

TA-5205

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Трудового Красного Знамени Геологический
Институт

На правах рукописи

УДК 550.42:539.183.2(546.21+546.26):(551.1/4.2+552.54)

Кулешов Владимир Николаевич
ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА
ЭНДОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ КАК КРИТЕРИЙ
ИХ ГЕНЕЗИСА

Специальность 04.00.02 – Геохимия

Автореферат
диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата геолого-минера-
логических наук

Москва – 1984

Работа выполнена в Ордена Трудового Красного Знамени
Геологическом институте АН СССР.

Научный руководитель – доктор геолого-минералогических
наук ВИНОГРАДОВ В.И.

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических
наук ЩЕРБАКОВ А.В.

доктор геолого-минералогических
наук ГРИНЕНКО В.А.

Ведущая организация – Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов

Защита состоится " " на заседании
специализированного совета Д 002.51.01 по литологии, геохи-
мии, геологии океанов и морей при Геологическом институте
АН СССР по адресу: 109017, Москва, Щ-17, Пыхевский пер., 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке геологи-
ческой литературы Секции наук о Земле по адресу: Москва,
Старомонетный пер., 35.

Автореферат разослан

Ученый секретарь
специализированного совета

Л.И.Боголюбова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. В работе делается попытка на основа-
нии изучения изотопного состава углерода и кислорода выяснить
условия образования и источник вещества карбонатных пород, кото-
рые генетически связаны с различными эндогенными процессами.

Происхождение высокотемпературных карбонатов уже давно вы-
зывает повышенный интерес и служит предметом длительных дискус-
сий. Актуальность изучения этого вопроса обусловлена тем, что с
эндогенными карбонатами связаны многие виды полезных ископаемых:
месторождения цветных и черных металлов, редкоземельных элемен-
тов, флогопита, апатита и других рудных и нерудных полезных ис-
копаемых. Часто и само карбонатное вещество выступает как полез-
ное ископаемое.

Выяснение генезиса высокотемпературных карбонатов может по-
мочь в изучении происхождения связанных с ними полезных ископае-
емых.

В научном отношении защищаемая тема особенно актуальна в
настоящее время, когда во всем мире ведутся активные исследова-
ния глубинных пород Земли и выясняются условия и степень взаимо-
действия вещества земной коры и верхней мантии.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ. В качестве объекта исследования были
выбраны наиболее типичные и представительные группы карбонатных
пород, с которыми практически во всех случаях связаны месторож-
дения полезных ископаемых и рудопроявления.

Наиболее типичным представителем карбонатов глубинного про-
исхождения служат карбонатиты. В их число среди изученных пород
вошли молодые и современные карбонатитовые вулканиты юго-восточ-
ной Африки и, собственно интрузивные карбонатиты, образование
которых связывают обычно с завершающими стадиями формирования
ультраосновных и основных щелочных массивов. Кроме этого, деталь-
но были изучены карбонатные включения в кимберлитовом веществе
трубок и даек Сибири. Последняя группа изученных пород представ-
лена карбонатными образованиями глубокометаморфизованного ком-
плекса Алданского щита.

Выбор объектов определялся логикой самого исследования.
Предполагалось, что изучение метаморфических карбонатов и карбо-
натных включений в кимберлитах послужат модельными примерами ха-
рактера и закономерностей преобразования первичноосадочного ве-

щества в глубинных условиях и могут явиться ключом при интерпретации изотопных данных для более сложных глубинных образований — карбонатитов.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ — установить генетические особенности карбонатных пород на основе тщательного изучения их изотопного состава и показать роль карбонатов осадочного происхождения в процессе эндогенного карбонатообразования.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА работы состоит в том, что впервые на большом фактическом материале показано широкое вовлечение в процесс эндогенного карбонатообразования углекислоты циклического происхождения, которая заимствуется из первичноосадочных карбонатных пород. Кроме того, на основании установленных закономерностей сделана попытка оценить значение изотопного состава так называемой глубинной углекислоты. Исходя из полученных изотопных данных, значение $\delta^{13}\text{C}$ для нее существенно отличается от принимаемого ныне для углерода мантийного происхождения.

Все это заставляет сомневаться в правильности обычно принимаемых изотопных критериев мантийности углерода карбонатного вещества. Наоборот, изотопные критерии его первичноосадочной природы часто оказываются вполне определенными.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАБОТЫ. Генетические выводы о природе и источнике карбонатного вещества пород, образованных в глубинных условиях, имеют непосредственный выход в практику, поскольку с ними связан целый ряд месторождений полезных ископаемых.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты исследования по теме диссертации представлялись и докладывались автором на УП, УШ и IX Всесоюзных симпозиумах по стабильным изотопам в геохимии (Москва, 1978, 1980, 1982), на Всесоюзном семинаре "Карбонатное осадконакопление и проблема звапоритов в докембрии" (Ростов-на-Дону, 1978), на Всесоюзном совещании по геохимии углерода (Москва, 1981), на заседании Ленинградского городского изотопного семинара при ИГД АН СССР и на заседаниях ученого совета литологического сектора Геологического института АН СССР.

ОБЩИЙ ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения. Она включает 249 машинописных страниц текста, 44 рисунка, 21 таблицу. Список использованной литературы содержит 214 наименований (из них — 66 на иностранных языках) на 25 страницах.

ПУБЛИКАЦИИ. Основные положения, защищенные в диссертации,

изложены в II статьях и коллективной монографии общим объемом 3,0 и 2,0 печатных листов, соответственно. Статьи опубликованы в периодической печати.

