

Д.С. ШТЕЙНБЕРГ  
М.В. ЛАГУТИНА

УГЛЕРОД  
В  
УЛЬТРАБАЗИТАХ  
И  
БАЗИТАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого

Д.С. ШТЕЙНБЕРГ,  
М.В. ЛАГУТИНА

УГЛЕРОД  
В УЛЬТРАБАЗИТАХ  
И БАЗИТАХ

4316



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"  
Москва 1984



Штейнберг Д.С., Лагутина М.В. Углерод в ультрабазитах и базитах. М.: Наука, 1984.

Подведены итоги качественного и количественного изучения различных форм углерода в ультрабазитах и базитах в их полнокристаллических и неполнокристаллических фациях на основе комплекса методов — термомагнитного, термографического, электронно-микроскопического и др.

Табл. 25 + Приложение. Ил. 35. Библиогр. 194 назв.

Ответственный редактор  
доктор геолого-минералогических наук  
Г.Б. ФЕРШТАТЕР

## ВВЕДЕНИЕ

### ОБОСНОВАНИЕ, ЗАДАЧИ И СОДЕРЖАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Углерод — один из наиболее распространенных в природе элементов. В неорганическом мире в свободном виде он встречается в форме графита и алмаза, углекислоты (свободной и связанной в карбонатах и других минералах), карбидов железа (когенита) и кремния (муассанита), газообразных, жидких и твердых углеводородов (битумов), в том числе частично окисленных, смол и др.

Универсальные формы углерода, свойственные всем изверженным горным породам, — графит, редко алмаз, углекислота, карбиды (муассанит и когенит), углеводороды, битумы. Содержание свободного углерода измеряется обычно тысячными и сотыми долями процента, редко достигая 0,1%. Муассанит как акцессорный минерал в последнее время обнаружен практически во всех магматических и метаморфических породах, хотя и в незначительных количествах, измеряемых десятками и сотнями грамм на тонну; углекислота, помимо первичных и вторичных карбонатов, входит в состав многих силикатов, особенно водных (гидроксилсодержащих), таких, как амфиболы, слюды; различные виды битумов в тонкодисперсной форме обнаруживаются в количествах от десяти-тысячных до тысячных долей процента также практически во всех породах. Природа углерода, рассеянного в горных породах, далеко не всегда ясна. Если в осадочных породах органическое происхождение углерода несомненно, то в изверженных и метаморфических столь же несомненно присутствие как эндогенных, так и экзогенных форм, разграничение которых даже с помощью изотопного анализа [27] представляет собой не всегда разрешимую проблему. Если раньше углерод гидротермальных жил, содержащих кальцит, доломит и другие жильные минералы (антраксолит), рассматривали как заимствованный из осадочных толщ, содержащих свободный углерод, то теперь накапливается все больше и больше данных в пользу его ювенильного происхождения.

Углероду в горных породах различного состава и происхождения, включая ультрабазиты (пикриты, перидотиты, дуниты) и базиты (базальты, габбро), посвящено очень много работ. Хороший обзор по углероду в ультрабазитах сделан В.Н. Лодочниковым [73]. Есть сводки и обобщения по содержанию углерода в породах и минералах в карбонатной и некарбонатной формах [170, 22, 162] (табл. 1). Содержание "элементарного" углерода колеблется в ультраосновных породах в пределах 20–160 г/т, основных — 30–370, средних — 60–520 и кислых 60–400 [170].

В работе Дж. Хефса на основе большого числа анализов сделан интересный вывод о постоянстве содержания некарбонатного ("элементарного") углерода в магматических и метаморфических породах, состав-

Таблица 1

Содержание углерода и углекислоты в ультраосновных породах, вес. %\* [170, 162]

Порода	Место нахождения	CO <sub>2</sub>	C
Пикрит	Экенберг Морнхаузен, ФРГ	0,14	0,002
Перидотит	Гальгенберг, Винклари, ФРГ	0,19	0,016
Перидотит	Суимер, Норвегия	0,10	0,007
Перидотит	Гора Дун, Новая Зеландия	0,086	0,010
Дунит	Бьёргедален, Норвегия	0,022	0,008
Дунит	Рёдбергвир, Зандмёр, Норвегия	0,072	0,015
Перидотитовый нодуль	Вулкан Трон, Аризона, США	0,0117	0,0057
Перидотитовый нодуль	Перидот-ков, Аризона, США	0,0053	0,0026

лящем в среднем около 0,02% [170]. Близко к этому содержание углерода в каменных метеоритах — 0,04 [22]. Сводка по углероду в метеоритах сделана Г. Вдовыкиным [16]. Среднее содержание (в вес. %) углерода в ультраосновных и основных породах минимальное ( $1 \cdot 10^{-2}$ ) по сравнению с породами среднего ( $2 \cdot 10^{-2}$ ) и кислого ( $3 \cdot 10^{-2}$ ) составов [22]. По среднему содержанию углерода в земной коре имеются следующие данные: 0,87% [152]; 0,4–0,5% [19].

В последнее время сделаны новые находки в ультрабазитах широко распространенного в природе карбида кремния (муассанита): в ксенолите порфиrowого перидотита в кимберлитовой брекчии Восточно-Сибирской платформы [11] и в гипербазитах гранулитового комплекса [52], а также в щелочных ультрабазитах, сводка по которым сделана Ф.В. Каминским [53, 54].

Специфика базитов (габбро, базальтов) и ультрабазитов (дунитов, перидотитов, ультраосновных вулканитов — кимберлитов, пикритовых порфиритов и др.) — широкое распространение в них, как особенно показали наши исследования, карбида железа — когенита или природного цементита ( $Fe_3C$ ). Карбиды железа сосуществуют как с металлическим железом, так и со свободным углеродом в форме графита и при метаморфизме легко разлагаются, преобразуясь во вторичный графит и магнетит. Когенит в ассоциации с самородным железом был обнаружен еще в прошлом веке в метеоритах [193] и в базальтах и в их составе неоднократно описывался [153, 156, 119, 88, 165]. Он найден и описан в лунных породах [150, 159, 188], а недавно встречен в габбро-долеритах, серпентинизированных ультрабазитах и кимберлитах [7, 38, 129, 132, 133]. По-видимому, когенит значительно шире распространен в природе, чем это до сих пор считалось.

В последние годы появился ряд статей с указанием на присутствие алмазов в альпинотипных ультрабазитах [56, 55, 123, 105]. В отдельных случаях намечается корреляция содержания элементарного углерода и других элементов. Так, по Дж. Хефсу [170], в 34 базальтах, фенолитах и трахитах намечается корреляция между содержаниями хлора и элементарного углерода: первое меняется от 50–100 до 1900 г/т, второе соответственно от 100–200 до 350–520 г/т.

Основанием для постановки наших исследований послужили многочис-

ленные данные о постоянной примеси некарбонатного углерода в количествах около 0,1% в серпентинизированных дунитах и гарцбургитах альпинотипных и концентрически-зональных массивов (дунит-гарцбургитовой и дунит-клинопироксенитовой ассоциаций) Урала, Карелии, Кавказа, Саян и других регионов.

Во многих случаях форма некарбонатного углерода оставалась неустановленной [110, 6], иногда отмечалась карбидная форма, но без указания методов, какими она определялась [73, 79; см. также табл. 19]. Иногда в серпентинизированных ультрабазитах был обнаружен графит в тонкодисперсной форме, в виде скоплений или жилок [94, 10, 58, 59]. В гарцбургитах Западных Саян был обнаружен когенит в сростании с самородным железом [38] в тяжелой фракции, выделенной из 50-килограммовой протолочки.

Прямое отношение к проблеме имеют также обнаруженные в свежих дунитах Нижне-Тагильского массива скопления газа, состоявшие в основном из метана и водорода, что свидетельствовало о восстановительном характере среды в момент формирования пород [42]. Об этом же говорили многочисленные находки самородного железа и его сплавов в различной пропорции с никелем в серпентинизированных ультрабазитах, сведения о которых приведены П. Рамдором [88].

Экспериментальные и теоретические исследования А.А. Маракушева [77] показали значительные вариации отношения вода-водород в ходе серпентинизации ультрабазитов в результате реакции воды с двухвалентным железом силикатов исходных ультрабазитов. Доля водорода может достигать 90% и более. Такие же величины дает Х. Югстер [161] для буфера железо-магнетит при 400°C. Это приводит к резкому увеличению избытка общего давления над давлением воды и значительно снижает температуру реакции оливин + вода = серпентин + брусит. В связи с этим поведение углерода при серпентинизации представляло особый интерес как показатель окислительно-восстановительных условий процесса и состава серпентинизирующих растворов, что важно при изучении эндогенных процессов.

Проведенные нами исследования на уральском материале с использованием для сопоставления материалов из других регионов имели целью более точное установление форм нахождения углерода, количественную их оценку в серпентинизированных ультрабазитах в связи с различными типами серпентинизации. В основу исследований была положена ставшая традиционной классификация типов ультрабазитов и их серпентинизации, принятая в мировой и отечественной науке, дополненная и детализированная исследованиями Д.С. Штейнберга и И.С. Чашухина [134, 135]. Согласно этой классификации среди зернистых ультрамафитов ("интрузивных") прежде всего выделяются два главных дискретных типа: мантийные респиты и внутрикоровые дифференциаты основных магм (стратиформные); первый тип в свою очередь подразделяется на дунит-гарцбургитовую ("альпинотипную") и дунит-клинопироксенитовую ("концентрически-зональную") ассоциации. Для мантийных респитов характерна однородность состава, существование мирового типа стандартной железистости (8–10%), отсутствие пространственных градиентов железистости как по вертикали, так и по горизонтали, широкое развитие ранней безмагнетитовой ("петельчатой") серпентинизации, захватывающей целиком все массивы.

Для стратиформных ультрабазитов, напротив, характерны неоднородность состава оливина, выражающаяся в градиенте его железистости по вертикали (с изменением ее от 6–8% внизу до 15–20%

вверху), в вариациях железистости минерала в повторяющихся по вертикали ритмах даже внутри внешне однородных дунитов и, по-видимому, в отсутствии ранней регрессивной серпентинизации. В них она контролируется зонами проницаемости и носит наложенный характер.

В основу классификации процессов серпентинизации мантийных ультрабазитов положено выделение давно подмеченных двух главных типов: 1) ранней серпентинизации, протекающей в форме петельчатого поперечно-волокнутого серпентина\*, развивающегося безразлично к границам зерен оливина, без выделения магнетита, хотя и с окисленным железом в серпентине и с выделением когенита и 2) антигоритовой перекристаллизации, сопровождающейся выделением большей части железа в форме магнетита и как следствие снижением железистости серпентина до 1–2% [134]. Когенит при этом, по-видимому, преобразуется в смесь магнетита и графита.

В доантигоритовую стадию происходит рекристаллизация раннего серпентина с образованием волнистых жил или секториальных агрегатов поперечно-пластинчатого лизардита 2-й генерации. Следующим по времени доантигоритовым процессом, связанным с воздействием кислых интрузий, является образование хризотила в ассоциации с магнетитом и бруситом.

Ниже приводится схема последовательности минеральных фаций при регрессивном и прогрессивном изохимическом метаморфизме ультрабазитов ряда дунит–гарцбургит при участии воды (по уточненным данным [134]):

1. Регрессивный метаморфизм. Устойчив хромшпинелид. Исходные породы: оливин + энстатит + хромшпинелид.  $T > 700^{\circ}\text{C}$ . Промежуточная стадия: оливин + энстатит + тремолит (за счет диопсида, растворенного в энстатите) + хромшпинелид. Конечный продукт: оксизлардит + брусит + когенит.  $T < 380^{\circ}\text{C}$ .

2. Прогрессивный метаморфизм (перекристаллизация) продуктов ранней серпентинизации, т.е. регрессивного метаморфизма:

без изменения минерального состава (сегрегация с образованием лизардита 2); с изменением минерального состава и замещением хромшпинелида и когенита магнетитом.

Сохранение лизардит-бруситового парагенезиса с образованием магнетита и неустойчивостью хромшпинелида — обрывается и замещается магнетитом. Характерен перекристаллизационный — сегрегированный лизардит 2.

Образование парагенезиса хризотил–брусит–магнетит.

Возникновение парагенезиса антигорит–брусит–магнетит при полной (обычно) перекристаллизации породы.

Исчезновение брусита. Образование парагенезиса оливин–антигорит–магнетит.  $T = 380\text{--}500^{\circ}\text{C}$ .

Исчезают серпентиновые минералы. Образуется парагенезис оливин–тальк–магнетит. Оливин нередко в форме игольчатых кристаллов, образующих радиально-лучистые сростки ("солнца").  $T = 500\text{--}670^{\circ}\text{C}$ .

Образование оливин-антофиллитовых (куммингтонитовых) пород с магнетитом вместо хромшпинелида.  $T = 670\text{--}700^{\circ}\text{C}$ .

"Регенерация" — образование энстатит-оливиновых пород, но с замещением хромшпинелида магнетитом.  $T > 700^{\circ}\text{C}$ .

Температуры приведены примерно на основе экспериментов Н. Боуэна и О. Таттла при давлении воды 2 кбар, равном общему [14].

По данным Д.С. Штейнберга и И.С. Чашухина [134, 135], степень ранней серпентинизации коррелируется с составом возникающих в ходе ее минералов: с увеличением степени серпентинизации меняются коэффициенты распределения железа между бруситом, хромшпинелидом и силикатами. Это может быть объяснено только серпентинизацией при

\* Лизардита 1-й генерации — "альфа-хризотила" — по В.Е. Трёггеру [106]; "хризотила" — по В.Н. Лодочкикову [73] и др.; "лизардита" — по В.Р. Артемову [5] и др.

различных температурах, определяемых парциальным давлением воды. Поэтому различная степень серпентинизации характеризует минеральные фации, образовавшиеся при различном парциальном давлении воды, т.е. при различном избыточном давлении на твердые фазы. Таким образом, степень серпентинизации характеризует не стадии, а фации процесса. Поперечно-волокнистый серпентин, образующийся при ранней серпентинизации, мы называем исходя из формы его развития петельчатым серпентином. По химическому составу — это оксисерпентин или лизардит 1-й генерации, представляющий ряд твердых растворов магнезиального серпентина теоретического состава ( $H_4Mg_3Si_2O_9$ ) и ферриамезита ( $H_4Mg_2Fe_2^{3+}SiO_9$ ).

Ввиду почти полной неизученности исследуемого вопроса и в связи с тонкодисперсными структурами серпентинизированных ультрабазитов основное содержание работы составили освоение, поиски и разработка методов качественного и количественного определения различных форм углерода в тонкодисперсном состоянии — свободной (графитной), карбидной, карбонатной, битумной, газовой — углеводородной и углекислой.

Помимо трудностей, связанных с ультрадисперсностью продуктов серпентинизации (доли микрона), большим препятствием являлось отсутствие методов: разделения элементарного и карбидного углерода. Во всех обзорах [170, 110,6 и др.] выделяются только две формы углерода — карбонатная и некарбонатная.

Некарбонатный углерод, называемый Дж. Хефсом "элементарным", объединяет свободный углерод и карбидный, ибо определяется на основе количества углекислоты, получаемой путем окисления углерода, оставшегося после разложения карбонатов кислотами. При стандартном ходе анализа возможна потеря карбидного углерода, ибо карбиды железа, так же как и карбонаты, разлагаются кислотами, только более концентрированными. Выделяющиеся при этом углеводороды, как правило, удаляются. В особых случаях, а именно при обработке кислотами серпентинизированных ультрабазитов, углеводороды, образующиеся при разложении карбидов железа (когенита), окисляются до углекислоты, которая добавляется к  $CO_2$ , полученной при разложении карбонатов, и тем самым увеличивает количество карбонатного углерода. Этот случай рассмотрен нами далее более детально.

В связи со сказанным оценка содержаний карбидного углерода в горных породах на основе содержаний карбонатного и некарбонатного углерода невозможна. Приводимые в литературе содержания "элементарного" углерода, как мы видели, либо включают в себя также карбидный углерод, либо дают только действительно свободный углерод (если карбиды, как правило, при обработке кислотами разлагаются). Контролем может быть содержание общего углерода, получаемое путем прокалывания при температуре  $1300^\circ C$  в атмосфере кислорода. При этом разница между полученным таким путем содержанием общего углерода и суммой карбонатного и некарбонатного углеродов, полученной путем разложения карбонатов в кислотах и последующего окисления оставшегося углерода до углекислоты и ее определения, может характеризовать содержание карбидного углерода.

Учитывая сказанное, при выполнении исследований мы обратили особое внимание на разработку методики количественного определения трех главных форм углерода в изверженных горных породах: действительно элементарной (или свободной, представленной в подавляющей части графитом), карбонатной и карбидной. Судя по литературным и нашим данным, карбонатная форма представлена либо обособленными минералами — карбонатами кальция, магния, железа, либо углекислотой, во-



дящей в состав водных минералов. При разработке этой методики была использована комбинация методов: термомагнитного для определения когенита; селективного растворения для определения примеси углекислоты в составе брусита; химико-аналитического (весового и объемного) для определения содержаний общего углерода и углекислоты; кулонометрического (электрохимического), основанного на сгорании каждой формы углерода при определенной температуре и определении количества образующейся при этом углекислоты; растворения в сильных кислотах и исследования углерода в нерастворимом остатке; растворения в слабых кислотах с целью растворения карбидного углерода; люминесцентно-битуминологического для определения типа и количества органического углерода; хроматографического с применением объемного для определения состава газовых включений и термовесового — для определения углерода в минералах в группе брусита в ультрабазитах.

