатитов других комплексов КЩП и сравнение динамики значений $\delta^{34}\text{S}$ с поведением прочих изотопных систем (в первую очередь — изотопным составом Pb, а также изотопным составом благородных газов, захваченных сульфидами).

Авторы выражают искреннюю признательность рецензентам Анне Геннадьевне Дорошкевич и Татьяне Алексеевне Веливецкой, а также научному редактору Елене Олеговне Дубининой, чьи конструктивные критические замечания позволили улучшить рукопись.

Изучение геологии редкоземельных карбонатитов и изотопный анализ серы выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-77-10039-П,

первичное исследование использованного каменного материала осуществлено в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН (Апатиты) № FMEZ-2024-0004. Методическая и инструментальная база исследований стабильных изотопов разработаны и поддерживаются в рамках государственного задания ИГМ СО РАН (Новосибирск) № 122041400171-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Изд-во «Роза ветров», 224 с.
- Баталева Ю.В., Фурман О.В., Борздов Ю.М., Пальянов Ю.Н. (2023) Экспериментальное исследование растворимости серы в Са, Mg-карбонатном расплаве при P , T -параметрах литосферной мантии. *Геология и геофизика* **64** (4), 479–493.
- Дубинина Е.О., Морозова А.С., Расс И.Т., Авдеенко А.С. (2023) Изотопное фракционирование кислорода в системе силикат–карбонат при формировании пород массива Ковдор (Кольский п-ов). *ДАН. Науки о Земле* **512** (2), 212–218.
- Никифоров А.В., Болонин А.В., Покровский Б.Г., Сугорабова А.М., Чугаев А.В., Лыхин Д.А. (2006) Геохимия изотопов (O, C, S, Sr) и Rb-Sr-возраст карбонатитов центральной Тувы. *Геология рудных месторождений* **48** (4), 296–319.
- Покровский Б.Г. (2000) Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. М.: Наука, 228 с.
- Arzamastsev A.A., Glaznev V.N., Arzamastseva L.V., Bea F., Montero P. (2001) Kola alkaline province in the Paleozoic: evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions. *Russ. J. Earth Sci.* **3** (1), 1–32.
- Barker D.S. (2001) Calculated silica activities in carbonatite liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141** (6), 704–709.
- Bell K., Rukhlov A.S. (2004) Carbonatites from the Kola Alkaline Province: origin, evolution and source characteristics. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 433–468.
- Bell K., Zaitsev A.N., Spratt J., Fröjdö S., Rukhlov A.S. (2015) Elemental, lead and sulfur isotopic compositions of galena from Kola carbonatites, Russia — implications for melt and mantle evolution. *Mineral. Mag.* **79** (2), 219–241.
- Bulakh A.G., Ivanikov V.V., Orlova M.P. (2004) Overview of carbonatite-phoscorite complexes of the Kola Alkaline Province in the context of a Scandinavian North Atlantic Alkaline Province. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 1–43.
- Burgisser A., Scaillet B. (2007) Redox evolution of a degassing magma rising to the surface. *Nature* **445** (7124), 194–197.
- Cangelosi D., Smith M., Banks D., Yardley B. (2019) The role of sulfate-rich fluids in heavy rare earth enrichment at the Dashigou carbonatite deposit, Huanglongpu, China. *Mineral. Mag.* **84** (1), 65–80.
- Cui H., Zhong R., Xie Y., Wang X., Chen H. (2021) Melt–Fluid and Fluid–Fluid Immiscibility in a Na_2SO_4 – SiO_2 – H_2O System and Implications for the Formation of Rare Earth Deposits. *Acta Geol. Sin. (Engl. Ed.)* **95** (5), 1604–1610.
- Cui H., Zhong R., Xie Y., Yuan X., Liu W., Brugger J., Yu C. (2019) Forming sulfate- and REE-rich fluids in the presence of quartz. *Geology* **48** (2), 145–148.
- Demény A., Sitnikova M.A., Karchevsky P.I. (2004) Stable C and O isotope compositions of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province: phoscorite-carbonatite relationships and source compositions. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 407–431.
- Dowman E., Wall F., Treloar P.J., Rankin A.H. (2017) Rare-earth mobility as a result of multiple phases of fluid activity in fenite around the Chilwa Island Carbonatite, Malawi. *Mineral. Mag.* **81** (6), 1367–1395.
- Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaiffe D. (2005) Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: A review. *Lithos* **85** (1–4), 48–75.
- Drüppel K., Hoefs J., Okrusch M. (2005) Fenitizing Processes Induced by Ferrocarnatite Magmatism at Swartbooisdrif, NW Namibia. *J. Petrol.* **46** (2), 377–406.
- Dunworth E.A., Bell K. (2001) The Turiy Massif, Kola Peninsula, Russia: Isotopic and geochemical evidence for multi-source evolution. *J. Petrol.* **42** (2), 377–406.
- Fifarek R.H., Rye R.O. (2005) Stable-isotope geochemistry of the Pierina high-sulfidation Au–Ag deposit, Peru: influence of hydrodynamics on SO_4^{2-} – H_2S sulfur isotopic exchange in magmatic-steam and steam-heated environments. *Chem. Geol.* **215** (1–4), 253–279.
- Fomina E., Kozlov E., Bazai A. (2020) Factor Analysis of XRF and XRPD Data on the Example of the Rocks of the Kontozero Carbonatite Complex (NW Russia). Part I: Algorithm. *Crystals* **10** (10), 874.
- Fomina E.N., Kozlov E.N. (2021) Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopic evidence for REE-carbonatite formation processes in Petyayan-Vara (Vuoriyarvi massif, NW Russia). *Lithos* **398–399**, 106282.
- Giebel R.J., Gauert C.D.K., Marks M.A.W., Costin G., Markl G. (2017) Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora Carbonatite Complex, South Africa. *Am. Mineral.* **102** (6), 1218–1233.
- Gomide C.S., Brod J.A., Junqueira-Brod T.C., Buhn B.M., Santos R.V., Barbosa E.S.R., Cordeiro P.F.O., Palmieri M., Grasso C.B., Torres M.G. (2013) Sulfur isotopes from Brazilian alkaline carbonatite complexes. *Chem. Geol.* **341**, 38–49.
- Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. (2018) The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Nat. Resour. Res.* **27** (2), 201–216.
- Han L., Tanweer A., Szaran J., Halas S. (2002) A Modified Technique for the Preparation of SO_2 from Sulphates and Sulphides for Sulphur Isotope Analyses. *Isot. Environ. Health Stud.* **38** (3), 177–183.
- Helz G.R., Wyllie P.J. (1979) Liquidus relationships in the system CaCO_3 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – CaS and the solubility of sulfur in carbonatite magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43** (2), 259–265.