ГЛАВА I. Краткий литературный обзор.

Происхождение и источник вещества высокотемпературных карбонатов имеют важное не только научное, но и большое народно-хозяйственное значение. Наибольший интерес представляют карбонатиты. Относительно их происхождения и источника вещества существуют различные точки зрения. Одни исследователи, вслед за Дэли (1918, 1936) и Шэндом (1930, 1945), карбонатное вещество карбонатитов считают следствием глубинной ассимиляции силикатной магмой карбонатного материала из разреза вмещающих осадочных пород. Другие — Холмс (1960), Штраус, Труттер (1951) и их последователи считают углекислоту карбонатитов ювелирной, поступившей в силикатный расплав в момент формирования щелочных магм в подкоровых условиях.

Имеющиеся геологические данные сегодня не позволяют однозначно решить эту альтернативу. В попытке ее решения уже давно применялись изотопные методы. Первые систематические измерения в этом направлении были проведены еще Г. Крейгом в начале 50-х годов. В ходе этих работ установлен широкий предел вариаций и основные закономерности в распределении изотопов углерода в различных группах пород земного вещества. Это позволило Крейгу (1954) прийти к выводу, что изотопные данные не могут служить однозначным критерием ювелирности углеродного вещества.

Последующие, более детальные исследования подтвердили обнаруженные закономерности. Оказалось, что типичные представители глубинных карбонатов — карбонатиты, в целом характеризуются аналогичным изотопным составом углерода с неокрашенными алмазами $-8 \pm -5\%$. Это обстоятельство, а также имеющиеся геологические, геохимические и другие данные, позволили заключить о мантийном происхождении углерода в карбонатитах.

Только в последние годы, когда накопилось больше аналитического материала, в карбонатитах удалось установить довольно широкий диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ ($-9 \pm -2\%$) и $\delta^{18}\text{O}$ ($6 - 25\%$), хотя основное количество определений по-прежнему попадает в те же самые узкие интервалы: ($-8 \pm -6\%$ для $\delta^{13}\text{C}$ и $6 - 10\%$ для $\delta^{18}\text{O}$). Некоторые пробы карбонатитов характеризуются очень высоким изотопным составом углерода и кислорода, характерным для

осадочных карбонатов. Это означает возможность участия последних в процессе высокотемпературного карбонатообразования. Единичные примеры этого в литературе известны (Галимов и др., 1974). К этому же выводу в своих работах неоднократно приходил и автор.

Другим классическим примером углеродного вещества мантии служат алмазы. В результате проведенных детальных изотопных работ как зарубежных, так и, главным образом, советских исследователей, в алмазах удалось установить довольно широкий диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$. Основываясь на имеющихся изотопных данных, Э.М. Галимов (1980) приходит к выводу, что без привлечения корового материала нельзя объяснить наблюдаемый в них разброс величин изотопного состава.

Таким образом можно видеть, что на сегодняшний день у нас нет надежных ни изотопных, ни геологических критериев ювенильности карбонатного вещества, хотя есть все признаки участия в их образовании вещества корового происхождения. Значение $\delta^{13}\text{C} = -7\text{\textperthousand}$, считающееся сегодня характерным для углерода мантии, не может служить однозначным критерием мантийности углеродного вещества.

ГЛАВА II. Методика и техника подготовки проб и масс-спектрометрический анализ.

При определении изотопного состава углерода и кислорода использовалась газообразная CO_2 . Она получалась путем кислотного разложения карбонатных пород по общепринятой методике (McGee, 1950). Согласно этому способу разложение производится в вакууме 100%-ной ортофосфорной кислотой (H_3PO_4) специального приготовления при комнатной температуре в течение одного часа. При таком способе обработки разлагается главным образом кальцит, поэтому все изотопные данные, приводимые в настоящей работе, характеризуют только лишь изотопный состав последнего.

Разложение проб карбонатных пород выполнялось на вакуумной установке, выполненной целиком из нержавеющей стали и стекла, без применения смазываемых кранов.

Измерения изотопного состава углерода и кислорода производились на отечественном масс-спектрометре МИ-1201 (Юпитер) производства Сумского завода электронных микроскопов и масс-спектропрометров. Воспроизводимость параллельных измерений не хуже $\pm 0,25 + 0,30\text{\textperthousand}$.

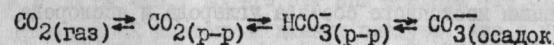
Все значения изотопного состава углерода приведены в относительных единицах $\delta^{13}\text{C}$ по отношению к международному стандарту

PDB (растроверхнемелового белемнита из формации Ни штата Южная Каролина, США), а кислорода — в $\delta^{18}\text{O}$ относительно стандарта SMOW (стандартная средняя океаническая вода). Поправки в значениях $\delta^{18}\text{O}$ при приведении к системе SMOW за счет потерь кислорода при кислотном разложении карбонатов вводились согласно коэффициентам, предложенными Фридманом и О'Нейлом (1977).

Лабораторный эталон откалиброван относительно стандарта PDB (для $\delta^{13}\text{C}$) и SMOW (для $\delta^{18}\text{O}$) по рабочему стандарту SM Института стабильных изотопов в г. Пиза (Италия).

ГЛАВА III. Основные процессы изотопного фракционирования при образовании и преобразовании карбонатов.