Полученные результаты сопоставлялись и проверялись с помощью специальных экспериментов, что обеспечивало надежность полученных значений содержаний главных форм углерода: карбидной, свободной и карбонатной. Всего было сделано 190 определений общего углерода весовым методом и 217 определений углекислоты объемным методом. Проведено 240 определений свободного углерода. 50 проб подвергнуто химическому растворению в уксусной, плавиковой и соляной кислотах. Кулонометрическим методом сделано 190 определений, из них 90 — общего углерода, 20 — суммы карбидного и свободного, 24 — графитного, 28 — карбидного, 28 — углекислоты, входящей в состав брусита. Термомагнитным методом исследовано 68 проб, люминесцентно-битуминологическим — 35, хроматографическим — 28. Проведено исследование семи проб термовесовым методом.

В лабораториях Института геологии и геохимии УНЦ АН СССР проведены термовесовые, рентгеноструктурные, электронноскопические исследования определения углерода объемным и газом — хроматографическим методами. М.В. Лагутиной в Институте геофизики УНЦ АН СССР выполнены термомагнитные исследования под руководством И.А. Свяжиной, в Центральном научно-исследовательском институте стандартных образцов (ЦНИИСО) при консультации Т.В. Городенцевой — кулонометрические определения. Дополнительно с целью контроля выполнены определения различных форм углерода в Восточном углекислым институте (ВУХИИ) аналитиками З.Б. Клепцовой, М.А. Сундуковой, в Институте химии УНЦ АН СССР аналитиком Ж.Р. Высоцкой, Восточном институте огнеупоров (ВостИО) аналитиком С.М. Перепелициной. Результаты контрольных определений приведены в общих таблицах вместе с основными (в Приложении).

Авторы выражают признательность геологам, любезно представившим свои коллекции для исследований.

Работа в основном написана на материале наших исследований, выполненных в период 1971—1979 гг., составлявших часть более широкой программы изучения ультрабазитов Урала и других регионов. Знакомство с литературой показывает, что наши исследования — первая попытка количественной оценки различных форм углерода при серпентинизации и установления связи карбидной, карбонатной и свободной форм углерода со степенью и типами серпентинизации.

Авторы признают, что их исследования — только начало систематического изучения поведения перечисленных выше форм углерода в магматических породах различного состава, фаций глубинности и происхождения. Даже в ультрабазитах детальными исследованиями охвачены только

мантейные рститы, и то преимущественно дуниты как наиболее простые по исходному химическому и минеральному составу, что сводит к минимуму число переменных факторов, влияющих на состав продуктов преобразования пород. Гарцбургиты изучены значительно слабее. Данные по базитам и ультраосновным вулканитам (меймечитам, пикритовым порфиритам, кимберлитам) сугубо предварительны; тем не менее результаты изучения показывают универсальность карбидов как формы нахождения углерода в магматических породах и продуктах их преобразования.

Несмотря на ограниченность полученных данных, можно с уверенностью судить, с одной стороны, о широком распространении карбидов в земной коре, с другой — о возможности образования их, так же как и самородного железа, в постагматическую стадию при гидротермальных процессах в восстановительных условиях.

Мы сознательно воздержались от термодинамического анализа процессов, вызвавших появление различных форм углерода ввиду сложности состава природных систем, не поддающихся точному расчету, сосредоточив все усилия на распознавании равновесных минеральных парагенезисов и надеемся продолжить свои исследования.

#### ФАКТИЧЕСКАЯ ОСНОВА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе [134] приведены характеристики массивов Урала с указанием места взятия проб, отобранных И.С. Чацухиным, коллекция которого послужила основой наших исследований.

Массивы других регионов, из которых брались пробы для исследования, охарактеризованы по литературным источникам.

Для исследования были взяты:

1. Мантейные ультрабазиты Урала, представленные дунит-клинопироксенитовой (платиноносной) и дунит-гарцбургитовой (альпинотипной, хромитоносной) ассоциациями [75] с подразделением их по степени серпентинизации, которая в свою очередь определялась по плотности пород или (реже) по наблюдениям в шлифах. Для сравнения с ними исследованы дуниты дунит-клинопироксенитовой ассоциации платформенных областей (массив Кондер на юго-востоке Сибирской платформы), альпинотипные ультрабазиты Западных Саян и Срединно-Атлантического хребта;

2. Стратиформные ультрабазиты Урала (Сарановский массив на западном склоне Урала). Для сравнения с ними — стратиформные ультрабазиты Иокко-Довыренского массива Северного Прибайкалья;

3. Серпентинизированные ультраосновные вулканиты из различных регионов: пикритовые порфириты (Средний Урал, Южный Тянь-Шань), меймечит (Гулинский массив, север Сибирской платформы), кимберлиты (Якутия);

4. Базиты Урала — габброиды и возникшие на их месте амфиболиты; базальты, в которых уже давно известен когенит в ассоциации с самородным железом.

Пробы, взятые нами на исследование, отбирались из скважин с глубины от нескольких до тысячи и более метров, а также с поверхности массивов.

Характеристика каменного материала с указанием названия породы, места взятия пробы, автора коллекции, степени и типа серпентинизации, а также результаты наших исследований приводятся в сводной таблице фактического материала (Приложение).

Ниже приводится краткая характеристика исследованных нами пород и массивов.

Продукты ранней серпентинизации мантийных ультрабазитов дунит-клинопироксенитовой ассоциации Урала (Платиноносный пояс) исследованы в основном на примере двух наиболее типичных массивов — Кытлымского и Нижне-Тагильского. Первый детально закартирован и описан А.А. Ефимовым и Л.П. Ефимовой [39], второй — Н.К. Высоцким [26], А.Н. Заварицким [40, 41], И.А. Малаховым и Л.В. Малаховой [76] и др.

В Кытлымском массиве, в так называемом Иовском теле, слагающем дунитовое ядро среди клинопироксенитов, на поверхность выходят свежие или слабо серпентинизированные дуниты со степенью серпентинизации до 40%, с железистостью оливина от 9 до 12%.

В Нижне-Тагильском массиве, наиболее крупном в Платиноносном поясе (площадь выхода дунитов составляет 29 км<sup>2</sup>), И.С. Чашухиным отобраны пробы из естественных обнажений по серии профилей через весь массив. Нами исследованы пробы, отобранные им по широкому профилю через гору Соловьеву, характеризующие дуниты со степенью серпентинизации от 50 до 100% при железистости оливина от 6 до 12%.

Таким образом, Кытлымский и Нижне-Тагильский массивы в совокупности позволили охарактеризовать интервал серпентинизации от 0 до 100%.

Был исследован образец дунита самого северного массива Платиноносного пояса Урала — Хорасюрского, из Тухландинского дунитового тела, расположенного в юго-западной части массива.

Дуниты этой ассоциации платформенных областей входят в состав так называемых щелочно-ультраосновных комплексов, широко представленных на Сибирской платформе и на Кольском полуострове.

Дуниты по химическому и минеральному составу тождественны рассматриваемым выше дунитам дунит-клинопироксенитовой ассоциации Урала (Аляски и других регионов) и аналогичны им по условиям залегания, слагая массивы центрального типа с дунитовым ядром и клинопироксенитовой аподунитовой периферией.

Для исследования нами были взяты пробы дунита из Кондерского массива — наиболее восточного из серии аналогичных массивов, окаймляющих с юго-востока Сибирскую платформу. Массив имеет в плане округлую форму с диаметром 5–6 км и окаймлен клинопироксенитами. Степень серпентинизации исследованных дунитов, 20–40%, железистость оливина 10%.

Поведение углерода в серпентинизированных дунитах и гарцбургитах дунит-гарцбургитовой (альпинотипной) ассоциации изучалось нами на материале уральских массивов, принадлежащих в основном главному перидотитовому поясу (Кемпирсайскому), частью — восточным поясам.

Из перидотитового пояса исследованы породы массивов (с юга на север): Кемпирсайского, Хабаровинского, являющегося северным его продолжением, Восточно-Тагильского, Войкаро-Сынынского, Рай-Из; из восточного пояса — Баженовского и Алапаевского. За пределами Урала привлечены материалы из Иджимского плутона в Западных Саянах.

Уральские массивы принадлежат в основном к раннесилурийской офиолитовой формации, приуроченной к ранним стадиям эвгеосинклинального развития. Для уральских и сибирских гарцбургитов этой ассоциации характерен тип, содержащий около 15–25% энстатита.

Ниже приводится краткая характеристика исследованного материала по отдельным массивам.

Кемпирсайский массив — самый крупный из альпинотипных массивов на Южном Урале. Подробно массив описан в [85]. Внешней особенностью некоторых ультрабазитов массива является их сажистый

облик за счет развития тонкодисперсных сульфидов. В связи с разведкой хромита он пробурен до глубин свыше 1400 м. Скважины, из которых брались пробы, находятся в так называемом юго-восточном сводовом поднятии массива.

Нами была отобрана коллекция проб серпентинизированных на 70—100% дунитов из керн скважин Алмаз-Жемчужного и Молодежного месторождений с различной глубины (от 80 до 1000 м), взяты пробы из керн поисково-структурной скв. 214 в северной части массива с целью опробования "сажистого вещества" по плоскостям скольжения ультрабазитов на графит.

Пробы в основном использовались для определения терромагнитным методом когенита, который впервые был обнаружен в пробах из скв. 133 Алмаз-Жемчужного и из скв. 103 Молодежного месторождений [136, 64, 178, 179].

Хабарнинский массив является продолжением Кемпирсайского массива на север. В основном массив сложен гарцбургитами, дунитами и клинопироксенидами.

Нами исследовались пробы серпентинизированных на 40—70% дунитов из керн скв. 372 с глубин 782 и 968 м, а также серпентинизированные на 60—95% гарцбургиты из керн скв. 391 с различной глубины от 70 до 1000 м.

Образцы Восточно-Тагильского массива взяты из Красноуральского месторождения хризотил-асбеста, расположенного внутри Серовско-Невьянского пояса дунит-гарцбургитовых массивов примерно на широте города Нижнего Тагила.

По имеющимся данным массив сформировался в раннем силуре, ибо обломки слагающих его пород найдены в туринской свите верхнего лудлова [71].

Нами исследованы пробы почти нацело серпентинизированных дунитов из безрудной части Красноуральского месторождения, а также серпентинизированные гарцбургиты из скв. 203 с глубин от 40 до 500 м. С так называемого Луковского участка этого массива исследовались пробы серпентинизированных от 60 до 90% гарцбургитов из керн скв. 2925 с глубины от 48 до 90 м.

Баженовский массив расположен на Среднем Урале в восточной области развития альпинотипных ультрабазитов. Ультрабазиты залегают среди вулканогенно-осадочных толщ (силур) и входят в субстрат гнейсовых комплексов. Массив известен месторождениями хризотил-асбеста, был описан П.М. Татариновым [103], Г.Н. Судиловским [101], К.К. Золоевым [45] и др.

Для исследования поведения углерода в ультрабазитах с большой глубины были отобраны пробы из скв. 1956 с глубины свыше 1000 м, которые представляют в разной степени (от 40 до 60%) серпентинизированные дуниты.

Алапаевский массив — один из крупнейших массивов восточной зоны, расположен к северу от Баженовского. Исследовались три монофракции оливина из керн скв. 2380 с глубины от 120 до 211 м (табл. 11).

Войкаро-Сыньинский массив — самый крупный массив альпинотипной ассоциации на Полярном Урале. Первыми его исследователями были А.Н. Алешков [3] и А.Н. Заварицкий [43]. Геолого-петрографическая характеристика массива приведена в работе Г.Н. Савельевой [91]. Большая часть массива сложена гарцбургитами, в меньшей степени распространены дуниты и войкариты (оливин-антигоритовые породы). Была исследована и проба свежего гарцбургита из этого массива.

Массив Рай-Из является продолжением на северо-восток Войкаро-Сынынского массива. Впервые детально описан А.Н. Заварицким [43].

Нами исследованы пробы серпентинизированных на 30—80% дунитов и серпентинизированных на 13—46% гарцбургитов, отобранные по меридиональному пересечению массива вдоль р. Сось-Конгор.

Для сравнения с уральскими альпинотипными ультрабазитами были исследованы наполовину серпентинизированные дунит и гарцбургит района Саянского месторождения хризотил-асбеста, приуроченного к Иджимскому гипербазитовому плутону. Он расположен в Западных Саянах и приурочен к глубинному разлому, который отделяет каледониды Западных Саян от средне-верхнепалеозойских сооружений Тувы [38].

Образцы для исследования представил нам А.К. Сибилев, который вместе с В.П. Еремеевым занимался изучением ультрабазитов Иджимского плутона. Этими исследователями во всех породах всех блоков Иджимского плутона отмечено присутствие самородного железа в сростании с когениом. Терромагнитным методом нами было подтверждено присутствие когениа в этих породах.

Продукты рекристаллизации (ресерпентинизации) представлены породами массивов Урала и Срединно-Атлантического хребта.

Верхне-Тагильский массив расположен на широте города Верх-Нейвинска. Широко развиты процессы антигоритизации (под влиянием Верхне-Исетского гранитного массива).

Исследовались продукты перекристаллизации серпентинизированных дунитов и гарцбургитов из керн скважин этого массива.

Аккаргинский массив расположен в верховьях р. Тобол к западу от реки Аккарга, по которой он получил свое название. Массив входит в состав одного из восточных поясов дунит-гарцбургитовой формации Урала, к которому примыкает Джетыгаринский массив с одноименным месторождением хризотил-асбеста, Аккаргинский с одноименным месторождением хромита и Буруктальский с одноименным месторождением никеля. Исследовалась проба рекристаллизованного лизардитового серпентинита из скв. 13, с глубины 125 м.

Баженовский массив описан нами выше. Исследовалась проба рекристаллизованного лизардитового серпентинита, хризотилового серпентинита из керн скв. 1, отобранного с глубин 750—770 м.

Из Восточно-Тагильского массива выше исследовалась проба рекристаллизованного лизардитового серпентинита с Луковского участка из керн скв. 2925 с глубины 101 м.

Для сравнения с альпинотипными гипербазитами континентов нами исследовались лерцолиты и гарцбургиты срединно-океанических хребтов. Гарцбургиты по железистости аналогичны альпинотипным [37, 146]. Серпентинизация океанических гипербазитов проходила в две стадии: вначале шло замещение оливина и образование псевдоморфных структур, затем образование различных модификаций серпентина [37]. Исследовались предоставленные нам Л.В. Дмитриевым (ГЕОХИ, Москва) две пробы рекристаллизованного лизардитизированного гарцбургита.

Продукты антигоритизации представлены на материале четырех уральских массивов.

Брусит антигоритовые серпентиниты и антигоритовые дуниты исследовались из Верхне-Тагильского массива.

Из Баженовского массива исследовались антигоритизированные дуниты и гарцбургиты из керн скв. 1956 с глубин от 400 до 800 м.

Вдоль западного контакта Нижне-Тагильского массива серпентинизированные дуниты под влиянием регионального метаморфизма альбит-эпидот-амфиболитовой ступени, приуроченной к узкой меридиональной зоне, преобразованы, как это впервые отметил А.Н. Заваарицкий [40], в брусит-магнетит-антигоритовые серпентиниты. Последние исследовались нами из западной части широтного профиля через гору Соловьеву.

Из Полевского массива был исследован материал по апогарцбургитовым серпентинитам, залегающим в виде согласных пластообразных тел среди зеленокаменных силурийских толщ южной части Тагильского прогиба.

Продукты серпентинизации стратиформных ультрабазитов исследовались нами на примере Сарановского (Урал) и Иокко-Довыренского (Северное Прибайкалье) массивов.

Сарановский ультрабазитовый комплекс расположен на западном склоне Среднего Урала и получил известность благодаря залегающему в нем месторождению хромитов, известному еще с первой половины прошлого столетия. Залегает среди метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации песчано-глинистых осадков венда и верхнего рифея Центрального Уральского поднятия, смятых вместе с ультрабазитами в крутопадающие складки. Комплекс приурочен к северной части пояса ультрабазитов, протягивающегося в меридиональном направлении почти на 100 км и согласно с вмещающими толщами. Комплекс состоит из двух массивов общей длиной до 5 км, разделенных промежутком до 1 км. Северный массив, из которого взяты пробы для исследования, имеет размер 400 м X 2 км и круто падает на восток. По данным бурения массив имеет стратифицированное строение и в нижней части разреза сложен аподунитовыми серпентинитами, переходящими кверху в гарцбургиты с постепенно возрастающей железистостью от 12% внизу до 18% вверху с тонкими пластами хромититов, приуроченных к нижней части разреза. Гарцбургиты имеют пойкилитовую структуру с идиоморфными вростками оливина среди более крупных зерен энстатита. Все породы нацело серпентинизированы [44, 49].

Нами исследовались рекристаллизованные лизардитовые и антигоритовые серпентиниты, отобранные с поверхности.

Иокко-Довыренский габбро-перидотитовый массив залегают согласно среди верхнепротерозойских вулканогенных толщ, представляя собой типичную первично расслоенную интрузию, в нижней части которой залегают дуниты. Формировался массив в верхнем структурном этапе верхнепротерозойской платформы [33]. Нами исследовался неизменный дунит.

Из серпентинизированных ультраосновных вулканитов мы исследовали пикритовые порфириды, меймечиты и кимберлиты, исследовались образцы пикритовых порфиридов, отобранных по р. Куся на Среднем Урале и на Южном Тянь-Шане с хребта Нурали. Пикритовые порфириды с Тянь-Шаня аналогичны уральским, которые относятся к так называемому Вишерско-Сарановскому поясу, расположенному на западном склоне Среднего и Северного Урала [99].

Пикритовые порфириды содержат в фенокристаллах оливин, замещенный серпентином и тальком; основная масса превращена в тонкодисперсный агрегат серпентина, талька и магнетита. Клинопироксен отсутствует.