- Huber M., Mokrushin A.V. Sulfur isotope signatures of sulfides from the Khibina and Lovozero massifs (Kola Alkaline Province, Fennoscandian Shield). *Vestnik of MSTU* **24** (1), 80–87.
- Hutchison W., Babiak R.J., Finch A.A., Marks M.A.W., Markl G., Boyce A.J., Stüeken E.E., Friis H., Borst A.M., Horsburgh N.J. (2019) Sulphur isotopes of alkaline magmas unlock long-term records of crustal recycling on Earth. *Nat. Commun.* **10**, 4208.
- Hutchison W., Finch A.A., Boyce A.J. (2020) The sulfur isotope evolution of magmatic-hydrothermal fluids: insights into ore-forming processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **288**, 176–198.
- Jugo P.J., Luth R.W., Richards J.P. (2005) An Experimental Study of the Sulfur Content in Basaltic Melts Saturated with Immiscible Sulfide or Sulfate Liquids at 1300 °C and 1.0 Gpa. *J. Petrol.* **46** (4), 783–798.
- Kokh M.A., Assayag N., Mounic S., Cartigny P., Gurenko A., Pokrovski G.S. (2020) Multiple sulfur isotope fractionation in hydrothermal systems in the presence of radical ions and molecular sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **285**, 100–128.
- Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V., Bocharov V., Chernyavsky A., Huber M. (2020) The Petyayan-Vara Carbonatite-Hosted Rare Earth Deposit (Vuoriyarvi, NW Russia): Mineralogy and Geochemistry. *Minerals* **10** (1), 73.
- Kozlov E., Skiba V., Fomina E., Sidorov M. (2021) Noble gas isotopic signatures of sulfides in carbonatites of the Vuoriyarvi alkaline-ultrabasic complex (Kola Region, NW Russia). *Arab. J. Geosci.* **14**, 1725.
- Kramm U. (1993) Mantle components of carbonatites from the Kola Alkaline Province, Russia and Finland: A Nd–Sr study. *Eur. J. Mineral.* **5** (5), 985–990.
- Kramm U., Kogarko L.N., Kononova V.A., Vartiainen H. (1993) The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland: Precise Rb–Sr ages define 380–360 Ma age range for all magmatism. *Lithos* **30** (1), 33–44.
- Lee M., Lee J., Hur S., Kim Y., Moutte J., Balaganskaya E. (2006) Sr–Nd–Pb isotopic compositions of the Kovdor phoscorite–carbonatite complex, Kola Peninsula, NW Russia. *Lithos* **91** (1–4), 250–261.
- Liu S., Fan H.-R., Yang K.-F., Hu F.-F., Wang K.-Y., Chen F.-K., Yang Y.-H., Yang Z.-F., Wang Q.-W. (2018) Mesoproterozoic and Paleozoic hydrothermal metasomatism in the giant Bayan Obo REE–Nb–Fe deposit: Constraints from trace elements and Sr–Nd isotope of fluorite and preliminary thermodynamic calculation. *Precambrian Res.* **311**, 228–246.
- Mäkelä M., Vartiainen H. (1978) A study of sulfur isotopes in the Sokli multi-stage carbonatite (Finland). *Chem. Geol.* **21** (3–4), 257–265.
- Mitchell R.H., Krouse H.R. (1975) Sulphur isotope geochemistry of carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39** (11), 1505–1513.
- Ohmoto H., Lasaga A.C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (10), 1727–1745.
- Prokopyev I., Kozlov E., Fomina E., Doroshkevich A., Dyomkin M. (2020) Mineralogy and Fluid Regime of Formation of the REE–Late-Stage Hydrothermal Mineralization of Petyayan-Vara Carbonatites (Vuoriyarvi, Kola Region, NW Russia). *Minerals* **10** (5), 405.
- Ruberti E., Enrich G.E.R., Gomes C.B., Comin-Chiaromonte P. (2008) Hydrothermal REE fluorocarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonate, southern Brazil. *Can. Mineral.* **46** (4), 901–914.
- Rye R.O. (2005) A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems. *Chem. Geol.* **215** (1–4), 5–36.
- Schauble E.A. (2004) Applying Stable Isotope Fractionation Theory to New Systems. *Rev. Mineral. Geochem.* **55** (1), 65–111.
- Seal R.R. (2006) Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **61** (1), 633–677.
- Smith M., Kynicky J., Xu C., Song W., Spratt J., Jeffries T., Brtnicky M., Kopriva A., Cangelosi D. (2018) The origin of secondary heavy rare earth element enrichment in carbonatites: Constraints from the evolution of the Huanglongpu district, China. *Lithos* **308–309**, 65–82.
- Smith M.P., Campbell L.S., Kynicky J. (2015) A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe–REE–Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions. *Ore Geol. Rev.* **64**, 459–476.
- Song W., Xu C., Smith M.P., Kynicky J., Huang K., Wei C., Zhou L., Shu Q. (2016) Origin of unusual HREE–Mo-rich carbonatites in the Qinling orogen, China. *Sci. Rep.* **6**, 1–10.
- Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Marty B., Nivin V.A., Vetrin V.R., Balaganskaya E.G., Ikorsky S.V., Gannibal M.A., Weiss D., Verhulst A., Demaiffe D. (2002) Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes, Kola Peninsula: identification of lower mantle plume component. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66** (5), 881–901.
- Verhulst A., Balaganskaya E., Kirnarsky Y., Demaiffe D. (2000) Petrological and geochemical (trace elements and Sr–Nd isotopes) characteristics of the Paleozoic Kovdor ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion (Kola Peninsula, NW Russia). *Lithos* **51** (1–2), 1–25.
- Wall F. (2013) Rare earth elements. *Critical Metals Handbook* (Ed. Gunn G.). Oxford: John Wiley & Sons. 312–339.
- Wall F., Zaitsev A.N. (2004) Rare earth minerals in Kola carbonatites. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 341–373.
- Walter B.F., Giebel R.J., Siegfried P.R., Gudelius D., Kolb J. (2023) The eruption interface between carbonatitic dykes and diatremes — The Gross Brukkaros volcanic field Namibia. *Chem. Geol.* **621**, 121344.
- Wan Y., Wang X., Chou I.-M., Li X. (2021). Role of sulfate in the transport and enrichment of REE in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **569**, 117068.
- Wu F.-Y., Arzamastsev A.A., Mitchell R.H., Li Q.-L., Sun J., Yang Y.-H., Wang R.-C. (2013) Emplacement age and Sr–Nd isotopic compositions of the Afrikanda alkaline ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Chem. Geol.* **353**, 210–229.
- Xie Y., Li Y., Hou Z., Cooke D.R., Danyushevsky L., Dominy S.C., Shuping Yin (2015) A model for carbonatite hosted REE mineralisation — the Mianning–Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China. *Ore Geol. Rev.* **70**, 595–612.
- Yaxley G.M., Anenburg M., Tappe S., Decree S., Guzmics T. (2022) Carbonatites: Classification, Sources, Evolution, and Emplacement. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **50** (1), 261–293.