Карбонатное породо- и минералообразование в геологических процессах (осадочный, гидротермальный, метасоматический и др.) обычно протекают в водной среде либо так или иначе связанных с флюидами. Поэтому в основе разделения изотопов при их образовании лежат условия равновесия в сложной системе:

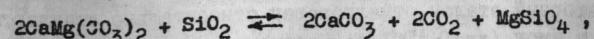


На каждой степени этого равновесного ряда, связанного с переходом вещества из одного состояния в другое, происходит фракционирование изотопов. Оно направлено таким образом, что выпадающий в осадок карбонат обогащается тяжелыми изотопами углерода ^{13}C , а противоположный член этого ряда — газообразная CO_2 — соответственно, легкими изотопами ^{12}C . Общий интервал разделения по углероду крайних членов ряда составляет около 13%.

Природные процессы, приводящие к карбонатообразованию, могут соответствовать как отдельным звеньям этого ряда, так и охватывать весь ряд. Примером процесса, охватывающего весь приведенный равновесный ряд, служит образование (хемогенное и биогенное) морских карбонатных осадков. В этом случае равновесие осуществляется между углеродными резервуарами атмосферы, гидросфера и осадка.

Изотопный состав кислорода углеродно-кислородных соединений в рассматриваемой системе в природных условиях задается составом воды и зависит от температуры. Крайние члены — газообразная CO_2 и выпадающий в осадок карбонат — будут обогащаться в зависимости от температуры тяжелыми изотопами кислорода ^{18}O . При нормальных температурах ($20 - 25^\circ\text{C}$) кислород атмосферной CO_2 будет обогашен тяжелым изотопом на $40 - 42\text{\textperthousand}$, а кислород карбонатов — примерно на 30% относительно кислорода морской воды.

В процессе высокотемпературного образования и преобразования карбонатов разделение изотопов может происходить и в результате химических реакций, в которых исследуемый элемент (углерод и кислород) находится в различных химических соединениях. Примером такого типа реакций может служить метаморфическая реакция дедоломитизации:



где между образующимися CaCO_3 и CO_2 происходит разделение изотопов. При этом, при температурах регионального метаморфизма (600–800°C) легкий изотоп ^{12}C будет накапливаться в CaCO_3 , а CO_2 будет обогащаться, соответственно, тяжелым изотопом углерода ^{13}C .

В условиях регионального и контактового метаморфизма преобразование исходного изотопного состава карбонатов может происходить в процессе декарбонатизации. Предполагая различную степень разложения исходного количества вещества, теоретически можно ожидать появления метаморфических карбонатных пород с любыми низкими значениями изотопного состава углерода и кислорода.

ГЛАВА IV. Метаморфические карбонаты Алданского щита.

Карбонатные породы в составе метаморфических пород Алданского щита в большинстве случаев представлены мраморами и кальцифирами. Условия залегания этих пород не позволяют сомневаться в их первично-осадочной природе, кроме этого, широким распространением пользуются и карбонаты, залегающие среди диопсидовых пород (диопсидовые, скаполит-диопсидовые, паргасит-диопсидовые, форстеритовые и другие их разности).

В условиях регионального метаморфизма широко протекают процессы преобразования исходноосадочного вещества с изменением их минерального и химического состава. В связи с этим, представлялось интересным проследить закономерности и характер преобразования изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах в зависимости от степени их преобразования.

С этой целью были изучены карбонатные образования с известных железорудных и флогопитовых месторождений Алдана (Федоровское, Надежное, Озерное, Леглиерское и др.), которые так или иначе связаны со скарново-метаморфическими процессами. Прежде всего, образцы карбонатов были отобраны из флогопитсодержащих и безфлогопитовых диопсидовых, шпинель-диопсидовых, паргасит-диопсидовых, форстеритовых и других пород, относимых к формации магнезиальных

скарнов, а также из залегающих в них кальцитовых гнезд и линз с флогопитом (и без него) и другими минералами. Значительное количество проб отобрано на месторождениях из карбонатных пород: мраморов и кальцифиров.

Кроме того, был изучен материал по двум конкретным разрезам, включающим флогопитоносные шпинель-диопсидовые породы, кальцифиры и мраморы.

Все изученные породы условно разделены на три группы: мраморы, кальцифиры и метасоматические кальциты. Последние были отобраны из рудных тел флогопитовых и железорудных месторождений. Результаты изучения этих пород показывают, что в мраморах $\delta^{13}\text{C}$ варьируют от +0,4 до -3,7‰, а $\delta^{18}\text{O}$ – от +13,9 до +23,1‰ при средних -2,1‰ и +18,4‰, соответственно; в кальцифирах – от -0,6 до -6,1‰ при среднем -4,0‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и от +11,0 до +22,9‰ при среднем +15,9‰ для $\delta^{18}\text{O}$. Метасоматические кальциты характеризуются разбросом значений $\delta^{13}\text{C}$ от -3,4 до -9,4‰ при среднем -6,3‰, а $\delta^{18}\text{O}$ от +10,7 до +19,5‰ при среднем +14,0‰.

Из приведенных изотопных данных следует, что с увеличением степени преобразования исходного вещества, т.е. при переходе от мраморов через кальцифиры к метасоматическим кальцитам происходит обогащение легкими изотопами углерода и кислорода. То есть изотопный состав метаморфических карбонатов меняется от значений, свойственных нормальноосадочным морским карбонатам вплоть до величин $\delta^{13}\text{C} = -9,4\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = +10,7\text{‰}$.