Образцы меймечитов исследовались из Гулинского массива на севере Сибирской платформы (междуречье Меймеча и Котуя). Порода значительно серпентинизирована, примерно на 50%; почти половина по

объему занята порфиroidными выделениями серпентинизированного оливина среди плотной темно окрашенной основной массы с мелкими минералами из серпентина (антигорита и лизардита) карбоната [15].

Кимберлиты исследовались на примере отдельных трубок Якутии (см. Приложение).

Базиты исследовались нами на уральском материале.

Образцы базальтов взяты из триасовой трапповой формации Урала: с Южного Урала, р-он Челябинска и Зауралья, р-н Юламаново [47].

Образцы габбро и апогаббровых амфиболитов исследовались с Кусинского титано-магнетитового месторождения (Южный Урал). Месторождение представляет собой пластообразные залежи ильменит-магнетитовых руд (15%  $TiO_2$ ), залегающих внутри первично-горизонтальных расслоенных габбровых интрузий, подвергшихся динамометральному метаморфизму в связи со средней рифейской складчатостью.

Руды интенсивно деформированы и преобразованы в агрегат бедного титано-магнетита и ильменита. Первичные вмещающие породы представляют собой офитовые гиперстен и керсутит, содержащие нормальные лабрадоровые габбро с вкрапленностью титано-магнетита и ильменита. Габбро обладают трахитоидной текстурой, согласной с контактами этого интрузивного тела и рудными пластами.

В результате метаморфизма габбро преобразованы в обычные андезиновые амфиболиты с обыкновенной интенсивно окрашенной синезеленой (под микроскопом) роговой обманкой. Магнетит в амфиболитах отсутствует, замещаясь полностью амфиболом. Свежее массивное габбро залегает среди амфиболитов в виде останцов типа линзовидных будин. Амфиболиты местами эпидотизированы.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Целью методов было определение свободного, карбидного, карбонатного, битумного и углеводородного углерода в серпентинизированных ультрабазитах-дунитах и гарцбургитах. Последние две формы присутствуют в ничтожных количествах, составляющих не более 1—2% от общего содержания углерода в породах. Главное внимание поэтому было уделено определению первых трех форм углерода.

Свободный углерод определялся как нерастворимая в кислотах форма элемента в остатке после обработки порошка породы кислотами и по разнице между содержаниями общего углерода, с одной стороны, суммы карбонатного и карбидного — с другой. Предпочтение было отдано второму методу, учитывая, что при обработке кислотами когенит может иногда разлагаться с выделением свободного углерода в форме графита и тем самым увеличивать его содержание против истинного. Первым методом поэтому были сделаны лишь единичные определения, подтвердившиеся вторым методом. Электронно-микроскопическое исследование показало, что свободный углерод представлен графитом. Этот минерал по многочисленным литературным данным сгорает при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  и выше в зависимости от степени дисперсности. Эта температура была использована для определения графитного углерода после сгорания карбида железа, которое по литературным данным начинается при  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ . Мы приняли температуру  $400^{\circ}\text{C}$  с тем, чтобы ускорить процесс. Проверка показала, что после сжигания пробы при этой температуре термомангнитный анализ обнаруживает отсутствие когенита в анализируемом материале, а свободный углерод остается. Температура сгорания муассанита значительно выше ( $1200^{\circ}\text{C}$ ).

Поскольку брусит диссоциирует также при  $400^{\circ}\text{C}$  и содержит небольшую примесь углекислоты, которая при этом выделяется, мы перед сжиганием проб удаляли брусит и связанную с ним углекислоту растворением его в уксусной кислоте. Сжигая после этого пробы в токе кислорода при  $400$  и  $600^{\circ}\text{C}$ , мы определяли карбидный углерод и сумму его со свободным, а содержание углекислоты, связанной в брусите, по разнице общего углерода, определяемого в пробах путем сжигания при  $1300^{\circ}\text{C}$  без предварительного удаления брусита и в пробах, подвергшихся растворению.

Ниже приводится схема количественного определения форм углерода кулонометрическим методом.

Прямое определение углекислоты в породах стандартным методом путем растворения в кислотах и фиксации выделившегося газа дало завышение величины за счет карбидного углерода, который при этом растворяется. Проверка показала, что содержание углекислоты получается равным сумме истинного содержания, определенного по раз-



## УГЛЕРОД

общий до раство- рения в уксу- сной кислоте	общий	карбонатный	карбонат- ный + свободный	карбонатный	свободный
после растворения в уксусной кислоте					
$C_{\Sigma} = C_{1300}$	$C' = C'_{1300}$	$C_{CO_2} = C_{1300} -$	$C_{Fe_3C} + C_C = C_{Fe_3C} =$	$C_C = C'_{600} -$	
	$C_{1300} -$	$- C'_{1300}$	$= C'_{600}$	$= C'_{400}$	$- C'_{400}$
	$- C_{CO_2}$				
$C'$ — после растворения в $CH_3COOH$ .					

нице общего углерода до и после удаления брусита и количества, эквивалентного карбидному углероду.

В итоге мы пришли к методике, основанной на дифференциальном сжигании проб при различных условиях и последующем определении кулонометрическим методом выделившейся при этом углекислоты. Для сопоставления мы привлекли данные по кажущемуся содержанию углекислоты, определяемому стандартным методом в его объемном варианте по количеству нейтрализованной щелочи.

Термомагнитный метод использован для качественного определения карбида железа и, следовательно, связанного с ним углерода.

Правильность принятой методики для определения карбидного углерода была подтверждена хорошим совпадением результатов, полученных дифференциальным сжиганием, и расчетов, основанных на предположении, что все закисное железо в когениит-серпентиновой смеси, полученной путем освобождения порошка породы от первичных минералов — оливина, хромшпинелида (в тяжелых жидкостях) и брусита — путем растворения в уксусной кислоте, входит в состав когениита, а окисное — серпентина (см. табл. 17, 18, рис. 23, 1).

Далее описываются использованные стандартные методы — термомагнитный, кулонометрический и объемный — с учетом поправок на нестандартные условия сжигания. Эти поправки введены на основе экспериментов по кинетике изотермического сгорания углерода при различных выбранных нами температурах. Они выразились в удлинении продолжительности сжигания по сравнению со стандартными 2 мин при  $1300^{\circ}C$ , до 15 мин при  $400^{\circ}C$  и 10 мин при  $600^{\circ}C$ . Характеризуются также стандартные методы определения общего и карбонатного углерода, люминесцентно-битуминологический для определения битумов и хроматографический для определения состава газовых включений.

### КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Определения проводились на экспресс-анализаторе АН-7560, разработанном Институтом ВНИИАчермет и выпускаемом в настоящее время Гомелевским заводом измерительных приборов.

Сущность метода заключается в сжигании проб в токе кислорода при температуре  $1300^{\circ}C$  и определении количества выделившегося углекислого газа методом автоматического кулонометрического титрования по изменению величины рН (10,5) поглотительного раствора, содержащего 5%  $KCl$  и 5%  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ . Выделившийся углекислый газ вызывает повышение концентрации водородных ионов, которое фиксируется электродной парой рН-метра, автоматически связанной с источником

стабилизированного постоянного тока. При этом на катоде, погруженном в поглотительный раствор, происходит выделение гидроксильных ионов и нейтрализация образующейся углекислоты. Количество электричества, затраченного на нейтрализацию поглотительного раствора до первоначального значения рН, соответствует количеству поглощенного углекислого газа, что фиксируется специальным кулонометром (интегратором тока) на цифровом табло, градуированном в процентах содержащегося в пробе углерода при навеске 0,5 г [100, 168].

Чувствительность метода характеризуется возможностью гальванометра определять величину малых токов ( $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  А), что позволяет определить сотые и тысячные доли процента содержания углерода [100]. Прибор, на котором мы проводили определение углерода, используется для определения углерода в сплавах. Градуировку его проводят по простым углеродистым сталям с наиболее полным выделением углерода при сжигании навески при температуре 1250–1300°С в течение 2 мин. Этим гарантируется правильность настройки прибора и малые погрешности измерения. Для легированных и высоколегированных сталей [29] допустимые отклонения между параллельными определениями составляют (вес. %): при содержании углерода от 0,01 до 0,02 – 0,003; от 0,02 до 0,05 – 0,007; от 0,05 до 0,10 – 0,010; от 0,10 до 0,20 – 0,020.

Калибровка прибора проводилась по стандартному образцу простой углеродистой стали 12-Р с содержанием углерода 0,108%, близким к нашим средним.

По литературным данным [168], погрешность метода для силикатных пород составляет 0,005%.

Ход анализа проходил согласно методике, описанной для углеродистых сплавов [100]. Проба весом 500 мг вместе с плавнем (один грамм окиси меди и свинец) помещались на дно предварительно прокаленной при соответствующей температуре в токе кислорода лодочки; расход кислорода составлял 0,6–0,7 л/мин. Лодочка устанавливалась в самую горячую зону печи и закрывалась затвором фарфоровой трубки. По мере поглощения углекислого газа поглотительным раствором автоматически шел счет по цифровому табло прибора. Анализ считался законченным в том случае, когда цифровые показатели табло не изменялись в течение минуты или изменялись на величину холостого хода, который не должен превышать 3 имп/мин. После сжигания каждой пробы печь продували кислородом в течение 30 с.

#### Общий углерод

Содержание общего углерода определялось сжиганием пробы в течение 2 мин при температуре 1300°С в двух параллелях и записывалось по показанию цифрового табло с учетом результатов калибровки и прокаливании пустой лодочки.

Для контроля в 15 пробах было определено содержание общего углерода этим же методом (измерения проводились в трех параллелях) на японском приборе "Куломатик-С" в Институте химии УНЦ АН СССР.

Средняя относительная ошибка по 15 пробам равна 12,9% (табл. 2).

Для сравнения с результатами, полученными этим методом на приборе "Куломатик-С", была проанализирована на приборе АН-29 одна проба.

Сходимость полученных результатов следующая: содержание углерода в пробе Л-62 (№ 186 в Приложении), полученное кулонометрическим методом на приборе "Куломатик-С", составляет 0,106%, а на приборе АН-29 – 0,11%.



43/6

Таблица 2

Сравнение содержаний общего углерода, полученных кулонометрическим методом на анализаторе АН-7560 и "Куломатик-С"

Прибор	T-10	T-13	T-21	T-23	T-25
Анализатор АН-7560	0,296	0,101	0,236	0,224	0,203
"Куломатик-С"	0,280	0,125	0,226	0,228	0,217
Ошибки:					
абс.	+0,016	-0,024	+0,010	-0,004	-0,014
отн.,%	6	23	4	1,8	6,9

Таблица 2 (окончание)

Прибор	T-61	K-8860	K-8865	K-8870
Анализатор АН-7560	0,124	0,048	0,056	0,137
"Куломатик-С"	0,14	0,056	0,066	0,110
Ошибки:				
абс.	-0,016	-0,008	-0,010	+0,027
отн.,%	12,8	16,7	17,8	18,7

### Карбонатный углерод

Углекислота в серпентинизированных дунитах и гарцбургитах тесно ассоциирована с тонкодисперсным бруситом [128, 133, 134] и вместе с ним переходит в уксуснокислую вытяжку.

Дериватограммы показывают, что после обработки уксусной кислотой брусит не фиксируется. Количество углекислоты в серпентине, по имеющимся данным, не превышает 0,01–0,02%, и им можно пренебречь. Поэтому содержание карбонатного углерода в серпентинизированных ультрабазитах определялось как разность содержаний общего углерода до и после обработки проб уксусной кислотой.

Применен способ растворения брусита, описанный в литературе [171]. Масса пробы 4 и 10 г (в зависимости от количества исследуемого материала) растворяется в растворе, состоящем из одной части ледяной уксусной кислоты и четырех частей дистиллированной воды, в течение 3 час при комнатной температуре. Количество раствора бралось соответственно 200 и 400 мл. После промывки дистиллированной водой и высушивания при 50°С в пробах определялось содержание общего углерода путем сжигания их по методике, описанной выше, при температуре 1300°С.

### Карбидный углерод

Для определения содержания карбидного углерода применялось сжигание проб при температуре 400°С. Цементит окисляется при нагревании на воздухе с выделением углекислоты [34], начиная с температур 150–200°С. Была выбрана температура 400°С, так как при ней мог сгорать только карбидный углерод, ибо тонкодисперсный графит, который имел

	T-30	T-42	T-50	T-51	T-59	T-60
	0,145	0,18	0,18	0,286	0,173	0,160
	0,140	0,12	0,15	0,286	0,170	0,12
	+0,005	+0,06	+0,03	+0,018	+0,003	-0,014
	3,4	33	16	6,3	1,7	13,1

ся в исследуемых породах, судя по литературным данным [20, 4, 50, 157], начинает выгорать не раньше 500–600°С (см. ниже); правильность выбора температуры подтвердилась данными термомагнитного метода.

Как было отмечено, углекислота в наших породах входит в состав брусита. Поэтому перед сжиганием при температуре 400°С пробы растворялись в уксусной кислоте по методике, описанной в работе П. Хостетлера и др. [171] с целью растворения брусита. Таким образом, углекислота брусита не входила в состав углерода, сгораемого при температуре 400°С.

Муассанит, единичные зерна которого были обнаружены в серпентинизированных ультрабазитах Урала, не мешал определению карбидного углерода при 400°С, так как температура его сгорания 1200°С.

Как было отмечено выше, при температуре 1300°С пробы сжигались в течение 2 мин. Перед сжиганием проб при 400°С необходимо было выяснить время выгорания в них углерода, так как чем ниже температура, тем оно продолжительнее.

С этой целью шесть проб исследуемых пород предположительно (согласно данным объемного, весового или термомагнитного методов) с минимальным и максимальным содержанием карбидного углерода сжигались (в двух параллелях) при 400° до тех пор, пока отсчет на приборе не повторялся или не превышал значение холостого хода. Показания прибора регистрировались каждую минуту. В результате оказалось, что в слабо серпентинизированных дунитах Кытлымского массива, бедных карбидным углеродом, выгорание наступает через 10–13 мин, а там, где карбидный углерод составляет десятые доли процента, выгорание наступает лишь на 15-й мин (рис. 1).

За время выгорания принимается время, после которого показание прибора меняется на величину холостого хода. Поэтому в дальнейшем при сжигании в разной степени серпентинизированных дунитов показания прибора брались через 15 мин. Чтобы убедиться в том, что при температуре 400° в течение 15 мин сгорает карбидный углерод, мы сжигали одну пробу (T-23) более 1 ч. Как показывает кинетическая кривая (рис. 2), максимум выгорания происходит именно за 15 мин. С увеличением времени сгорания увеличение показания прибора идет лишь за счет холостого хода.

Нами также была прослежена кинетика выгорания когенита и графита в исследуемых породах при различных температурах (рис. 3).

Проба T-23 при 200°С после прокалывания в токе кислорода в течение 20 мин дала отрицательный результат. При температуре 300° в течение

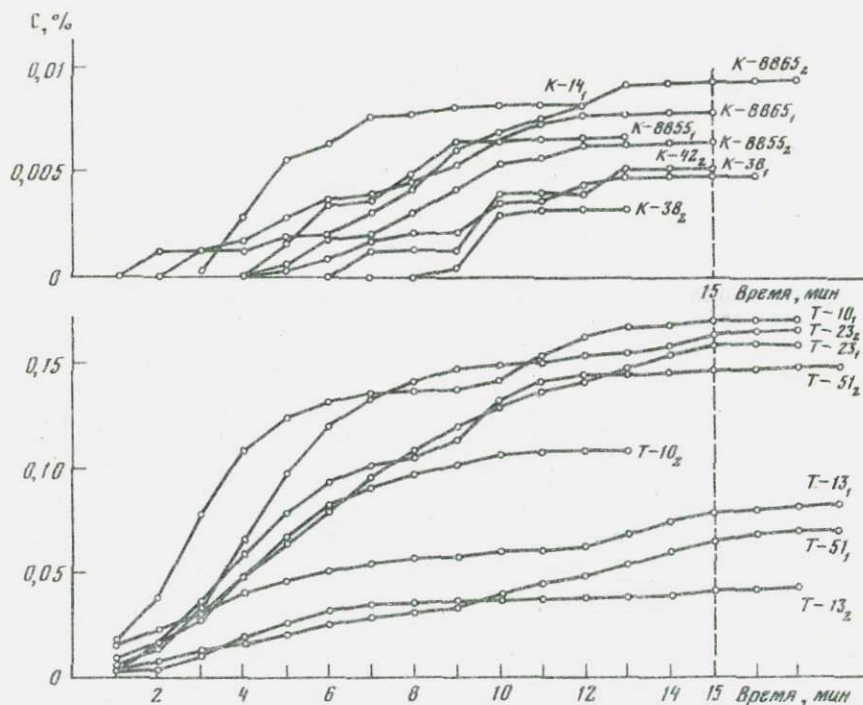


Рис. 1. Кинетика выгорания углерода при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  в слабо (К) и сильно (Т) серпентинизированных дунитах  
 К — пробы Кытлымского массива; Т — пробы Нижне-Тагильского массива

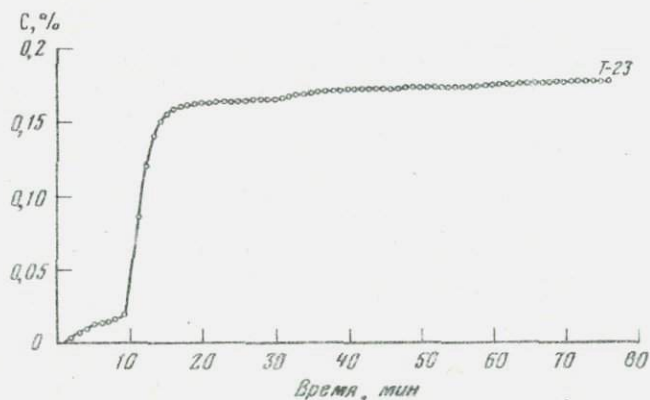


Рис. 2. Кинетика выгорания углерода при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ . Проба Т-23 — серпентинизированный на 96% дунит горы Соловьевой, Нижне-Тагильский массив

15 мин прибор зафиксировал содержание углерода 0,05%, которое превышает содержание битумного углерода (0,005%, табл. 24) и объясняется частичным сгоранием карбидного углерода.