- Yongfei Z. (1990) Sulfur isotope fractionation in magmatic systems: Models of Rayleigh distillation and selective flux. *Chin. J. Geochem.* **9** (1), 27–45.
- Zaitsev A., Bell K. (1995) Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of source, and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **121** (3), 324–335.
- Zaitsev A.N. (1996) Rhombohedral carbonates from carbonatites of the Khibina Massif, Kola Peninsula, Russia. *Can. Mineral.* **34** (2), 453–468.
- Zaitsev A.N., Demény A., Sindern S., Wall F. (2002) Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites — source of elements and fluids (evidence from C–O and Sr–Nd isotopic data). *Lithos* **62** (1–2), 15–33.
- Zaitsev A.N., Terry Williams C., Jeffries T.E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O.V., Spratt J., Petrov S.V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A.P. (2014) Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes. *Ore Geol. Rev.* **61**, 204–225.
- Zhang W., Chen W.T., Mernagh T.P., Zhou L. (2021) Quantifying the nature of ore-forming fluids in the Dalucao carbonatite-related REE deposit, Southwest China: implication for the transport and deposition of REEs. *Miner. Deposita* **57** (6), 935–953.
- Zhang Y., Liu Y., Hou Z., Zheng X. (2021a) Iron and sulfur isotopic compositions of carbonatite-related REE deposits in the Mianning–Dechang REE belt, China: Implications for fluid evolution. *Ore Geol. Rev.* **138**, 104373.
- Zheng X., Liu Y., Zhang L. (2021) The role of sulfate-, alkali-, and halogen-rich fluids in mobilization and mineralization of rare earth elements: Insights from bulk fluid compositions in the Mianning–Dechang carbonatite-related REE belt, southwestern China. *Lithos* **386–387**, 106008.