Широкий разброс изотопных данных и отмеченные зависимости между $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в породах из флогопитовых месторождений заставляют думать, что существуют по крайней мере два процесса, приводящих к изменению изотопного состава карбонатов: 1) высокотемпературное разложение карбонатов при изотопноравновесных процессах изохимического метаморфизма и в неравновесных условиях, сопровождающихся кинетическим разделением изотопов; 2) процесс смешения углекислот первичноосадочных карбонатов с CO_2 иного источника с более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Основываясь на полученных изотопных данных по большому числу образцов (свыше 100) и характере распределения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах изученных разрезов, можно заключить, что разделение изотопов при региональном метаморфизме – процесс реальный, но второстепенный, игравший подчиненную роль. Подтверждением этого предположения служат высокие

значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ мраморов и кальцифиров, удаленных от метасоматических образований (флогопитоносных скарнов). Изотопный состав углерода и, в меньшей степени, кислорода этих пород равны или близки изотопному составу карбонатов первично-осадочного происхождения. Очевидно, они не были вовлечены в процесс скарнообразования и сохранили поэтому свой исходный изотопный состав (или близкий к нему).

Вместе с тем, обогащение мраморов и кальцифиров легкими изотопами увеличивается в сторону скарнов; при этом самые низкие $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ характерны для кальцифиров, непосредственно прилегающих к скарнам, что говорит о том, что эти породы участвовали в процессе скарнообразования.

Полученные результаты изотопных исследований позволяют заключить, что: а) главной причиной изменения изотопного состава первично-осадочных карбонатов в условиях регионального метаморфизма является процесс смещения и взаимодействия их углекислоты с CO_2 , привносимой с метасоматическими растворами и характеризующейся более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Другие процессы (декарбонатизация и т.д.) играют подчиненную роль; б) при смещении легкой CO_2 , привносимой растворами, с тяжелой углекислотой осадочных карбонатов происходит усреднение их изотопного состава. Следовательно, легкая CO_2 должна иметь значение $\delta^{13}\text{C}$ близкими или ниже самых низких значений, свойственных кальцитам флогопитоносных пород, т.е. не выше $-10 + -9\%$; в) изотопный состав углерода и кислорода кальцифиров, прилегающих к скарнам и характеризующихся низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, заставляет считать их метасоматически образованными, возникшими за счет доломитов при формировании магнезиальных скарнов; г) легкий изотопный состав углерода и кислорода кальцитов из диопсидовых пород с флогопитом и без него и отсутствие среди них образцов с $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, соответствующих метаморфическим карбонатам первично-осадочного происхождения, подтверждают их скарновую природу.

ГЛАВА У. Карбонатное вещество в кимберлитах Сибири.

Карбонатное вещество в кимберлитовых породах представлено, главным образом, обломками вмещающих карбонатных отложений чехла платформы и карбонатом цементирующей массы кимберлитов. Предполагалось, что изучение их изотопного состава углерода и кислорода может дать ответ на вопрос об источниках карбонатного

вещества в кимберлитах и дать дополнительную информацию об условиях образования и преобразования самого кимберлитового вещества.

Ксенолиты карбонатных пород осадочного чехла. В кимберлитовом веществе количество карбонатных ксенолитов изменчиво и может составлять от первых процентов (иногда менее 1%) до первых десятков процентов. Их размер меняется до долей миллиметра до десятков сантиметров. Нередко в поперечном разрезе крупных обломков отмечается концентрически зональное строение, обусловленное процессами вторичной их переработки в самом кимберлитовом веществе.

Представляло интерес выяснить, в каком направлении изменяется изотопный состав осадочного карбонатного материала в результате этой вторичной переработки и можно ли на основании изотопных данных оценить роль глубинной углекислоты в преобразовании осадочных и образования собственно кимберлитовых карбонатов.

Для этих целей было опробовано 7 незональных и 14 зональных ксенолитов карбонатных пород из различных кимберлитовых трубок Сибири (Алакитское, Средне-Олененское, Мало-Куонапское, Верхне-Мунское, Чомурдахское, Огоньор-Моторчунское, Мерчимденское и Куранахское поля). Кроме этого, анализировался изотопный состав углерода и кислорода вмещающей эти ксенолиты массы.

Изотопный состав в изученных образцах варьирует в довольно широких пределах. В зональных ксенолитах – от $-0,3$ до $-20,4\%$ для $\delta^{13}\text{C}$ и от $+15,3$ до $+27,9\%$ для $\delta^{18}\text{O}$. Незональные характеризуются более узким диапазоном: $\delta^{13}\text{C}$ меняются от $-2,7$ до $-9,5\%$, а $\delta^{18}\text{O}$ – от $+15,6$ до $+19,9\%$. Отчетливо видно, что в большинстве зональных ксенолитов периферические зоны обеднены тяжелым изотопом $\delta^{13}\text{C}$ по сравнению с их центральными частями. Изотопный состав кислорода также отличается довольно существенным непостоянством, но отметить какое-либо однозначное изменение значений $\delta^{18}\text{O}$ не удается.

В целом, изотопный состав углерода и кислорода карбонатных ксенолитов из кимберлитовых трубок характеризуется повышенным содержанием легких изотопов ^{12}C и ^{18}O по сравнению с нормально-осадочными морскими карбонатами. Это говорит о том, что изотопный состав ксенолитов не является первичным, а представляет собой результат их вторичной переработки в самом кимберлитовом веществе. Преобразование обусловлено, скорее всего, изотопным обменом углекислоты ксенолитов с CO_2 , привносимой извне по каналу кимберлитовой трубы. Последняя характеризуется более легким отношением к осадочным карбонатам изотопным составом.