Пробу К-8865, не содержащую, судя по термомагнитным данным, карбидного углерода, сжигали при температуре 200, 300, 400,  $600^{\circ}\text{C}$ . Сгора-

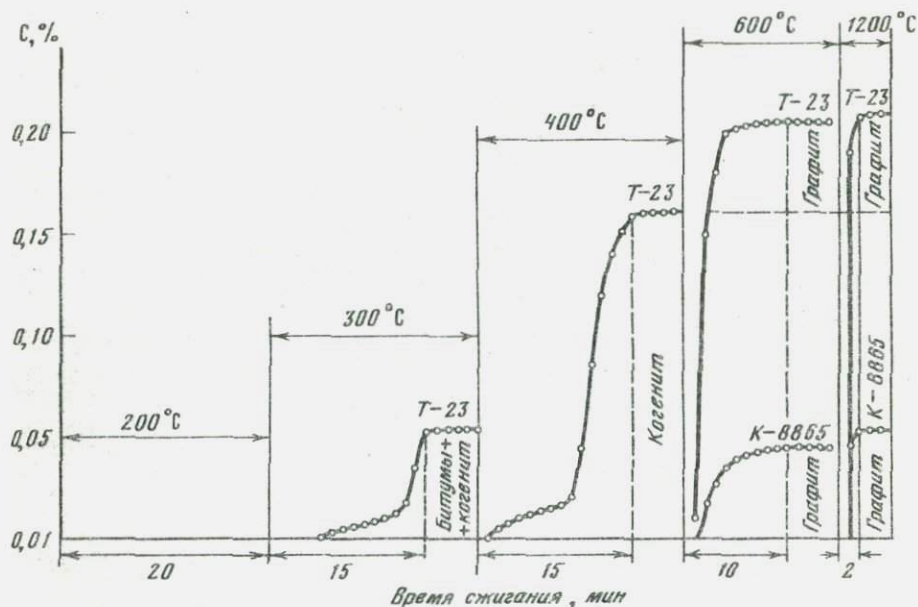


Рис. 3. Кинетика выгорания когенига и графита при разных температурах в серпентинизированных дунитах

К-8865 — серпентинизированный на 12% дунит Кытлымского массива, Иовское тело; Т-23 — серпентинизированный на 96% дунит Нижне-Тагильского массива, гора Соловьева

ние углерода происходит лишь при  $600^{\circ}\text{C}$  за счет тонкодисперсного графита. Показания прибора при  $400^{\circ}\text{C}$  равны  $0,005\%$ , что чуть выше погрешности измерения и соответствует (как уже отмечалось нами выше) следам (практически отсутствию) карбидной формы углерода в данной пробе.

### Свободный углерод

После сгорания карбидного углерода в пробах, очищенных от брусита растворением в уксусной кислоте, оставался лишь свободный углерод, который сгорал при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  и выше (рис. 3).

Для определения формы свободного углерода мы применяли термический анализ и исследования под электронным микроскопом, учитывая тонкодисперсность продуктов серпентинизации, исключаящую использование обычных микроскопических методов. Кулонометрический метод показал, что свободный углерод сгорает в основном или полностью при  $600^{\circ}\text{C}$ , сохраняясь при более низких температурах. Это говорит в пользу его графитовой природы и тонкой дисперсности, что согласуется с литературными данными [20, 4] (рис. 4, 5, 6).

Наибольший интерес представляют данные В.П. Ивановой и др. [50] о зависимости температуры сгорания рассеянного графита от фации регионального метаморфизма, что объясняется прямой зависимостью крупности зерен графита от температуры формирования пород. По данным этих авторов (рис. 7), минимальная температура сгорания графита отвечает стадии аспидных сланцев (пик  $550^{\circ}$ ). В зеленосланцевой фации пик на кривых ДТА отвечает уже  $700^{\circ}$  и  $800^{\circ}\text{C}$  (в зависимости от субфаций).

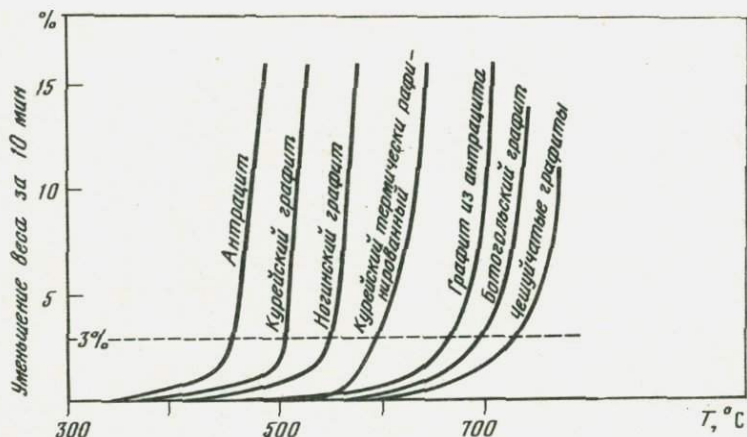


Рис. 4. Зависимость скорости горения антрацита и графитов от температуры [20]

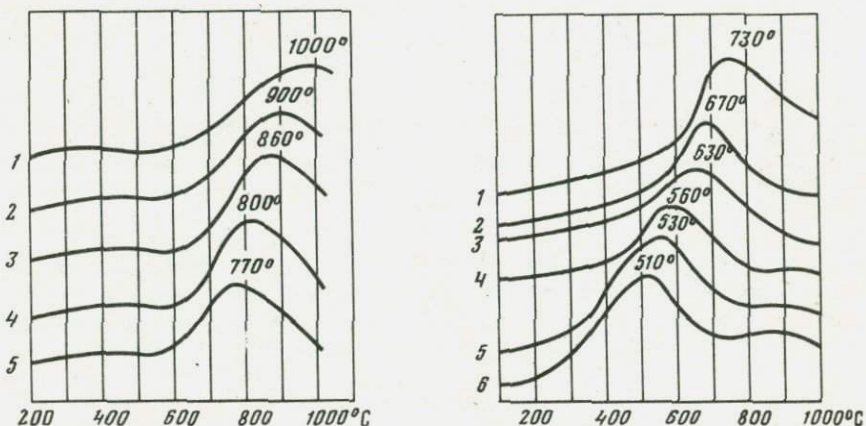


Рис. 5. Смещение температуры экзотермического эффекта на кривых ДТА в зависимости от содержания графита

1-5 — содержания, уменьшающиеся от 90 до 5% [4]

Рис. 6. Смещение температуры экзотермического эффекта на кривых ДТА в зависимости от степени измельчения проб, обозначенной цифрами 1-6 [4]

Другие авторы [157] приводят кривые ДТА углеродистых и графитовых фитокластов из хлоритовой, биотитовой, андалузит-ставролитовой и силлиманитовой зон метаморфизма (рис. 8), примерно повторяющие результаты советских исследователей.

Для определения времени выгорания углерода при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  так же, как и в случае карбидного углерода, предварительно сжигали в двух параллелях три пробы слабо серпентинизированных дунитов Кытлымского массива (пробы "К") и три пробы сильно серпентинизированных в раннюю стадию дунитов Нижне-Тагильского массива (пробы "Т"). На приведенных кинетических кривых (рис. 9) видно, что после 10 мин при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  происходит полное выгорание углерода в тех и других пробах. Это время и было принято для определения в дальней-

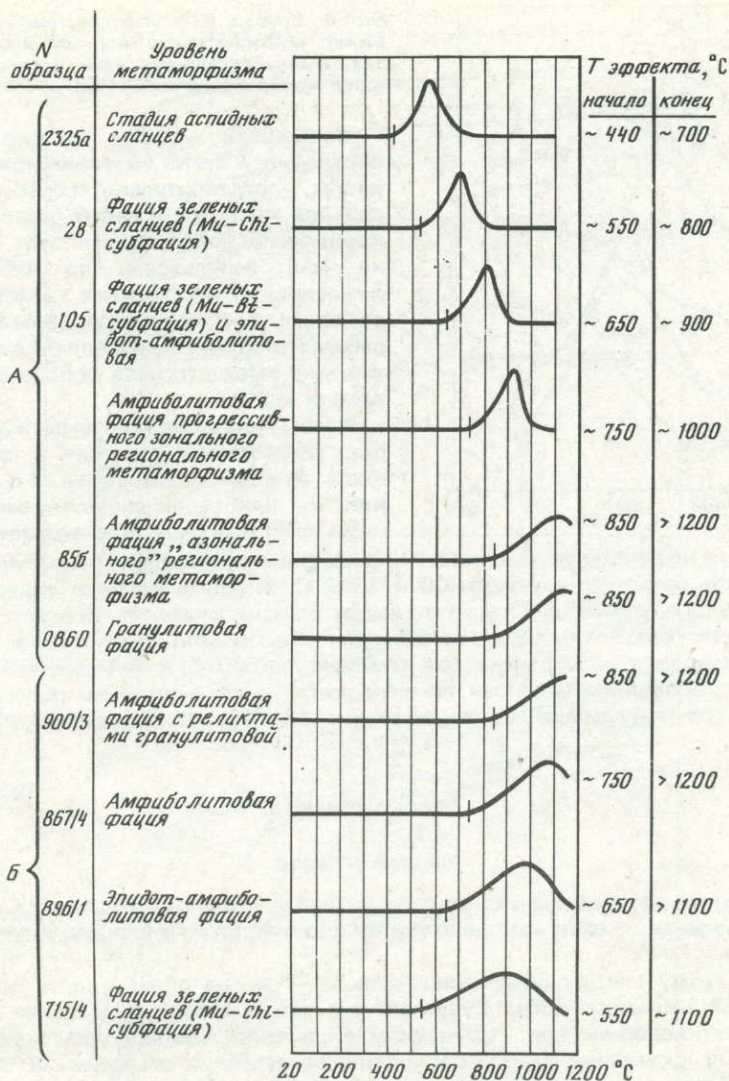


Рис. 7. Кривые ДТА графита в продуктах регионально прогрессивного (А) и регрессивного (Б) метаморфизма [50]

шем содержания свободного углерода сжиганием проб при температуре 600°С.

Содержание углерода, полученное путем сжигания при 600°С предварительно растворенной в уксусной кислоте пробы, представляло сумму в данной пробе карбидного и свободного углерода. Так как карбидный углерод сгорает при 400°С, что показано было выше, естественно, что при 600°С он также сгорал полностью. Поэтому содержание свободного углерода (графита) определялось по разнице содержаний, полученных сжиганием при 600°С и 400°С.

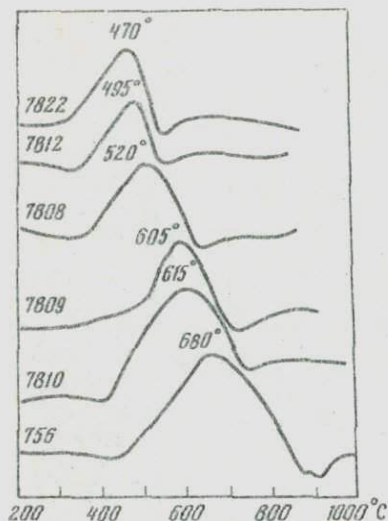


Рис. 8. Кривые ДТА углеродистых и графитовых филокластов из хлоритовой, биотитовой, андалузит-ставролитовой и силлиманитовой зон метаморфизма [157]

Свободный углерод можно было определить и путем сжигания при  $600^{\circ}\text{C}$  пробы, предварительно обработанной соляной кислотой с целью растворения карбидного углерода. Но этот способ не был использован во избежание возможного образования графита при разложении карбида в процессе растворения, который увеличивал бы содержание уже имеющегося в породе свободного углерода.

Чтобы подтвердить графитную природу свободного углерода и правильность выбора температуры его сжигания, мы пробовали выделять растворением проб ультрабазитов в плавиковой

кислоте нерастворимый остаток (хромшпинелид + графит), который затем сжигали при температурах  $600$  и  $1300^{\circ}\text{C}$ . В одной из проб содержания свободного углерода в нерастворимом остатке оказались соответственно равными:  $0,065$  и  $0,068\%$ . Отсюда видно, что графит присутствует в природе и полностью выгорает при температуре  $600^{\circ}\text{C}$ , тем более, что содержание свободного углерода во всей пробе, определенное по разности результатов, полученных сжиганием ее при  $600$  и  $400^{\circ}\text{C}$ , составило  $0,051\%$ .

## ВЕСОВОЙ МЕТОД

### Общий углерод

Данные по содержанию общего углерода, полученные этим методом, использовались нами как дополнение к результатам кулонометрического метода.

По этому методу содержание общего углерода определялось по стандартной методике [30]. Сущность его заключается в сжигании пробы в струе кислорода при постепенном увеличении температуры от  $300$  до  $800^{\circ}\text{C}$  и окислении продуктов неполного сгорания раскаленной окисью меди (при этом весь углерод переводится в форму углекислоты: карбида и свободный углерод сгорают, карбонаты диссоциируют); поглощении образовавшейся в процессе сгорания двуокиси углерода  $40\%$ -ным раствором едкого калия.

## ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

### Карбонатная форма

Метод основан на поглощении щелочью углекислоты с образованием карбонатов щелочей и титровании остатка щелочи раствором соляной кислоты с фенолфталеином [28, 104].

Учитывая низкие содержания  $\text{CO}_2$ , были использованы дополнения к этой методике [60], касающиеся необходимости проведения в каж-



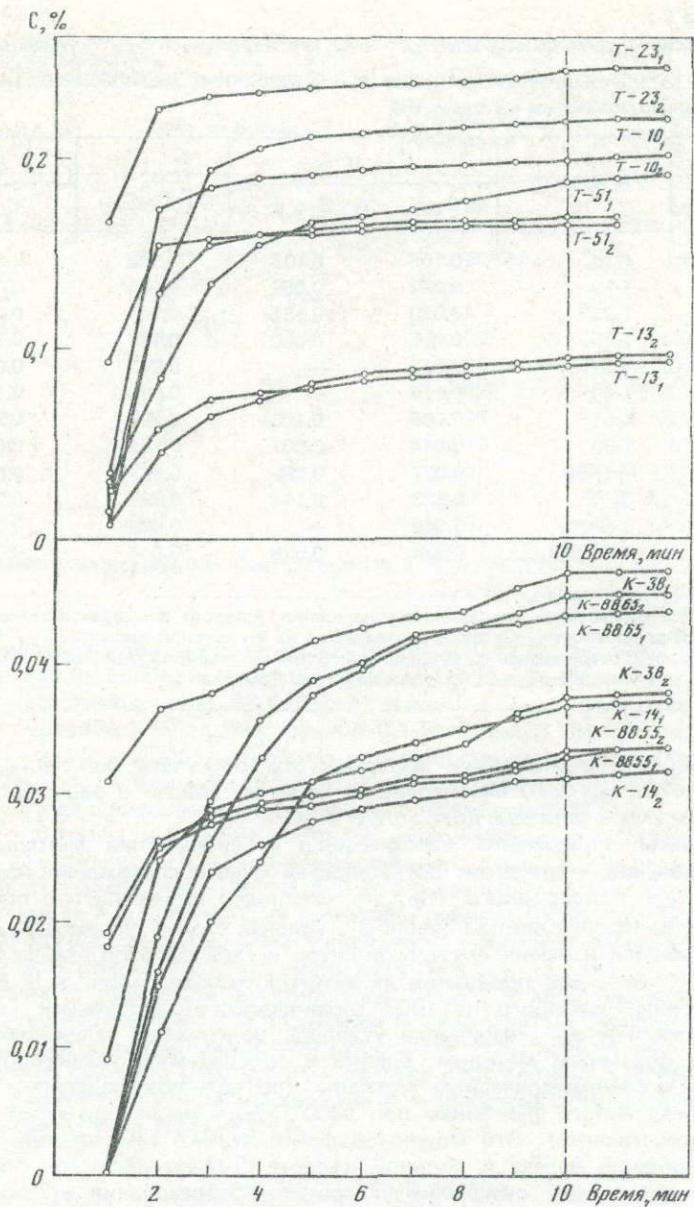


Рис. 9. Кинетика выгорания углерода при температуре 600° С в слабо (К) и в сильно серпентинизированных (Т) дунитах

К — пробы Кытлымского массива; Т — пробы Нижне-Тагильского массива

Таблица 3

Сравнение содержаний карбонатного ( $\text{CO}_2$ ) и карбидного  $\text{C}_{\text{Fe}_3\text{C}}$  углерода, полученного кулонометрическим методом (I), с содержанием "карбонатного" (" $\text{C}_{\text{CO}_2}$ "), полученного объемным методом (II)

№ п/п	№ пробы*	I**		$\text{C}_{\text{CO}_2} + \text{C}_{\text{Fe}_3\text{C}}$	II***
		$\text{C}_{\text{CO}_2}$	$\text{C}_{\text{Fe}_3\text{C}}$		" $\text{C}_{\text{CO}_2}$ "
1	T-10	0,105	0,138	0,243	0,230
2	T-13	0,022	0,059	0,081	0,080
3	T-23	0,020	0,161	0,181	0,180
4	T-25	0,075	0,080	0,155	0,160
5	T-30	0,082	—	0,082	0,080
6	T-42	0,114	—	0,114	0,110
7	T-51	0,095	0,105	0,200	0,220
8	T-80	0,044	0,001	0,045	0,040
9	M-5669	0,027	0,086	0,033	0,040
10	ОГ-2	0,623	0,114	0,737	0,730
11	K-8870	0,089	—	0,089	0,070
12	K-8880	0,024	0,020	0,044	0,040

\* Описания проб приведены в тексте.