SULFUR ISOTOPIC COMPOSITION OF SULFIDES AND SULPHATES FROM ROCKS OF CARBONATITE COMPLEXES OF THE DEVONIAN KOLA ALKALINE PROVINCE

© 2024 E. N. Kozlov^{a, *}, E. N. Fomina^a, V. N. Reutsky^b, M. Yu. Sidorov^a

^aGeological Institute, Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (GI KSC RAS), Apatity, 184209 Russia
^bV.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IGM SB RAS),
 Novosibirsk, 630090 Russia
 *e-mail: kozlov_e.n@mail.ru

This study presents the sulfur isotopic characteristics in baryte from carbonatites of the Sallanlatva massif and sulfides (mainly pyrite and pyrrhotite) from carbonatites, phoscorites and products of their contact interaction with the host silicate rocks of most carbonatite-bearing complexes of the Devonian Kola Alkaline Province (KAP). For some complexes (Ozernaya Varaka, Kontozero), these characteristics are reported for the first time. The determined range of $\delta^{34}\text{S}$ variations of sulfides in one complex does not exceed 4‰, but reaches 20‰ for the entire Kola Alkaline Province. This may be related to the evolution style of carbonatites and associated rocks. It is shown that the $\delta^{34}\text{S}$ value in sulfides decreases from (1) the least evolved volcanic carbonatites of the Kontozero complex ($\delta^{34}\text{S}_{\text{avg.}} = -1.3\text{‰}$) through (2) carbonatites and phoscorites of the Kovdor, Ozernaya Varaka, Sokli, and Salmagora massifs towards (3) the rocks of Seblyavr, Vuoriyarvi, and, finally, the carbonatites of Sallanlatva ($\delta^{34}\text{S}_{\text{avg.}} = -14.7\text{‰}$) massifs, where sulfides differ from those of other KAP carbonatites in their exceptionally low $\delta^{34}\text{S}$ values. The carbonatite volcanics of Kontozero are almost barren of REE mineralization; carbonatites of the second group contain accessory amounts of REE minerals; the third group is peculiar in the abundance of late carbonatites, where REE carbonates are frequently major minerals. Thus, the greater the volume of REE minerals in carbonatites of the complex, the lower the $\delta^{34}\text{S}$ value in sulfides from its carbonatites and associated rocks. For the first time in the KAP, the sulfur isotopic composition of associated baryte–pyrite pairs was studied in the Sallanlatva carbonatites. The sulfur isotopic characteristics are shown to correspond to the final low-temperature (250–350°C) stage of carbonatite evolution in oxidized conditions, which satisfies the parameters of baryte crystallization. Since the studied samples of the Sallanlatva carbonatites are explosive breccias, the oxidized composition of fluids may indicate their phreatomagmatic nature, i.e., formation due to the interaction of intruded hot matter (melt/fluid) with meteoric waters.

Keywords: carbonatites, sulfides, sulfates, sulfur isotopes, Kola alkaline province