Некоторые образцы ксенолитов и вмещающей массы имеют очень легкий изотопный состав углерода. В этом случае в процессе преобразования кимберлитового материала принимают участие, по-видимому, углеводородные соединения, которые характеризуются более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$.

Не менее сложно и наблюдаемое распределение изотопов кислорода. Для глубинной углекислоты $\delta^{18}\text{O}$ должно задаваться составом кислорода глубинных силикатных пород (6 - 8%). Естественно, что при обработке осадочных карбонатов углекислотой с таким изотопным составом будет происходить их обогащение легкими изотопами ^{16}O . Если взаимодействие обломков осадочных карбонатов с пропитывающими кимберлитовое вещество углеродными соединениями происходило через водную фазу, тогда изотопный состав преобразованных карбонатов будет определяться составом кислорода воды и температурой, при которой происходит их взаимодействие.

Наблюдаемые в целом высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах из кимберлитов (+14 + +25%) свидетельствуют: а) о сохранении изотопной метки кислорода карбонатов первичноосадочного происхождения; б) о низких температурах их преобразования - не выше 150 - 200°C.

Карбонатное вещество цементирующей массы кимберлитов. Для изотопного анализа, как и в предыдущем случае, была подобрана коллекция проб из разных полей Якутской (Сибирской) провинции. В коллекцию вошли прежде всего кимберлиты, содержащие минимальные количества ксеногенного материала (ксенолиты вмещающих пород) и наименее измененные вторичными процессами. При подготовке проб к анализу все видимые включения ксеногенного карбонатного материала удалялись под бинокуляром.

Результаты изотопного анализа показывают, что диапазон колебания значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ достаточно велик. Так, для $\delta^{13}\text{C}$ он составляет от 0 до -9,5%, а для $\delta^{18}\text{O}$ - от +7,6 до +22,3%. Следовательно, часть проб с высокими значениями изотопного состава углерода и кислорода попадает в область значений, характерной для нормальноосадочных морских карбонатов. Это обстоятельство однозначно указывает на то, что и в образовании карбонатного цемента кимберлитов принимала участие коровая углекислота осадочного происхождения. С другой стороны, кроме этого, в их образовании существует и другая, изотопически более легкая CO_2 иного генезиса. Степень участия углекислоты из этих двух источников различная.

Так, цементирующее карбонатное вещество может либо почти целиком представлять переотложенный карбонат осадочного происхождения, либо заключать незначительную часть или почти нацело быть его лишенным. Следовательно, если происходило смешение, то изотопный состав углерода привносимой легкой углекислоты должен характеризоваться значениями $\delta^{13}\text{C}$, близкими или ниже самых низких значений, свойственных карбонатному веществу цемента, т.е. не выше -10 + -9%.

Отмечается четкая зависимость изотопного состава углерода от содержания карбоната в цементе породы; с увеличением содержания карбоната возрастают значения $\delta^{13}\text{C}$ и, наоборот, образцы с минимальным содержанием карбоната характеризуются наиболее низкими значениями изотопного состава углерода. Это также указывает на смешение коровой углекислоты осадочного происхождения с более легкой CO_2 иного генезиса.

Несмотря на довольно четкую корреляцию изотопного состава углерода с количеством рассеянного карбонатного вещества в кимберлитовом цементе, не отмечается никакой зависимости изотопного состава (углерода и кислорода) от процентного содержания обломочного материала в породе.

Полученные изотопные данные по карбонатным включениям в изученных кимберлитовых породах Сибири позволяют сделать следующие выводы:

а) в эндогенном процессе кимберлиообразования существенная роль принадлежит CO_2 , заимствованной из осадочных карбонатных пород. Она участвует в строении карбонатного цемента кимберлитов. В отдельных случаях карбонат цемента может возникнуть целиком за счет переотложения осадочных карбонатов;

б) наряду с углекислотой осадочного происхождения в формировании карбонатного вещества кимберлитов принимает участие и иная легкая CO_2 . Ее изотопный состав должен характеризоваться наиболее низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$, обнаруженными в карбонатном цементе изученных образцов кимберлитов - не выше -10 + 9%.

ГЛАВА VI. Карбонаты.

В этом разделе рассматриваются собственно карбонаты и карбонатитоподобные высокотемпературные карбонаты, с которыми связано редкометальное оруденение и другие виды полезных ископаемых. В число изученных объектов входят различные по генезису

карбонатиты. В первом случае их образование связано со становлением различных интрузивных массивов Тувы (Харлинский) и Монголии (Мушугай-Худук и Улугей-Хид). Вторая группа представлена молодыми и современными вулканитами юго-восточной Африки.

Описание изученных массивов в настоящей работе дается по литературным данным и данным коллег, совместно с которыми проводились рассматриваемые в работе изотопно-геохимические исследования.

Харлинский щелочный массив находится в бассейне реки Тарбагатай, в долине ее левого притока — ручья Харлы. Он залегает целиком в карбонатных породах и его интрузивные контакты совершенно согласны со слоистой структурой вмещающих мраморов.

Массив имеет зональную структуру. В направлении от вмещающих доломитсодержащих мраморов к интрузивным нефелиновым сиенитам наблюдается следующая последовательная смена щелочных пород: 1) силикатно-карбонатные образования (апатито-нефелино-пироксенокальцитовых и их разностей); 2) нефелино-пироксеновые породы (иолиты); 3) существенно нефелиновые щелочные породы (ювиты); 4) трахитоидные нефелиновые сиениты.