\*\* Результаты получены по разнице содержания углерода в пробах, сожженных при  $1400^\circ\text{C}$  до растворения и после растворения их в уксусной кислоте.

\*\*\* Пробы анализировались в химико-спектральной лаборатории Института геологии и геохимии УНЦ АН СССР, аналитик Н.Н. Дурнева.

дой серии определений двух холостых опытов, учета количества соляной кислоты, идущего на титрование остатка щелочи в зависимости от количества  $\text{CO}_2$  в породе и др.

Результаты определения карбонатного углерода этим методом оказались равными в пределах погрешностей суммы содержаний карбонатного ( $\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) и карбидного ( $\text{C}_{\text{Fe}_3\text{C}}$ ) углерода, полученного с помощью кулонометрического метода (табл. 3). Причем это не только для серпентинизированных в разной степени дунитов и гарцбургитов (табл. 3, № 1–7, 11–12), но и для продуктов их антигоритизации (табл. 3, № 8 и 10) и серпентинизированного на 100% океанического гарцбургита (табл. 3, № 10). Там, где нет карбидного углерода, содержания углекислоты, полученные объемным методом, близки к содержаниям углекислоты, полученным кулонометрическим методом (по разности содержаний углерода, определенного сжиганием при  $1300^\circ\text{C}$  до и после растворения проб в уксусной кислоте). Это можно объяснить только тем, что при растворении карбидов железа в соляной кислоте (объемный метод определения  $\text{CO}_2$ ) происходит окисление углерода до образования углекислоты.

Подтверждение этому — малые содержания водорода в составе газов, выделившихся из когенитсодержащих дунитов при действии  $\text{HCl}$ , подтверждающие окислительный характер обстановки (табл. 4). Для проверки этого предположения в пробе T-10 с содержанием  $\text{C}_{\text{CO}_2}$  0,23%, полученным объемным методом, провели определением углекислоты в десяти параллелях после завершения всех операций, необходимых для определения  $\text{CO}_2$  объемным методом. Остатки пробы во всех параллелях были промыты от кислоты, высушены и сожжены при  $400^\circ\text{C}$ . Содер-

Таблица 4

Содержание водорода, выделившегося в результате растворения проб дунитов в соляной кислоте\*

№ пробы	Место взятия	Степень серпентинизации, %	Объем выделившегося газа, см <sup>3</sup> /кг
5	Нижне-Тагильский массив, скв. 7529, 64 м	89	1,4—2,0
T-K	" карьер	80—80	1,1—2,0
14	" 7529 глубина, м		
	186	76	0,2—0,4
11	" 137	68	0,6—0,8
16	" 227	62	0,1—0,2
18	" 257	26	0,1—0,2
20	" 286	10	0,1
22	" 312	0	0,1
31	" 404	0	0,1
35	" 453	0	нет

\* Определения проведены З.Н. Сунгуровой (ИГГ УНЦ АН СССР).

жание углерода при этом оказалось равным 0,013%. Если бы карбид не растворился в соляной кислоте, тогда мы должны были получить сжиганием при температуре 400°С уже известное нам количество карбидного углерода в этой пробе, равное 0,138 (табл. 3, проба T-10). Было получено значение, почти в 10 раз меньшее; таким образом, можно сделать вывод о растворении, хотя и не совсем полном, карбидов при объемном методе определения углекислоты с переходом C в CO<sub>2</sub>.

Для контроля объемным методом (растворением в HCl) было определено содержание CO<sub>2</sub> в той же пробе после растворения ее в уксусной кислоте, т.е. после очищения от брусита и связанной с ним углекислоты. Тем не менее содержание CO<sub>2</sub> оказалось равным 0,48%, что может быть объяснено только окислением карбидного углерода, содержание которого (0,14%) почти равно точно количеству C в CO<sub>2</sub> (0,13%).

Поэтому в результате выявившейся только в ходе исследований систематической ошибки в определении углекислоты стандартными методами за счет объединения с ней вторичной углекислоты как продукта разложения когенита (то, что мы считали карбонатным углеродом, оказалось суммой его с карбидным) нами разработана специальная методика для определения углекислоты.

#### ТЕРМОМАГНИТНЫЙ МЕТОД

Целью терромагнитных исследований было определение присутствия ферромагнитной фазы когенита в серпентинизированных ультрабазитах по точке Кюри.

Каких-либо указаний на терромагнитные исследования когенита в литературных источниках нами не встречено. Поэтому за температуру точки Кюри когенита принималось соответствующее ей значение для цемента: 200—220°С (табл. 5).

При анализе кривых терморазмагничивания учитывались значения

Таблица 5

## Ферромагнитные фазы искусственных карбидов железа

Карбиды железа	Точка Кюри, °С	Источник	Карбиды железа	Точка Кюри, °С	Источник
Цементит (искусственный аналог природного когенита) Fe <sub>3</sub> C	180	[192]	Карбид "Хегга"	250	[166]
	215	[192]		Fe <sub>2</sub> C (Fe <sub>20</sub> C <sub>9</sub> )	265
	215	[182]		247	[172]
	210	[192]		245	[155]
	208	[172]		247–256	[180]
	210–215	[180]		265	[62]
	210	[13]	Гексагональный карбид железа	380	[172]
	210–215	[24]	Fe <sub>2</sub> C	380	[180]

Таблица 6

## Ферромагнитные фазы в ультраосновных породах

Минерал	Формула	Точка Кюри, °С	Источник
Когенит	[Fe, Ni, Co] <sub>3</sub> C	200–220	См. табл. 5
Пирротин	Fe <sub>n</sub> S <sub>n+1</sub>	320	[81]
Пирротин	Fe <sub>n</sub> S <sub>n+1</sub>	300–400	[68]
Хромит	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	145	[111]
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	578	[81]
Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	560	[68]
Маггемит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	675	[111]
Самородное железо	Fe	770	[13]
Самородное железо	Fe	770	[111]

точек Кюри и остальных ферромагнитных минералов в исследуемых породах.

Помимо когенита, в ультраосновных породах носителями магнитных свойств являются магнетит, маггемит, пирротин, хромит, самородное железо и его сплавы с никелем (табл. 6).

Точка Кюри магнетита составляет 560–580°С, химически чистого хромата [FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], который в природе не встречается, — 145°С [111]. В твердых растворах этих минералов оно колеблется в указанных пределах.

При нагревании акцессорного хромита из серпентинизированных дунитов Нижне-Тагильского массива было установлено, что в интервале 200–250° он не теряет своей магнитности, т.е. точка Кюри его лежит выше. Таким образом, интервал температур 200–220°С не может быть связан с точкой Кюри хромшпинелида.

Другой возможный в ультрабазитах ферромагнетик — пирротин — в исследованных нами серпентинизированных дунитах и гарцбургитах, судя по содержанию серы, не превышающему, как правило, 0,01–0,02%, присутствует в ничтожных количествах и поэтому не фиксируется термомагнитным методом. Кроме того, точка Кюри пирротина лежит в интервале 300–400°С (см. табл. 6).

## Методика проведения термомагнитного анализа

Присутствие когенита устанавливалось по изменению величины нормальной остаточной намагниченности ( $J_r$ ), т.е. по изгибу на кривой терморазмагничивания в интервале 210–220°С.

Величина  $J_r$  определялась баллистическим методом, основанным на измерении количества электричества, возникающего в обмотке, внутри которой движется образец. Прибор сконструирован доктором геолого-минералогических наук Н.А. Ивановым [48]. Цена деления прибора составляла  $(150 \div 350) \cdot 10^{-6}$  в единицах CGSM.

Исследования проводились на образцах ультрабазитов, выпиленных

Таблица 7

Дифракционные характеристики карбидов железа, полученных путем электролиза из сплава\*

I	d, Å	Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>2</sub> C	I	d, Å	Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>2</sub> C
3	2,560	2,54 <sub>0,s</sub>		6	1,676	1,68 <sub>1,s</sub>	1,69 <sub>s</sub>
1	2,450		2,42 <sub>6</sub>	2	1,636		1,63 <sub>2,s</sub>
8	2,380	2,38 <sub>6,s</sub>		5	1,589	1,58 <sub>2</sub>	1,58 <sub>7,s</sub>
5–6	2,271	2,26 <sub>2,s</sub>	2,29 <sub>7,s</sub>	1	1,544		
5–6	2,210	2,20 <sub>2,s</sub>	2,20 <sub>7,s</sub>	3–4	1,508		1,51 <sub>s</sub>
7 м	2,105	2,10 <sub>6</sub>	2,13 <sub>6</sub>	0–1	1,487		1,48 <sub>s</sub>
7 м	2,063	2,06 <sub>7</sub>	2,07 <sub>10</sub>	1	1,411		1,43 <sub>s</sub>
7 м	2,030	2,02 <sub>6</sub>	2,04 <sub>10</sub>	1	1,403		1,38 <sub>c</sub>
10	2,004	2,01 <sub>10</sub>	2,02 <sub>s</sub>				1,34 <sub>s</sub>
7	1,973	1,97 <sub>s,s</sub>	1,98 <sub>s</sub>	7 м	1,327		1,28 <sub>s</sub>
8	1,867	1,87 <sub>3</sub>		6	1,222		1,22 <sub>10</sub>
8	1,851	1,85 <sub>4</sub>		6	1,214		1,21 <sub>6</sub>
2	1,813		1,81 <sub>7,s</sub>	4	1,190		1,19 <sub>s</sub>
3	1,762	1,76 <sub>1,s</sub>	1,77 <sub>s</sub>	7	1,160		1,16 <sub>7,s</sub>
0–1	1,723		1,73 <sub>s</sub>	5	1,151		1,15 <sub>s</sub>

\* Рентгенограмма получена Г.В. Пальгуйевой (ИГГ УНЦ АН СССР) методом Дебая в камере диаметром 57,3 мм, выверенной по NaCl (излучение — Fe).

Таблица 8

Изменение значения  $J_r \cdot 10^{-2}$  при нагреве дунитов (степень серпентинизации 70–100%) Нижне-Тагильского массива

№ пробы	Первичный нагрев (I)	Повторный нагрев (II)	II/I
T-3	3,0	23,4	7,8
T-4	3,6	48	1,3
T-10	4,3	16,9	3,9
T-13	2,2	5,9	2,7
T-23	0,6	2,9	4,8
T-43	4,2	6,6	1,6
T-46	5,0	13,5	2,7
	Среднее		3,6

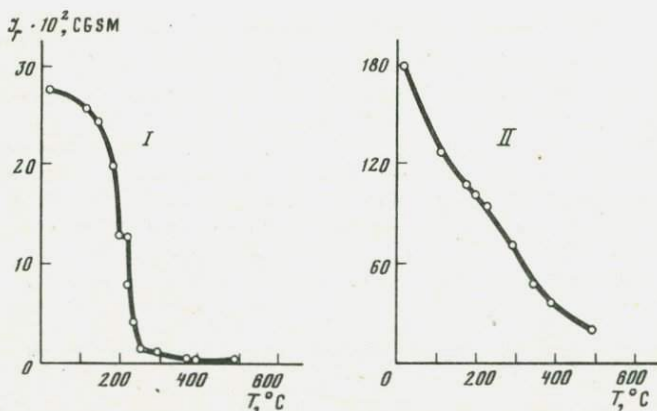


Рис. 10. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности ( $J_r$ ) искусственно полученного порошка карбидов железа: цементита (точка Кюри  $210^\circ\text{C}$ ) и карбида Хэгга (точка Кюри  $265^\circ\text{C}$ ):

I — после первого нагрева; II — после второго нагрева (при температуре  $500^\circ\text{C}$ ); видно отсутствие обоих карбидов: карбид Хэгга перешел в цементит, а последний в магнетит (точка Кюри  $578^\circ\text{C}$ )

в виде параллелепипеда размером  $2 \times 0,5 \times 0,5$  см. Перед терромагнитными исследованиями образцы намагничивались в поле электромагнита 4500 или 4600 Э, после чего они приобретали нормальную остаточную намагниченность  $J_r$ .

Образцы помещали в электропечь и прокаливали при определенной температуре в течение 12 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры в отсутствие магнитного поля и измеряли величину оставшейся  $J_r$ . Интервалы между нагревами составляли  $50^\circ$ , максимальная температура достигала  $700^\circ\text{C}$ , скорость нагрева  $10$  град/мин.

В интервале  $200\text{--}250^\circ$  измерения образцов проводились при  $205, 210, 215, 220, 230$  и  $240^\circ\text{C}$ .

Величина остаточной намагниченности определялась по формуле:

$$J_r = \frac{Ed}{V},$$

где  $E$  — цена деления прибора;  $d$  — число делений шкалы измерительного прибора;  $V$  — объем образца. Поскольку у нас объем образца составлял  $0,5 \text{ см}^3$ , то мы рассчитывали по формуле:

$$J_r = 2Ed.$$

Для сравнения были получены кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности искусственных карбидов железа — цементита и карбида Хэгга. Последние были выделены путем электролиза из сплава и диагностированы путем расчета рентгенограммы (табл. 7). У цементита перегиб кривой отмечался, как и у когенита, в интервале  $200\text{--}210^\circ\text{C}$  (рис. 10, I). Точка Кюри карбида Хэгга значительно выше. Таким образом, снижение намагниченности естественного карбида (когенита), как и искусственного (цементита), происходит при одних и тех же температурах. Повторный нагрев смеси показал, что карбиды разложились — это отразилось на форме кривой терморазмагничивания (отсутствие точек Кюри, рис. 10, II). Подобные изменения в составе происходили и в результате нагрева природных образцов ультрабазитов (табл. 8).

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-БИТУМИНОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД

Прежде всего необходимо было выяснить какую долю общего углерода в исследуемых породах занимает органический углерод и следует ли учитывать его при подсчете баланса углерода в серпентинизированных ультрабазитах Урала.

Необходимые исследования были проведены в Лаборатории люминесцентных исследований природных углеродистых веществ МГУ. Исследования проводились согласно разработанным методикам люминесцентно-битуминологического анализа по опубликованным данным [8, 113].

Все результаты, полученные в процессе люминесцентно-битуминологических исследований, сведены в табл. 24.

Вначале образцы исследуемых пород просматривались в отраженном ультрафиолетовом свете ( $\lambda = 366$  нм) с последующим нанесением на их свежую поверхность каплей нелюминесцирующего растворителя — хлороформа с целью обнаружения присутствия растворимых битуминозных веществ и характера их расположения в породе (капельно-люминесцентный анализ). Большинство образцов не люминесцировало. Можно было предполагать, что если отсутствуют растворимые битумы, то, возможно, в породах присутствуют твердые или рассеянные битуминозные вещества. В отдельных же образцах удалось обнаружить битуминозные вещества, очень тускло люминесцирующие, что говорило о незначительном их содержании. Свечение было только голубое, что характеризовало присутствие легких битумов. На этом же этапе исследования было отмечено, что битуминозные вещества залегают в порах.

Затем был проведен эталонный капиллярно-люминесцентный анализ с использованием одного растворителя — хлороформа. Предварительно из середины образцов выбивались свежие куски породы и истирались до 0,25 мм. Навеска составляла 2 г.

Были получены жидкостные хлороформные вытяжки битумоидов, которые сравнивались по свечению с готовыми эталонными жидкостными хлороформными вытяжками с известным баллом. Использовались характеристики эталонных растворов по В.Н. Флоровской [8]. По ним же проводилось определение общего содержания органического вещества в пробе (табл. 24, графа 8). Затем в половину объема (5 мл) полученной жидкостной вытяжки каждой пробы опускалась полоска предварительно экстрагируемой фильтровальной (хроматографической) бумаги (20 см × 7 см), на которой образовывалась так называемая капиллярная вытяжка битумоида. Цвет, яркость и ширина полученной на бумаге люминесцирующей зоны характеризовали качественный состав битумоида. Так был определен тип битуминозного вещества исследованных пород (табл. 24, графа 11).

В зонах полученных вытяжек были сняты спектры флуоресценции для определения состава и содержания полученных типов битумов. Посредством квазилинейчатых спектров флуоресценции можно точно идентифицировать индивидуальные ароматические углеводороды в углеродистом веществе различных горных пород и минералов. Метод изложен в [113] и имеет ряд преимуществ перед другими методами анализа органического вещества (молекулярной масс-спектрометрией, газо-жидкостной хроматографией, обычной люминесцентной спектроскопией) — не требует больших навесок первоначально экстрагируемого битуминозного вещества и большой первоначальной навески исследуемой пробы, не "боится" наличия в образцах нескольких соединений с перекрывающимися спектрами и т.п.

У соединений типа ароматических углеводов в спектрах люминесценции при соблюдении ряда условий вместо диффузионных полос наблюдается большое число резких и узких линий (квазилинейчатые спектры). Анализ последних полученных (см. выше) люминесцирующих зон давал не только качественную характеристику углеводов, но и их содержание с чувствительностью определения до  $10^{-10}$ . Выбирался специальный растворитель для ароматических углеводов выделенных капиллярным анализом зон, и снимались спектры флуоресценции. Установка для снятия последних подробно описана в [113].

В нашем случае спектры флуоресценции снимались при возбуждении ртутно-кварцевой лампой через фильтр, выделяющий область спектра у  $\lambda = 365$  нм при температуре кипения азота ( $T = -196^\circ\text{C}$ ) на двухпризмменном спектрографе (ИСП-30) со стеклянной оптикой. Результаты исследования были получены только в видимой области спектра (табл. 24, графы 11 и 12). Часть спектров снята на спектрографе ИСП-73.