Карбонатные породы в пределах массива были образованы в послемагматическую стадию и залегают в виде жил, штокверков и карбонатных обособлений практически во всех разностях пород массива.

Все опробованные карбонаты условно разделены на три группы. В первую из них вошли вмещающие массив доломитсодержащие иdedо-ломитизированные мраморы. $\delta^{13}\text{C}$ для них меняется от -3,5 до -0,5%, а $\delta^{18}\text{O}$ — от +13,4 до +23,3%. Вторую группу составляют силикатно-карбонатные породы — кальцифиры. Пределы вариаций $\delta^{13}\text{C}$ для этой группы составляют от -5,8 до -2,1; для $\delta^{18}\text{O}$ — от +14,2 до +20,1%. Последние образовались, по всей видимости, в результате переработки вмещающих мраморов. Третью группу представлена карбонато-подобными породами. Они характеризуются широким спектром значений, перекрывающим предыдущие группы: $\delta^{13}\text{C}$ варьируют от -5,0 до -0,7%, а $\delta^{18}\text{O}$ — от +13,0 до +18,6%.

Щелочный комплекс Мушугай-Худук расположен на территории МНР в районе Центрального Гоби. Структурно он расположен в южном обрамлении раннекалендонской складчатой зоны и размещается среди палеозойских отложений, представленных рифтовыми известниками и терригенными отложениями с прослоями известняков и основных вул-

канитов.

Щелочной комплекс представлен эфузивной, субвулканической и интрузивной фацией (трахиты, трахилитариты, сиенит-порфиры, граносиениты и др.) верхнеурского возраста. Завершает формирование данного комплекса жильные и лакколитообразные тела магнетит-апатитовых пород и карбонатов (кальцитовых, карбонатно-флюоритовых, карбонатно-кремнистых, флюорито-целестино-кремнистых с баритом), а также отмечаются минерализованные зоны брекчированных пород.

Были проанализированы карбонаты из жил, зон брекчирования, и рудных штокверков рассматриваемого вулканического комплекса. Значения изотопного состава углерода в исследованных образцах лежат в пределах от -5,5 до +2,4%, а кислорода — от +9,1 до +24,7%. Причем, не отмечается никакой зависимости изотопного состава от типа карбонатных тел и их минеральных парагенезисов.

Массив Улугей-Хид расположен в пределах Восточно-Гобийской депрессии (МНР), наложенной на герцинское складчатое основание. В его строении выделяются вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы основного и среднего состава и мезозойские субшелочные породы среднего и кислого состава. Карбонатные проявления пространственно и, вероятно, генетически связаны с серией субшелочных пород.

Выделяются следующие группы карбонатных образований: 1) полосчатые апатит-кальцитовые породы; 2) окремненные апатит-кальцитовые породы; 3) брекции с карбонатным цементом; 4) безапатитовые карбонатно-силикатные породы; 5) кальцит вулканических пород.

Разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ в целом для них составляет от -14,5 до -0,6%; а $\delta^{18}\text{O}$ — от +8,1 до +30,9%. В то же время изотопный состав карбонатов отдельных групп довольно однороден. Наиболее обособленную группу составляют полосчатые апатит-кальцитовые породы. Они занимают узкую область наиболее низких значений изотопного состава, меняющихся от -11,0 до -7,3% для $\delta^{13}\text{C}$ и от +8,3 до +12,8% для $\delta^{18}\text{O}$. Карбонатное вещество отдельных групп характеризуется более тяжелым изотопным составом углерода и кислорода.

Карбонатитовые вулканиты Юго-Восточной Африки. В коллекции изученных образцов вошли пеплы, туфы, лавы, агломераты и дайки различных вулканов Уганды и Танзании, принадлежащих к западной зоне Восточно-Африканской рифтовой системы. Большая часть образ-

цов характеризует вулканическую постройку Калианго (Уганда).

Общий разброс значений изотопного состава углерода и кислорода для всех изученных образцов лежит в широких пределах: от -II, I до +2,4% для $\delta^{13}\text{C}$ и от +10,5 до +28,3% для $\delta^{18}\text{O}$. Отмечается четкая корреляция в изотопном составе углерода и кислорода, которая заключается в том, что высоким значениям $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ и наоборот. Характерно также, что все наиболее высокие $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ относятся к образцам туфов и агломератов. Лавы в большей степени обогащены легкими изотопами углерода и кислорода.

Корреляция в распределении значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ видна и на других изученных массивах карбонатитов. Она может объясняться двумя причинами. С одной стороны, это может быть следствие смешения карбонатного вещества из двух разных источников с разным исходным изотопным составом, а, с другой стороны, – результат фракционирования изотопов в процессе декарбонатизации захваченных карбонатных пород.

Принимая во внимание установленные закономерности распределения изотопов углерода и кислорода в метаморфических карбонатах и карбонатных включениях кимберлитов, которые аналогичны и для карбонатитов, можно думать, что решающим фактором корреляции $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных карбонатитах служит смешение карбонатного вещества, а процессы разделения изотопов при декарбонатизации если и происходят, то играют второстепенную роль.