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Газово-жидкие включения в исследуемых нами серпентинизированных ультрабазитах определялись сотрудником лаборатории теоретической геологии Института геологии и геохимии УНЦ АН СССР З.Н. Сунгуровой по опубликованной методике [141].

В предварительно тонко измельченных в вакуумной мельнице пробах определялись  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  на хроматографе УХ-1;  $\text{CO}_2$  определялось объемным методом путем многократного вымораживания его в вакуумной аппаратуре.

После помола образцов в вакуумной мельнице газ с помощью насоса Теплера перекачивался в измерительную часть вакуумной установки для измерения общего содержания его в каждой исследуемой пробе. Затем  $\text{CO}_2$  отделялся, после чего газ каждой пробы переводился в соответствующий карман-контейнер в кране. Оттуда при помощи медицинского шприца бралась проба газа для аналитического определения газовых компонентов на хроматографе УХ-1.

Образцы пород для освобождения их от влаги и газов, заключенных в открытых порах, просушивались дроблением при температуре  $150^\circ\text{C}$ .

### ПОДГОТОВКА ПРОБ К ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗОВ

Как известно, при истирании и последующем хранении проб горных пород может происходить поглощение углекислоты из воздуха, в частности брусит легко переходит в водные карбонаты магния [36].

В табл. 9, по данным Д.С. Шляпникова и Э.К. Штерн, показано содержание  $\text{CO}_2$  в синтетическом тонкодисперсном брусите в зависимости от продолжительности нахождения его на воздухе.

Специальные наблюдения над поглощением углекислоты при истирании проб ультрабазитов и при нахождении их на воздухе выполнены И.С. Чащухиным. Результаты их приведены в табл. 10. Как видно из приведенных данных, при измельчении проб тоньше 0,05 мм резко возрастает содержание  $\text{CO}_2$  в пробе К-8855 (почти не серпентинизированного дунита) и заметно — в пробе 186 (полностью серпентинизированном дуните). В данном случае, по-видимому, в сравнительно свежем дуните идет поглощение  $\text{CO}_2$  оливином.



Таблица 9

Содержание  $\text{CO}_2$  в синтетическом брусите, %

Первоначальное содержание $\text{CO}_2$	Время нахождения проб на воздухе, дни				
	7	20	28	8,5 мес.	1 год и 3 мес.
	Сухой				
0,30	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3,46	3,46
	Увлажненный				
0,30	0,73	2,48	3,44	4,97	5,1

Таблица 10

Изменение содержания  $\text{CO}_2$  (%) при измельчении проб (мм) и нахождении их на воздухе\*

№ пробы	Порода и место взятия пробы	-1,0 мм		-0,05 мм			
		0**	270	0	3	120	270
К-8855	Слабо (на 4%) серпентинизированный дунит Кытлымского массива	0,03	0,32	0,27	0,27	0,34	0,44
186	Нацело серпентинизированный дунит из карьера Нижне-Тагильского массива	1,14	1,52	1,62	1,69	1,95	1,95
85	Брусит-антигоритовый серпентинит Нижне-Тагильского массива	0,27	0,69	0,27	0,27	0,87	0,87
581	Серпентинизированный на 80% гарцбургит массива Южный Крака	0,42	1,10	0,50	0,50	0,58	1,30
Ф-1	Антигоритовый серпентинит из обнажения вблизи ст. Фокус	0,12	0,34	0,12	0,12	0,67	0,73

\* Анализы выполнены Н.Н. Дурневой в химико-спектральной лаборатории ИГГ УНЦ АН СССР

\*\* Время нахождения на воздухе, сут.

При нахождении длительное время на воздухе (кроме пробы нацело серпентинизированного дунита) содержание  $\text{CO}_2$  в разной степени измельченных пробах возрастает в несколько раз. Поэтому нами при подготовке к определению содержания углекислоты пробы измельчались до 1,0 мм и определение  $\text{CO}_2$  проводилось не более чем через неделю после этого.

## ПОВЕДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА В УЛЬТРАБАЗИТАХ И БАЗИТАХ

В табл. 11–13 суммированы фактические данные по содержанию различных форм углерода в ультраосновных породах с учетом степени серпентинизации и в слагающих их минералах (оливин, серпентин, асбест) по результатам наших исследований и литературным источникам. Дополнительный материал приводится при рассмотрении отдельных форм углерода (таблицы 14, 16–21, 23, 24).

### ОБЩИЙ УГЛЕРОД

Содержание общего углерода — сумма содержаний отдельных его форм — простейший индикатор привноса—выноса углерода в ходе любых преобразований ультрабазитов независимо от того, в какой форме это выражается. В свежих породах оно отвечает первичному, в мантийных

ультрабазитах Урала — выше приводимого в литературе: 0,01% для дунитов [67, 22] и составляет в совершенно свежих дунитах Нижне-Тагильского массива из скв. 7529 с различных глубин 0,03–0,05%.

Как видно из табл. 11, содержание общего углерода в мантийных ультрабазитах обнаруживает отчетливую прямую зависимость от степени ранней серпентинизации, увеличиваясь от 0,04–0,05% в свежих породах до 0,2–0,3% в нацело серпентинизированных за счет карбидной и карбонатной форм. Содержание свободного углерода остается примерно постоянным в пределах 0,05–0,06% (табл. 20–21), оставаясь на уровне свежих пород, где другие формы углерода отсутствуют. Это подтверждает правильность определений общего углерода в неизменных ультрабазитах и привнос его при ранней серпентинизации только в карбидной и карбонатной формах.

По единому определению содержание общего углерода в свежих дунитах стратиформного Июко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) составило 0,07%, карбидного углерода 0,003%, что находится в пределах погрешности (табл. 21).

Таблица 11

Содержание различных форм углерода в мантийных ультрабазитах (по результатам кулонометрического метода, %)\*

№ пробы	Степень серпентинизации, %	Формы углерода	
		C <sub>Σ</sub>	C <sub>Σ</sub> - CCO <sub>2</sub>
1	2	3	4

Оливин из дунитов Нижне-Тагильского и Алапаевского массивов

Т-44	0,021
2380/120**	0,039
2380/162**	0,031
2380/211**	0,014

Ранний серпентин из дунита Кытлымского массива

К-22	0,187
	Дунит из того же массива

“К-22” 41  
Асбест из Баженовского месторождения

Б-329  
Свежие дуниты Нижне-Тагильского массива

33	0	0,025
742	0	0,036
750	0	0,048
755	0	0,045

Продукты ранней серпентинизации

Дунит-клинопироксенитовая ассоциация. Платиноносный пояс Урала

Дуниты			
К-8860	2	0,048	0,055
К-8855	4	0,050	0,037
К-38	6	0,098	0,073
К-8861	8	0,11	0,10
К-8865	12	0,056	0,52
К-8870	26	0,137	0,049
К-14	26	0,105	0,051
К-8880	36	0,091	0,067

Формы углерода			
C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>Fe<sub>3</sub>C</sub>	C <sub>Fe<sub>3</sub>C + C<sub>C</sub></sub>	C <sub>C</sub>
5	6	7	8

Оливин из дунитов Нижне-Тагильского и Алапаевского массива

0,006

Ранний серпентин из дунита Кытлымского массива

0,082

Дунит из того же массива

0,03

Асбест из Баженовского месторождения

0,04

Свежие дуниты Нижне-Тагильского массива

0,025

0,036

0,048

0,045

Продукты ранней серпентинизации

Дунит-клинопироксенитовая ассоциация. Платиноносный пояс Урала

Дуниты

0,00	0,005	0,053	0,048
0,023	0,006	0,033	0,027
0,025	0,006	0,042	0,039
0,01			
0,005	0,005	0,045	0,040
0,089			
0,053	0,007	0,034	0,027
0,024	0,020	0,061	0,041

Таблица 11 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
		Дуниты			Дуниты		
T-50	55	0,180	0,110	0,070	0,062	0,102	0,04
T-30	66	0,145	0,063	0,032			
T-42	72	0,180	0,066	0,114			
T-25	78	0,203	0,128	0,075	0,080	0,127	0,047
T-51	83	0,286	0,192	0,096	0,105	0,164	0,059
T-13	88	0,101	0,079	0,022	0,059	0,089	0,031
T-21	91	0,286	0,102	0,134			
T-23	96	0,224	0,204	0,020	0,161	0,211	0,049
T-10	98	0,296	0,191	0,105	0,133	0,189	0,051
		Дунит-гарцбургитовая ассоциация			Дунит-гарцбургитовая ассоциация		
		Дуниты			Дуниты		
		Урал			Урал		
B-2257	38	0,14	0,095	0,045	0,035		0,06
X-4779	40				0,04		
PI-3545	42				0,05		
B-2259	57				0,061		
		Западные Саяны			Западные Саяны		
1597-4	68	0,12			0,03		0,05
		Гарцбургиты			Гарцбургиты		
		Урал			Урал		
X-4773	73	0,12	0,118	0,00	0,079		0,039
BT-8882	77	0,23	0,13	0,10	0,07		0,08
BT-8884	82	0,28	0,289	0,037	0,068		
X-4810	89	0,14	0,152	0,00	0,107		0,04
		Западные Саяны			Западные Саяны		
Л-62	54	0,106					0,105
		Срединно-Атлантический хребет			Срединно-Атлантический хребет		
OG-2	100	0,82	0,197	0,623	0,114		0,083
		Лерцолиты			Лерцолиты		
		Срединно-Атлантический хребет			Срединно-Атлантический хребет		
PR-4-Д	91	—	0,15	—	0,084	0,112	0,028
PR-5-Д	96	0,19	0,13	0,13	0,06	0,084	0,028
PR-5-Д	97	0,20	0,18	0,02	0,104	0,142	0,038
		Антигоритовые серпентиниты Урала			Антигоритовые серпентиниты Урала		
		по дунитам			по дунитам		
T-59	100	0,173	0,182	0,00	0,002	0,180	0,178
T-60	100	0,106	0,062	0,044	0,004	0,061	0,060
T-61	100	0,124	0,042	0,062		0,050	0,060
BN-T-2790	100	0,220				0,081	0,081
		по гарцбургитам			по гарцбургитам		
B-2196	100	0,270				0,073	0,073
B-2214	100	0,128					
B-2236	100	0,160					
П-5647	100	0,610	0,481			0,083	0,083
П-5659	100	0,096	0,069	0,129		0,481	0,481
				0,027	0,006	0,069	0,089

\* Таблица составлена по результатам анализов, приведенных в Приложении.

\*\* Оливин выделен из дунитов северной части Алапаевского массива; скв. 2380, гл. 120, 162, 211 м (коллекция Л.Д. Булыкина).

Таблица 12

Средние содержания основных форм углерода в серпентинизированных ультрабази-  
тах Урала (по данным кулонометрического и объемного методов, %) в зависимо-  
сти от степени серпентинизации

Степень серпенти- низации, %	Формы углерода				
	$C_{\Sigma}$	$C_{CO_2} +$ $C_{Fe_3C}$	$C_{CO_2}$	$C_{Fe_3C}$	$C_C$
1	2	3	4	5	6

## Дунит-клинопироксенитовая ассоциация

## Дуниты

Продукты ранней  
серпентинизации

0	$\frac{0,08^*}{4}$				$\frac{0,04}{4}$
0—10	$\frac{0,08}{6}$	$\frac{0,03}{5}$	$\frac{0,015}{4}$	$\frac{0,005}{4}$	$\frac{0,04}{3}$
10—20	$\frac{0,07}{2}$	$\frac{0,01}{1}$	$\frac{0,005}{1}$	$\frac{0,005}{1}$	$\frac{0,04}{1}$
20—30	$\frac{0,12}{3}$	$\frac{0,07}{1}$	$\frac{0,07}{2}$	$\frac{0,007}{1}$	$\frac{0,04}{2}$
30—40	$\frac{0,09}{2}$	$\frac{0,04}{2}$	$\frac{0,02}{1}$	$\frac{0,02}{1}$	$\frac{0,05}{2}$
40—50**	$\frac{0,13}{2}$	$\frac{0,07}{2}$	—	—	$\frac{0,06}{2}$
50—60	$\frac{0,17}{2}$	$\frac{0,11}{2}$	$\frac{0,07}{1}$	$\frac{0,06}{1}$	$\frac{0,05}{2}$
60—70	$\frac{0,15}{2}$	$\frac{0,08}{1}$	$\frac{0,08}{1}$		$\frac{0,06}{1}$
70—80	$\frac{0,18}{5}$	$\frac{0,14}{3}$	$\frac{0,09}{1}$	$\frac{0,08}{1}$	$\frac{0,05}{2}$
80—90	$\frac{0,20}{4}$	$\frac{0,15}{14}$	$\frac{0,06}{2}$	$\frac{0,09}{2}$	$\frac{0,05}{4}$
90—100	$\frac{0,25}{4}$	$\frac{0,20}{14}$	$\frac{0,08}{2}$	$\frac{0,15}{2}$	$\frac{0,05}{4}$
Среднее					0,05

Продукты ранней  
серпентинизации

100	$\frac{0,14}{6}$	—	$\frac{0,04}{6}$	$\frac{0,0015}{1}$	0,10
-----	------------------	---	------------------	--------------------	------

## Дунит-гарцбургитовая ассоциация

## Дуниты

30—40	$\frac{0,13}{3}$	$\frac{0,05}{2}$	$\frac{0,045}{1}$	$\frac{0,04}{1}$	$\frac{0,06}{3}$
40—50					$\frac{0,05}{1}$
50—60	$\frac{0,13}{1}$	$\frac{0,02}{1}$	—	$\frac{0,06}{1}$	$\frac{0,11}{1}$
70—80	$\frac{0,11}{1}$				

Таблица 12 (окончание)

1	2	3	4	5	6
<b>Дунит-гарцбургитовая ассоциация</b>					
Дуниты					
90—100	$\frac{0,12}{2}$	$\frac{0,04}{2}$	—	—	$\frac{0,08}{2}$
Продукты анти-горитизации					
100	$\frac{0,22}{2}$	—	$\frac{0,12}{2}$	—	$\frac{0,10}{2}$
Гарцбургиты					
Продукты ранней серпентинизации					
70—80	$\frac{0,17}{5}$	$\frac{0,09}{5}$	$\frac{0,05}{2}$	$\frac{0,07}{2}$	$\frac{0,06}{5}$
80—90	$\frac{0,20}{4}$	$\frac{0,11}{4}$	$\frac{0,02}{2}$	$\frac{0,09}{2}$	$\frac{0,10}{4}$
Антигоритовые серпентиниты					
100	$\frac{0,18}{6}$	—	$\frac{0,07}{6}$	$\frac{0,006}{1}$	$\frac{0,11}{6}$

\* В числителе — содержание углерода, в знаменателе — количество анализов

\*\* В этом интервале приведены результаты по весовому методу.

В пикритовых порфиритах западного склона Урала содержание общего углерода составляет 0,05 и 0,06%. В связи с незначительным содержанием карбонатного углерода (0,01%) оно близко к содержанию свободного в свежих и серпентинизированных мантийных ультрабазитах (Приложение, № 98, 99).

При перекристаллизации серпентинизированных ультрабазитов и образовании антигоритовых серпентинитов содержание общего углерода меняется незначительно за счет преобразования карбидной (когенитовая) формы в графитную (см. гл. III и табл. 12).

В кимберлитах почти весь общий углерод (2,5%) представлен карбонатной формой (Приложение, № 102).

#### КАРБОНАТНЫЙ УГЛЕРОД

Сводка данных по содержанию  $\text{CO}_2$  в ультрабазитах мира приведена в табл. 1 [170].

По серпентинизированным на 60% дунитам и гарцбургитам ультраосновного массива в Калифорнии [169] приводятся содержания углекислоты 0,24% (по пяти анализам) и 0,12% (по трем анализам). Наряду со свободным углеродом углекислота в количестве 0,15—0,18% отмечалась в серпентинизированных перидотитах Ветреного пояса (табл. 13). В апонеридитовых серпентинитах Беденского массива (Кавказ) с глубин 335—465 м по 7 анализам содержание  $\text{CO}_2$  колеблется от 0 до 1% [6]. По Корьякско-Анадырскому району Северо-Востока СССР для дунитов приводится содержание  $\text{CO}_2$  — 0,34%, серпентинитов — 0,57%, перидотитов — 0,66 [12].

Помимо карбонатов, углекислота может входить в состав гидроксилсо-

Таблица 13

Содержание свободного углерода и углекислоты в серпентинизированных перидотитах Прионежья по Трофимову [110]

№ пробы	Свободный углерод	CO <sub>2</sub> , %	Место взятия проб
5	0,08	0,10	Массив Залимье, Западный выход
6	0,06	0,15	Там же
7	0,10	0,13	"
8	0,07	0,14	"
9	0,02	0,38	"
52	0,03	0,11	"
1	0,08	0,33	"
2	0,06	0,12	Восточный выход
3	0,06	0,31	Там же
4	0,08	0,12	"
13	0,08	0,12	"
12	0,08	0,11	"
Среднее	0,07	0,18	Южный выход
34	0,02	0,01	Массив Роин-гора, главный выход
35	0,00	0,12	Там же
36	0,00	0,14	"
37	0,00	0,08	"
38	0,07	0,12	"
39	0,03	0,01	"
40	0,36	0,08	"
41	0,08	0,17	"
42	0,03	0,18	"
43	0,10	0,15	Массив Роин-гора, главный выход
44	0,38	0,10	Там же
45	0,27	0,39	"
46	0,11	0,21	Валун
47	0,11	0,11	Главный выход
48	0,21	0,48	Северо-восточный выход
49	0,04	0,23	Главный выход
50	0,01	0,30	Там же
51	0,03	0,07	"
54	0,05	0,15	"
55	0,10	0,04	"
56	0,07	0,16	"
57	0,06	0,15	"
58	0,07	0,05	Северо-восточный выход
59	0,24	0,22	Там же
60	0,03	0,11	"
Обр. 16	0,24	0,00	Главный выход
Среднее	0,10	0,15	
24	0,01	0,08	Массив Малга-Сальга
25	0,08	0,10	"
26	0,15	0,10	"
27	0,05	0,17	"
28	0,07	0,59	"
29	0,03	0,19	"
30	0,00	0,16	"
33	0,08	0,08	"
Среднее	0,06	0,18	"

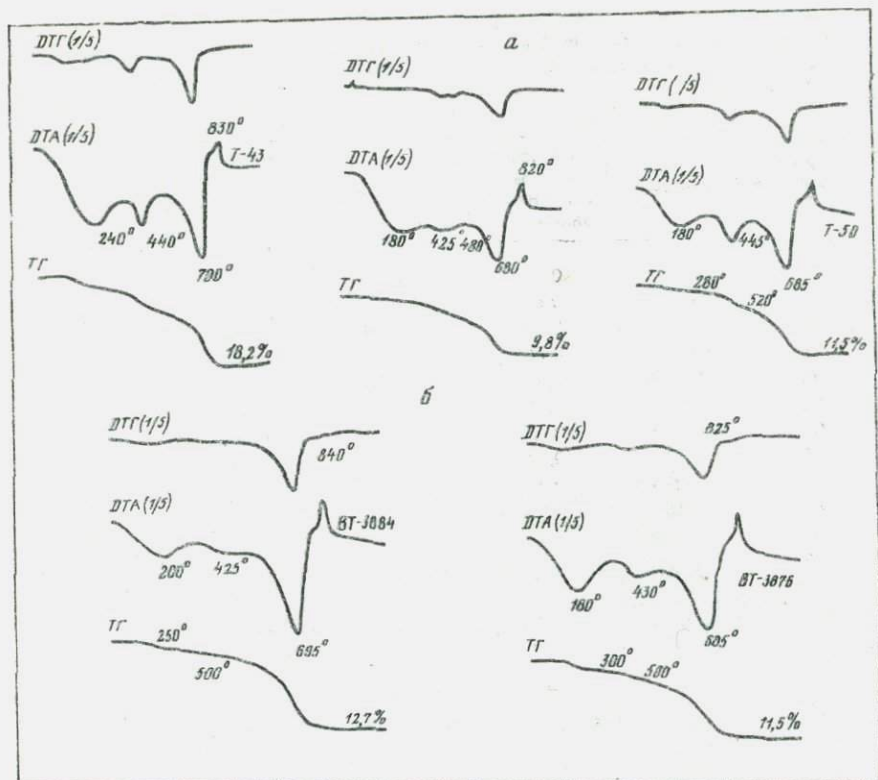


Рис. 11. Дериwатогрaммы аподунитовых серпентинитов Нижне-Тaгильского массива (а) и аподарцбургитовых серпентинитов Восточно-Тaгильского массива (б)

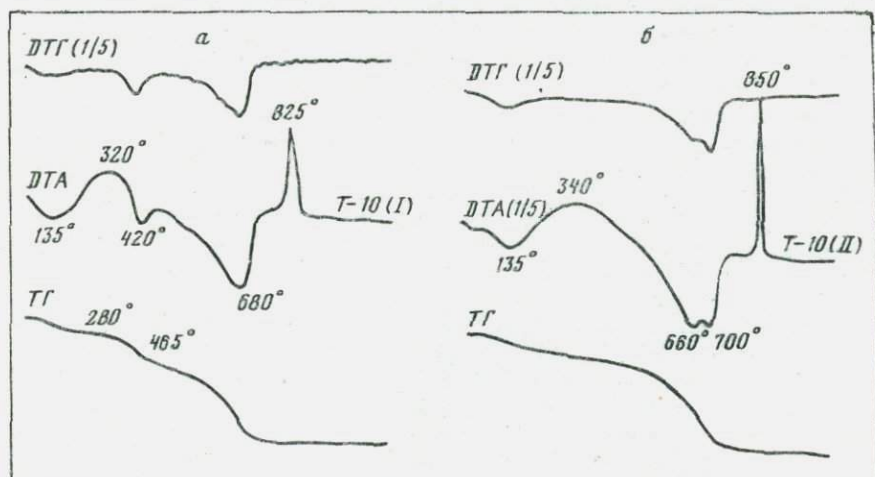


Рис. 12. Дериwатогрaммы серпентинизированного дунита (Т-10) Нижне-Тaгильского массива

а — до растворения пробы в уксусной кислоте; б — после растворения брусита в уксусной кислоте (пик брусита исчезает)

Таблица 14

Содержание углекислоты (%), входящей в состав брусита, в дунитах дунит-клинопироксеновой ассоциации Арала по кулонометрическим определениям\*

Степень серпентинизации, %	ССО <sub>2</sub>		СО <sub>2</sub>		
	в породе	в пересчете на 100% серпентинизации	в породе	в пересчете на 100% серпентинизации	в брусите**
2	0,00	0	0,00	0	0
4	0,02	0,5	0,07	1,75	10,5
6	0,025	0,42	0,09	1,50	9,0
26	0,05	0,20	0,18	0,69	4,14
26	0,088	0,34	0,33	1,26	7,56
55	0,07	0,13	0,26	0,47	2,82
66	0,082	0,12	0,30	0,45	2,70
72	0,11	0,14	0,41	0,53	3,18
78	0,075	0,10	0,28	0,39	2,34
83	0,10	0,11	0,37	0,42	2,52
91	0,134	0,14	0,49	0,50	3,00
98	0,105	0,11	0,39	0,41	2,46

\* Анализы взяты из табл. 11.

\*\* Исходя из его содержания в продуктах серпентинизации 16%.

держающих минералов без образования новой фазы, замещая в них гидроксильную группу. Первым это показал Дж. Хефс [170] (в %):

биотит (из метаморфических пород)	0,12
тальк	0,08

На присутствие в ультрабазитах, помимо брусита, других, содержащих углекислоту минералов (пироаурит, бруньятелит), было указано в [145]. Нами установлено вхождение углекислоты в серпентинизированных ультрабазитах Урала в состав брусита [128].

Главный носитель углекислоты в серпентинизированных ультрабазитах — брусит, ибо самостоятельная карбонатная фаза (магнезит) в этих породах отсутствует [134]. Это доказывается термическим анализом (рис. 11) и отсутствием углекислоты в серпентинизированных ультрабазитах, обработанных слабой уксусной кислотой (т.е. освобожденных от брусита). В последних после такой обработки остаются лишь карбидный и свободный углерод (рис. 12).

Термический анализ серпентинизированных ультрабазитов обнаруживает иногда наряду с пиком, характерным для брусита (430–450°С), и второй пик при 180–240°С (рис. 11), свойственный содержащим углекислоту минералам типа пироаурита [50, 51]. Пробы анализировались на дериватографе системы Ф. Паулин и Л. Эрден (ВИР). Вес пробы 1500 мг, скорость нагрева 10° в минуту, инертное вещество — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура измерялась в образце\*. Как видно из характера термокривых, магнезит в исследованных нами породах не отмечается, но фиксируется присутствие содержащих углекислоту минералов.

\* Исследования выполнялись В.Г. Петрищевой (ИГГ УНЦ АН СССР).



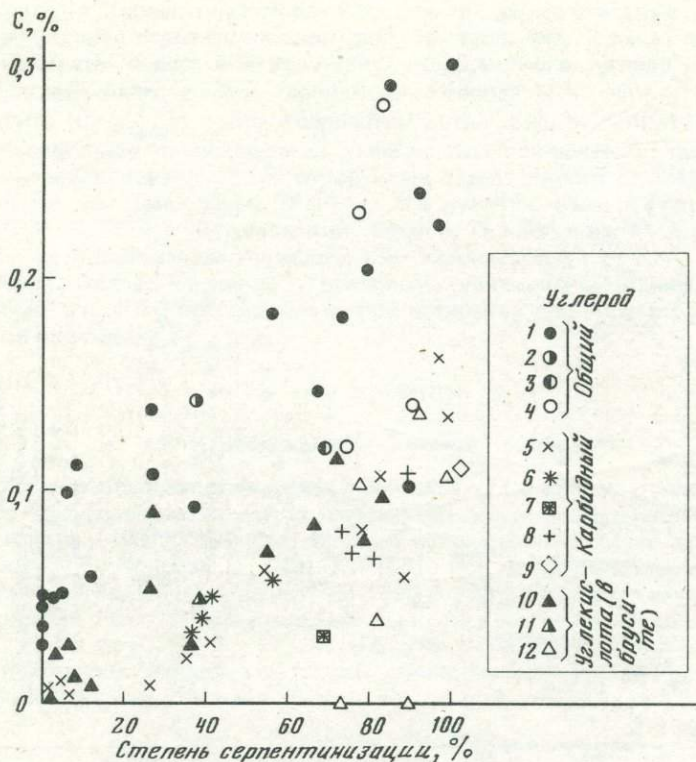


Рис. 13. Поведение общего ( $C_{\Sigma}$ ), карбидного ( $C_{Fe_3C}$ ) и карбонатного углерода ( $C_{CO_2}$ ) в процессе серпентинизации ультрабазитов Урала и других регионов (по данным кулонометрического метода)

1, 5, 10 — дуниты Платиноносного пояса Урала; 2, 3, 6, 7, 11 — дуниты дунит-гарцбургитовой ассоциации (2, 6, 11 — Урал; 3, 7 — Западные Саяны); 4, 8, 9, 12 — гарцбургиты дунит-гарцбургитовой ассоциации (4, 8, 12 — Урал; 9 — Срединно-Атлантический хребет)

Полученные нами данные о содержании углекислоты в серпентинизированных мантийных дунитах по результатам сжигания проб до и после растворения их в уксусной кислоте при температуре  $1300^{\circ}C$  сведены в табл. 11. Для сравнения там же приведены единичные определения углекислоты в серпентинизированных гарцбургитах. Содержание углекислоты в гарцбургитах значительно ниже, чем в дунитах, и приближается иногда к нулю, что объясняется пониженным содержанием в первых брусита; это подтверждается и имеющимися литературными данными [169]. Одновременно доказывается ничтожность содержания углекислоты в серпентине, находящейся на пределе чувствительности анализа (около сотой доли процента). В свежем гарцбургите из Войкаро-Сыньинского массива (Приложение, № 67) содержание  $CO_2$  составляет всего 0,003% ( $C_{CO_2} = 0,0008\%$ , по данным весового анализа).

В свежих дунитах углекислота отсутствует и появляется только при серпентинизации. Содержание углекислоты в расчете на брусит падает от 10 до 2,5% по мере увеличения степени ранней серпентинизации от 0 до 100% (см. табл. 14 и рис. 13).

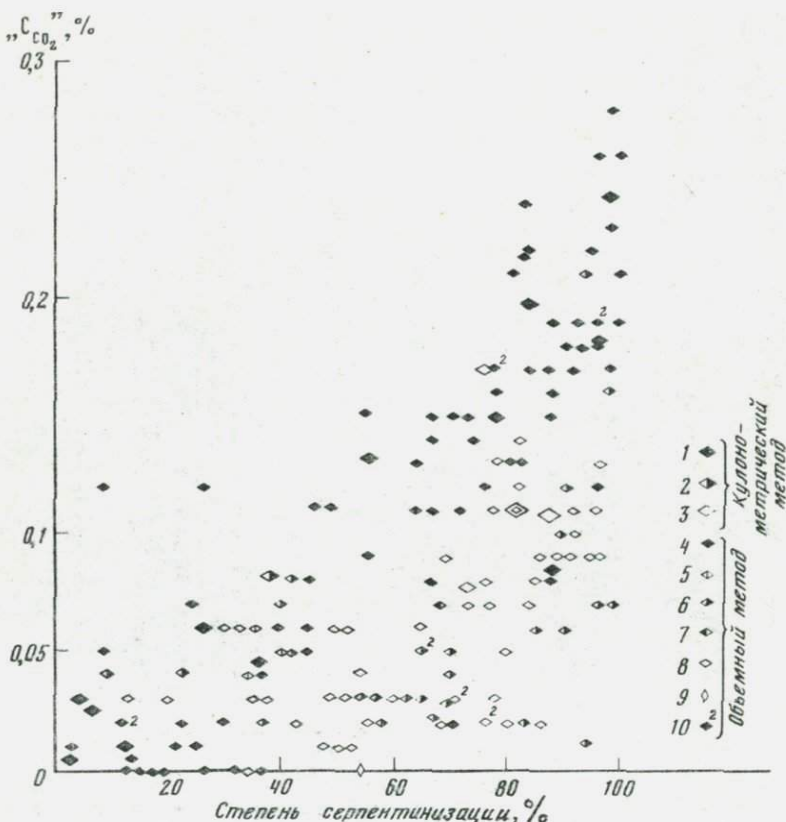


Рис. 14. Зависимость суммы карбонатного и карбидного углерода ( ${}^{''}C_{CO_2}{}^{''}$ ) по результатам прямого определения объемным и раздельного кулонометрическим методом от степени серпентинизации ультрабазитов Урала и других регионов

1, 4, 5 — дуниты дунит-клинопироксенитовой ассоциации (1, 4 — Урал; 5 — Кондёрский массив (Сибирская платформа); 2, 6, 7 — дуниты и 3, 8, 9 — гарцбургиты дунит-гарцбургитовой ассоциации (2, 3, 6, 8 — Урал; 7, 9 — Западные Саяны); 10 — количество анализов в одной точке

Судя по результатам экспериментов и природным данным, существует непрерывный ряд твердых растворов от чистого  $(Mg, Fe) \cdot (OH)_2$  до составов, содержащих 6–7%  $CO_2$  [125]. По этим же данным предел растворимости  $CO_2$  в брусите падает с увеличением температуры: от 8% до 25° С до 3% при 150° С и еще меньших величинах при 250° С. Это согласуется с отмеченной выше зависимостью содержания углекислоты в брусите от степени серпентинизации, которая, как показали Д.С. Штейнберг и И.С. Чащухин, в свою очередь связана обратной зависимостью с температурой [134].

Падение содержания углекислоты в брусите с температурой подтверждается и пониженным содержанием ее в брусите антигоритовых серпентинитов — продуктов прогрессивного метаморфизма серпентинизированных дунитов (табл. 12). Известно, что углекислота в сочетании с углеродом присутствует практически во всех минералах.

Полученные нами данные о содержании углекислоты, входящей в состав

брусита, в серпентинизированных дунитах свидетельствуют о привносе ее в процессе серпентинизации (рис. 13, табл. 14). Кроме того, отмечена зависимость содержания условного карбонатного углерода (" $\text{C}_{\text{CO}_2}$ "), представляющего сумму карбидного углерода ( $\text{C}_{\text{Fe}_3\text{C}}$ ) и уголекислоты в брусите ( $\text{C}_{\text{CO}_2}$ ), от степени серпентинизации (рис. 14, табл. 12).

Гипергенное происхождение уголекислоты исключается, так как содержание ее близко в дунитах, отобранных с поверхности (0,024% — Кытлымский массив, Приложение, № 1–11), и в дунитах, взятых с глубины свыше 1000 м (0,045% — Баженовский массив, Приложение, № 35), при одной и той же степени серпентинизации (36–37%) пород.

При анализе поведения уголекислоты учитывались приведенные выше данные (гл. II) о поглощении ее при истирании проб и длительном нахождении на воздухе.

## КАРБИДЫ

### Карбид железа — когени́т (цементит)

Когени́т впервые обнаружен Е. Вайншенком в 1889 г. в железном метеорите Магура и назван им по имени немецкого исследователя метеоритов Е. Когена [193]. Свойства, условия нахождения и состав когени́та были описаны Е. Когеном в 1894 г. [153]. Искусственный карбид железа — цементит ( $\text{Fe, Ni}$ )<sub>3</sub>C — известен с 1890 г. [88]. Он играет важнейшую роль в системе Fe — C. Известно несколько искусственных карбидов железа: FeC, Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>C<sub>5</sub>, Fe<sub>4</sub>C, Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> [62]. На возможность участия в природных процессах таких карбидов, как FeC и Fe<sub>2</sub>C, указывал В.И. Вернадский [19].

#### Состав и свойства

Свойства когени́та в метеоритах и базальтах, цементита в чугу́не и сталях описаны в серии работ [153, 156, 88, 120, 191, 173, 181]. Химический состав когени́та выражается формулой (Fe, Ni, CO)<sub>3</sub>C. Теоретическое содержание железа в нем 93,31%, углерода — 6,69%.

Кристаллическая структура цементита — ромбическая:  $a = 4,5234 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0883 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,7426 \text{ \AA}$ ,  $z = 4$ ; карбида Хегга (Fe<sub>2</sub>C) — ромбическая:  $a = 9,061 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,695 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,937 \text{ \AA}$ ,  $z = 4$  и гексагональная:  $a = 18,12 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,937 \text{ \AA}$ ,  $z = 8$  [82].

Цвет когени́та (цементита) серебристо-белый (оттенок светло-бронзовый). Блеск металлический. Спайность по (100), (010), (001). Хрупкий. Удельный вес 7,65. Твердость 5,5–6 (выше, чем у никелистого железа). Под микроскопом имеет очень высокую отражательную способность. Анизотропен. Микротвердость высокая [86], что отличает его от других минералов [70].

При выветривании когени́т разлагается с образованием окислов и гидроокислов железа [120]. Цементит окисляется при нагревании на воздухе с выделением уголекислоты, начиная с температуры 200° С [34]. Под действием CuSO<sub>4</sub> карбид железа покрывается металлической медью. Устойчив к диагностическому травлению; действует на него лишь пикриново-кислый натрий.