Очевидно, что в случае смешения исходное карбонатное вещество источников должно иметь полярные значения изотопного состава. Один из них должен характеризоваться высокими $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Принимая во внимание тот факт, что часть образцов характеризуется изотопным составом, близким к составу нормальноосадочных морских карбонатов, можно с уверенностью говорить, что в процессе образования карбонатного вещества изученных пород принимает участие углекислота первичноосадочного происхождения, которая обычно заимствуется из вмещающих осадочных отложений.

Углекислота другого источника должна характеризоваться низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Ее происхождение обычно считается мантийным. Изотопный состав углерода этой CO_2 должно быть не выше самых низких значений, свойственных углероду группам апатит-кальцитовых пород (массив Улугей-Хид) и карбонатитовых лав (африканские вулканиты) и характеризоваться значением $\delta^{13}\text{C}$ не выше -12 + + -10%. Эта величина существенно отличается от принимаемой ныне

для углерода мантии (-8 + -6%).

Карбонатное вещество массивов Харлинский и Мушугай-Худук в отличие от предыдущих характеризуется более тяжелым изотопным составом: $\delta^{13}\text{C}$ для пород Харлинского массива не опускается ниже -5,8%, а для Мушугай-Худук – не ниже -5,5%. Это обусловлено большей степенью участия в их образовании вещества осадочных карбонатов, заимствованного из вмещающих пород. На этом фоне роль привнесенной глубинной CO_2 остается подчиненной.

Таким образом, основываясь на полученных изотопных данных для различных карбонатитов, можно заключить, что: во-первых, во всех рассмотренных случаях в эндогенном процессе карбонатитообразования широко вовлекается углекислота, заимствующаяся из первичноосадочных карбонатов вмещающих отложений. Ее источником не обязательно являются непосредственно вмещающие породы, она может быть заимствована из карбонатов близлежащих геологических объектов; во-вторых, изотопный состав карбонатитов обусловлен, в первую очередь, карбонатонасыщенностью разреза вмещающих пород. Карбонатное вещество массивов, заключенных в породах с существенным содержанием осадочных карбонатов (в рассмотренных примерах – Харлинский и Мушугай-Худук) характеризуются повышенными величинами изотопного состава углерода и кислорода по отношению к тем, которые заключены в практически бескарбонатных разрезах (Улугей-Хид и африканские карбонатиты); в-третьих, на основании закономерностей распределения изотопного состава углерода в карбонатах, заключенных в бескарбонатных вмещающих породах, можно оценить изотопный состав углерода эндогенной CO_2 . Поскольку существует смешение последней с углекислотой осадочного происхождения, то ее изотопный состав должен быть близким к самым низким реально полученным значениям $\delta^{13}\text{C}$ (карбонатитовые африканские лавы, полосчатые апатит-кальцитовые породы массива Улугей-Хид), т.е. не выше -12 + -10%. Вопрос о происхождении этой углекислоты остается открытым.

ГЛАВА IV. Об изотопном составе и происхождении глубинной углекислоты.

На примере рассмотренных метаморфических карбонатов Алдана, кимберлитовых пород Якутии и различных карбонатитов было показано, что весь спектр разброса значений изотопного состава углерода и кислорода высокотемпературных карбонатов можно объяснить смешением карбонатного вещества из двух различных источников.

Один из них представляет собой карбонатное вещество первично осадочного происхождения. Роль этого источника в процессе глубинного карбонатообразования разная – высокотемпературные карбонаты в некоторых случаях могут быть целиком образованы за счет переотложенных исходно осадочных карбонатных пород. Другой источник представлен углекислотой с низким изотопным составом. Согласно господствующим представлениям, происхождение последней обычно считается мантийным и она характеризуется изотопным составом углерода, присущему углероду мантии ($\delta^{13}\text{C} = -7\%$).

Однако, как было показано выше, изотопически легкая углекислота, которая принимает участие в образовании глубинных карбонатов, характеризуется более низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ ($-12 + -10\%$) по отношению к принимаемым ныне для углекислоты мантии ($-8 + -6\%$). Это означает следующее: во-первых, либо принимаемое сегодня значение $\delta^{13}\text{C}$ для мантийного углерода неверно и его следует опустить вплоть до величины $\delta^{13}\text{C} = -12 + -10\%$, либо, во-вторых, если мантийный углерод действительно характеризуется величиной -7% , то, в таком случае, легкая углекислота имеет не мантийное, а коровье происхождение.

В поисках ответа на этот вопрос обратимся к данным по изотопному составу углерода алмазов. Не подлежит никакому сомнению, что значительная часть алмазов образована в мантии (Галимов, 1981) и характеризует, соответственно, углерод мантии ($\delta^{13}\text{C} = -7 + -5\%$), тогда источник легкой углекислоты изученных высокотемпературных карбонатов не мантийный, а должен иметь коровье происхождение.

Относительно формы и локализации источника глубинной CO_2 нет никаких данных. Наиболее вероятно, этот источник локализован в нижних горизонтах земной коры и составляет один из компонентов глубинных флюидов (CO_2). Его углеродное вещество представляет собой усредненный коровий углерод. Это предположение вполне реально, поскольку в условиях высоких температур и давлений весьма возможна гомогенизация и усреднение изотопного состава углерода земной коры. Существующие расчеты среднего изотопного состава корового углерода не противоречат этому предположению (см. рисунок).

Изотопный состав кислорода глубинной CO_2 должен определяться кислородом окружающей среды – кислородом вмещающих силикатных пород ($\delta^{18}\text{O} = 7 - 10\%$).

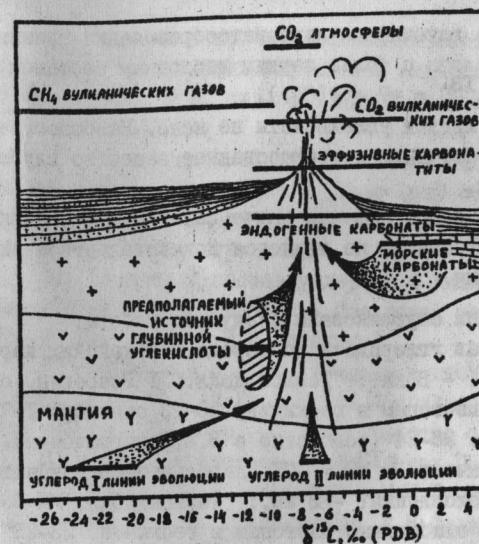


рис. Схема взаимоотношения источников углеродного вещества при формировании высокотемпературных карбонатов.

Приведенные рассуждения делают ненужным привлечение квенильного материала, хотя его неучастие в процессе глубинного карбонатообразования доказать нельзя.

Заключение.

Основываясь на результатах проведенного исследования изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах глубинного происхождения (карбонатиты, карбонаты кимберлитов и метаморфические карбонаты) в диссертационной работе защищаются следующие положения.

1. Дисперсия изотопных отношений углерода и кислорода в метасоматически преобразованных осадочных карбонатах, карбонатитах и карбонатных включениях в кимберлитах находится в одних и тех же пределах.
2. В карбонатах глубинного происхождения обычно обнаруживается линейная зависимость в распределении изотопного состава углерода и кислорода.
3. Во всех рассмотренных случаях высокотемпературного породообразования непременно участвуют преобразованные карбонаты осадочного происхождения.
4. Кроме углекислоты, заимствованной из первично осадочных

карбонатов, в процессе глубинного карбонатообразования принимает участие иная углекислота с более легким изотопным составом ($\delta^{13}\text{C} = -12 + -10\%$, $\delta^{18}\text{O} = +7 + +10\%$).

5. Происхождение легкой углекислоты не ясно. Наиболее вероятным ее источником может быть преобразованное вещество глубоких горизонтов земной коры.

6. Наиболее часто встречающееся значение $\delta^{13}\text{C} = -7\%$ для высокотемпературных карбонатов не является доказательством их мантийного происхождения.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

I. Изотопный состав углерода и кислорода в архейских карбонатах Алданского щита. - В кн.: "Тезисы докл. УП Всесоюз. симпозиума по стабильным изотопам в геохимии, 20-23 сентября 1976г., Москва", М., 1976, стр. 23-24 (совместно с В.И.Виноградовым).

2. Является ли значение $\delta^{13}\text{C} = -7\%$ карбонатитов показателем их мантийного происхождения? - В кн.: "Тезисы докл. УП Всесоюзного симпозиума по стабильным изотопам в геохимии, 23-26 декабря 1978г., Москва", М., 1978, стр. 70-71 (совместно с В.И. Виноградовым).

3. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных ксенолитов из кимберлитовых трубок Сибири. - Докл. АН СССР, 1978, т.239, № 6, стр. I437-I440 (совместно с И.П.Илупиным).

4. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и концентрация ^{14}C в карбонатитах вулкана Калианго (Юго-Восточная Африка). - Изв. АН СССР, сер. геол., 1978, № 6, стр. 33-41 (совместно с В.И.Виноградовым, А.А.Красновым, Л.Д.Сулержицким).

5. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов и графита метаморфических пород Алданского щита. - В кн.: "Карбонатное осадконакопление и проблема эвапоритов в докембрии. Тезисы докл. Всесоюз. семинара 6-9 июня 1978г., Ростов-на-Дону". Ростов-на-Дону, 1978, изд-во РГУ, стр. 100-101.

6. Изотопный состав углерода и кислорода кальцитов карбонатсодержащих пород Удокан-Шантарского района. - Литология и полезные ископаемые, 1980, № 4, стр. I31-I35 (совместно с Ю.Г.Волохиним).

7. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонате цементирующей массы кимберлитов Якутии. - В кн.: "Тезисы докл. УП Всесоюз. симпозиума по стабильным изотопам в геохимии, 11-14 ноября, Москва". М., 1980, стр. 48-49 (совместно с И.П.Илупиным).

8. Возможные причины изменения изотопного состава углерода и кислорода архейских карбонатов Алданского щита. - Докл. АН СССР, т. 258, № 5, стр. II95-II00 (совместно с В.И.Виноградовым, М.А.Лицаревым).

9. Роль осадочной углекислоты в эндогенном карбонатообразовании. В кн.: "Тезисы докл. Всесоюз. совещания по геохимии углерода, 14-16 декабря 1981г., Москва". М., 1981, стр. 37-39 (совместно с В.И.Виноградовым).

10. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах кимберлитовых трубок Сибири. - Советская геология, 1982, № 7, стр. 93-99 (совместно с И.П.Илупиным).

II. Изотопный состав углерода и кислорода апатит-кальцитовых пород района Улугей-Хид (Южная Монголия). - Изв. АН СССР, 1982, сер.геол., № 10, стр. 44-51 (совместно с В.П.Первовым).

12. Геохимия изотопов в офиолитах Полярного Урала. - "Наука", М., 1983, стр. I84 (совместно с М.И.Буякайте, В.И.Виноградовым, Б.Г.Покровским, А.А.Савельевым, Г.Н.Савельевой).