Карбиды железа растворяются в разбавленных кислотах с выделением смеси углеводородов с водородом (образуются жидкие и твердые углеводороды или свободный углерод) [124, 83, 173]. В случае Fe<sub>3</sub>C образуются свободный углерод и водород [63]. Приводятся следующие концентрации

Таблица 15

## Дифракционные характеристики искусственных карбидов железа [82]

Карбид железа	$d, \text{Å}$	$hkl$	$d, \text{Å}$	$hkl$
Цементит $\text{Fe}_2\text{C}$	2,54	5 (020)	1,97	55 (211)
	2,38	65 (112, 021)	1,87	30 (113)
	2,26	25 (200)	1,85	40 (122)
	2,20	25 (120)	1,76	15 (212)
	2,10	60 (121)	1,68	15 (004, 023)
	2,06	70 (210)	1,61	7 (221)
	2,02	60 (022)	1,58	20 (130)
	2,01	100 (103)		
Карбид Хөгга	2,42	60 (213)	1,63	25 (740)
	2,29	75 (223)	1,58	75 (604)
X-фаза $\text{Fe}_2\text{C}$	2,20	75 (408)	1,51	50
	2,18	50 (602)	1,48	50
	2,13	60 (522, 621)	1,43	50 (1100, 931)
	2,07	100 (710)	1,38	(742)
	2,04	100 (612)	1,34	50
	2,02	50 (503)	1,34	50 (1102)
	2,00	50 (711, 540)	1,28	50 (941)
	1,98	50 (630)	1,25	50
	1,92	60 (681, 720)	1,22	100
	1,81	75 (550)	1,21	60
	1,77	50 (404, 632)	1,19	50
	1,73	50 (722)	1,17	50
	1,69	50 (623)	1,16	75
	1,66	25 (334)	1,15	50
Гексагональный карбид	2,38	40 (100)	1,37	60 (110)
	2,16	60 (002)	1,24	60 (103)
E-фаза $\text{Fe}_2\text{C}$	2,08	100 (101)	1,16	60 (112, 201)
	1,60	60 (102)		

соляной кислоты для растворения: карбидов железа из метеоритов — 1 часть  $\text{HCl}$  на 20 частей  $\text{H}_2\text{O}$  [154, 167]; лунных карбидов — 6Н, соляная кислота [150]. В концентрированной соляной кислоте когенит растворяется с выделением "керосинового запаха". С выделением углерода растворим в растворе  $\text{Cu}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2$ . Не растворяется в воде. Разлагается в эфирных и спиртовых растворах галогенов [82].

Распространенный метод получения карбида железа — прокаливание при высоких температурах химически чистого железа с углем в атмосфере инертного ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ) или восстановительного ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) газов. Из железо-углеродистых сплавов карбид железа получают действием на холоде разбавленных кислот без доступа воздуха (карбид остается в осадке после растворения железа).

Карбид железа — ферромагнетик. Он интенсивно осаждает магнитную суспензию с образованием отчетливых порошковых фигур [31]. Точка Кюри искусственного аналога когенита — цементита составляет  $200\text{--}220^\circ\text{C}$  (табл. 9). Это значение принималось нами для когенита. Намагниченность насыщения цементита 1000 гаус [144].

Помимо цементита (устойчивый карбид), известны следующие (искусственные нестабильные) карбиды железа:  $\text{FeC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_4\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ,

$Fe_3C_4$  [166, 147, 62].  $Fe_2C$  существует в виде двух фаз: X-фаза —  $Fe_2C$  — карбид Хегга (точнее, формула  $Fe_{20}C_9$ ) и E-фаза —  $Fe_2C$  — гексагональный карбид. Мы рассматриваем: цементит как аналог природного когени-та, карбиды  $Fe_2C$ , которые могут переходить в  $Fe_3C$  в определенных усло-виях, и карбид Хегга, который, возможно, присутствует в природе, так как свойственная ему точка Кюри отмечалась нами на отдельных кривых терморазмагничивания (рис. 19). При температуре  $380-400^\circ C$  происходит переход E-фазы карбида  $Fe_2C$  в X-фазу (карбид Хегга), а при температуре  $550^\circ C$  X-фаза переходит в цементит [166, 174, 172, 155]. Это свойство отмечено было нами при исследовании полученной путем электролиза смеси искусственных карбидов  $Fe_3C$  и  $Fe_2C$  (рис. 10).

При нагревании цементит переходит в железо и углерод (графит). Это может происходить при температуре  $1000^\circ$  в вакууме при нагреве в течение 7 мин [175]. При нагреве до  $500^\circ$  это превращение происходит за 5 ч. После 5 мин нагрева температура распада карбида железа лежит в пределах  $400^\circ$ , а при  $900^\circ$  наступает полный распад [191]. При выдержке феррита на воздухе при  $T = 825^\circ C$  в течение 15 ч разрушилась 1/3 часть цементита [180]. Дифракционные характеристики искусственных карбидов железа по литературным данным приведены в табл. 15. Дифракционные характери-стики полученных нами путем электролиза смеси карбидов  $Fe_3C$  и  $Fe_2C$  приведены в табл. 7.

#### *Когенит в метеоритах*

Наиболее полно исследован когенит из железных метеоритов. По. Р. Дэ-ли [156], среднее содержание когени-та в них — 0,42%. Реже он встречается в обыкновенных хондритах [16] и палласитах (железо-каменных метео-ритах) [120]. В каменных метеоритах очень редок. Известны две находки в энстатитовых хондритах [142]. В метеоритах когенит образует октаэдр-, пластинчатые агрегаты, зерна, иногда имеющие округлую форму [88].

Интересен факт присутствия когени-та исключительно лишь в метеоритах с содержанием никеля от 6 до 8 вес. %. Когенит в метеоритах с меньшим содержанием никеля разлагается при охлаждении на металл и графит (клифтонит), а при большем — образоваться не может, что следует из ана-лиза физико-химических данных. Это объясняется метастабильностью фазы при низком давлении [147]. Клифтонит (химически чистый графит) в зем-ных условиях не найден. Исследованиями в метеоритах установлено, что клифтонит ничем не отличается от графита [16]. Как и когенит, он впервые был обнаружен в железном метеорите Магура В. Хайдингером [164], а в 1899 г. назван клифтонитом по имени Р.Б. Клифтона. Позже клифтонит был встречен в других метеоритах. Многие исследователи считали, что клифто-нит развивается по алмазу [163] в условиях высоких давлений. Экспери-ментальные данные [149] показали невозможность образования его по ал-мазу и подтвердили уже существовавшее к тому времени предположение об образовании клифтонита в результате распада когени-та, чему способствовало присутствие никеля, низкие температура и парциальное давление кислорода. Таким образом, клифтонит может возникать при низких тем-пературах.

#### *Когенит в лунных породах*

Когенит обнаружен в ряде проб лунного грунта, доставленных "Апол-лонами" и советскими станциями "Луна" в ассоциации с самородным желе-зом, в том числе никелистым (тэнитом), сульфидами и фосфидами железа, никеля, кобальта (тролитом, шрейберзитом). В металлическом железе

когенит образует структуры распада твердого раствора карбида железа в  $\gamma$ -железе, что свидетельствует о его происхождении при температурах, близких к магматическим. Аналогичные структуры возникают в земных условиях и наблюдались в металлическом железе из базальтов. Краткие сведения о когените в лунных породах можно найти в литературе [150, 151, 160, 188, 190]. Что касается происхождения лунного когенита, то по этому вопросу в литературе высказаны различные соображения. Есть предположения, что когенит имеет метеоритное происхождение [160], что он — результат воздействия солнечного ветра и восстановления силикатов железа, приводятся и возражения против метеоритного происхождения, основанные на изотопном составе углерода ( $^{13}\text{C}$  — 1,4%). Отмечается, что гидролиз когенита может быть источником метана, наблюдаемого иногда в лунных образцах [190]. Как носители углерода в лунных породах обнаружены также  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  [150, 151].

#### *Когенит в интрузивных ультрабазитах*

Когенит в альпинотипных ультрабазитах обнаружен в Иджимском массиве Западного Саяна [38] при микроскопическом исследовании тяжелой фракции, выделенной из протолочки весом 50 кг в сростании с самородным железом и сульфидами, в серпентинизированных ультрабазитах Урала и других регионов в тонкодисперсном виде с помощью термомагнитного метода [64, 128, 129, 136]. Содержание когенита в серпентинизированных мантийных ультрабазитах — дунитах и гарцбургитах, по нашим данным, достигает 2% [130, 133].

#### *Мантийные ультрабазиты (реститы)*

В мантийных ультрабазитах прежде всего выявляется отчетливая прямая зависимость поведения карбидного углерода от степени ранней серпентинизации: в свежих или слабо серпентинизированных породах когенит не обнаруживается ни кулонометрическими методами (рис. 15, табл. 12), ни термомагнитным (рис. 16). Это прослеживается в дунитах дунит-клинопироксенитовой, дунитах и гарцбургитах дунит-гарцбургитовой ассоциации. Первые представлены свежими и слабо серпентинизированными дунитами Иовского тела Кытлымского массива и серпентинизированными в различной степени дунитами Нижне-Тагильского массива Урала, а также слабо серпентинизированными дунитами Кондерского массива (Сибирская платформа). Вторые — дунитами и гарцбургитами ряда массивов Урала и других регионов: Западного Саяна и Срединно-Океанического хребта (см. табл. 11).

Результаты термомагнитных исследований показали, что в слабо серпентинизированных дунитах Иовского тела Кытлымского массива (степень ранней серпентинизации менее 30%) кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности не показывают остановок в интервале 200–220°С (точка Кюри цементита) и, таким образом, говорят об отсутствии когенита (рис. 16). Серпентинизированные же дуниты Нижне-Тагильского массива (степень ранней серпентинизации 50–100%) содержат когенит, фиксируемый остановкой на кривой терморазмагничивания (рис. 17).

В дуните Кондерского массива (юго-восточное обрамление Сибирской платформы), относящемся к дунит-клинопироксенитовой ассоциации, как и вышеупомянутые дуниты Платиноносного пояса Урала, также отмечается присутствие когенита (рис. 18). Таким образом, когенит характерен

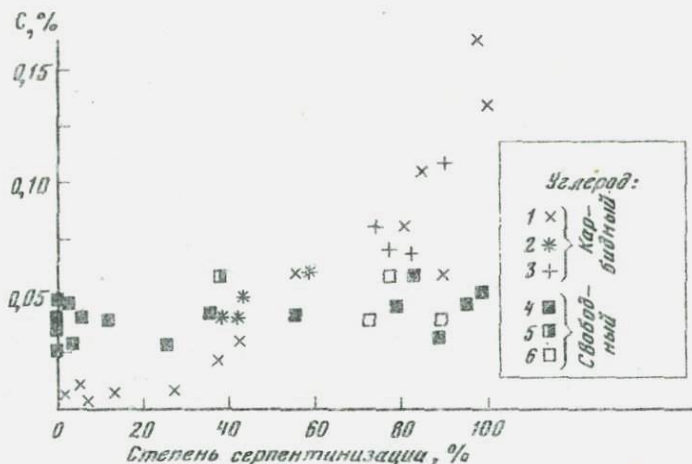


Рис. 15. Поведение карбидного ( $C_{Fe_3C}$ ) и свободного ( $C_C$ ) углерода в процессе серпентинизации ультрабазитов Урала (по данным кулонометрического метода)  
1, 4 — дуниты Платиноносного пояса; 2, 5 — дуниты и 3, 6 — гарцбургиты дунит-гарцбургитовой ассоциации

для серпентинизированных дунитов дунит-клинопироксенитовой ассоциации не только складчатых областей (Урал), но и для платформенных (Сибирская платформа).

Присутствие когенита установлено в серпентинизированных дунитах и гарцбургитах дунит-гарцбургитовой ассоциации Урала из массивов Кемпирсайского (рис. 19), Баженовского и Хабарнинского (рис. 20), Восточно-Тагильского (рис. 21). В отличие от дунитов, где когенит устанавливается повсеместно, в гарцбургитах (при одинаковой степени серпентинизации) в отдельных случаях когенит термомангнитным методом не был обнаружен.

Термомангнитные исследования показали [129] присутствие когенита в дунитах и гарцбургитах дунит-гарцбургитовой ассоциации не только Урала, но Алтае-Саянской области и Срединно-Океанического хребта (рис. 22).

Сжигание проб при  $400^\circ C$  (см. гл. II) подтвердило отсутствие когенита в слабо серпентинизированных (до 30%) дунитах дунит-клинопироксенитовой ассоциации. Содержания карбидного углерода в них (0,005–0,007%) находятся на пределе чувствительности кулонометрического метода (табл. 11). В серпентинизированных дунитах количество карбидного углерода возрастает вместе со степенью серпентинизации, стремясь в пределе к 0,1%, что соответствует 1,7% когенита в породе (табл. 16, рис. 15). Из этого следует, что в нацело серпентинизированных ультрабазитах в форме карбида присутствует 1,6% железа, что составляет примерно 25% по отношению к общему его содержанию. Содержания карбидного углерода в различных типах ультрабазитов, серпентинизированных в той или иной степени, приведены в табл. 11.

Зависимость от степени серпентинизации выявляется только для дунитов дунит-клинопироксенитовой ассоциации Платиноносного пояса (табл. 16, рис. 15), ибо в других комплексах свежие разности ультрабазитов отсутствуют.

Отсутствие карбидного углерода в свежих и слабо серпентинизированных дунитах позволило считать, что карбидный углерод не связан с оливином. Чтобы убедиться в этом, мы сожгли при  $400^\circ C$  пробу оливина (2380/211)

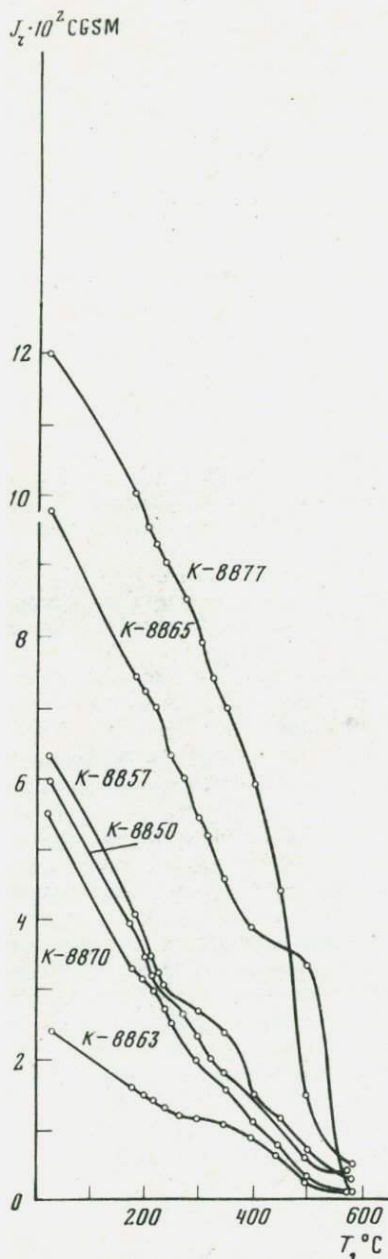


Рис. 16. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности слабо серпентинизированных (степень серпентинизации до 30%) дунитов Ивовского тела Кытлымского массива Платиноносного пояса Урала

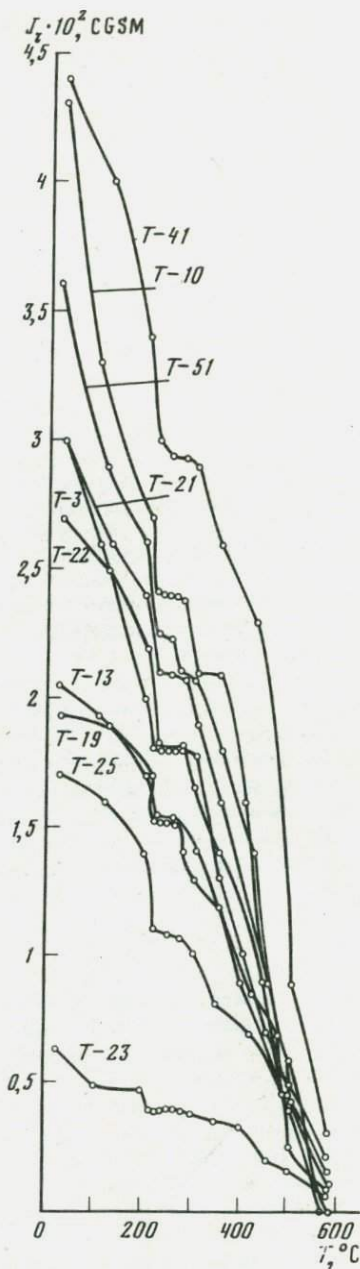


Рис. 17. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности ( $J_z$ ) серпентинизированных на 50–100% дунитов Нижне-Тагильского массива Платиноносного пояса Урала



Рис. 18. Кривая терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности серпентинизированного дунита Кондерского массива (Алданский щит, юго-восточное обрамление Сибирской платформы)

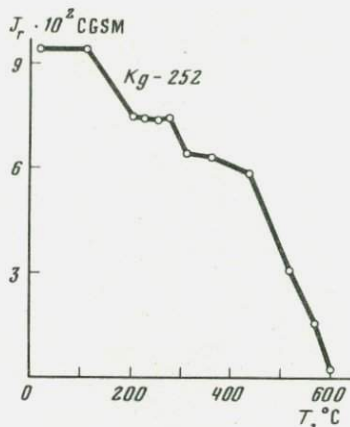
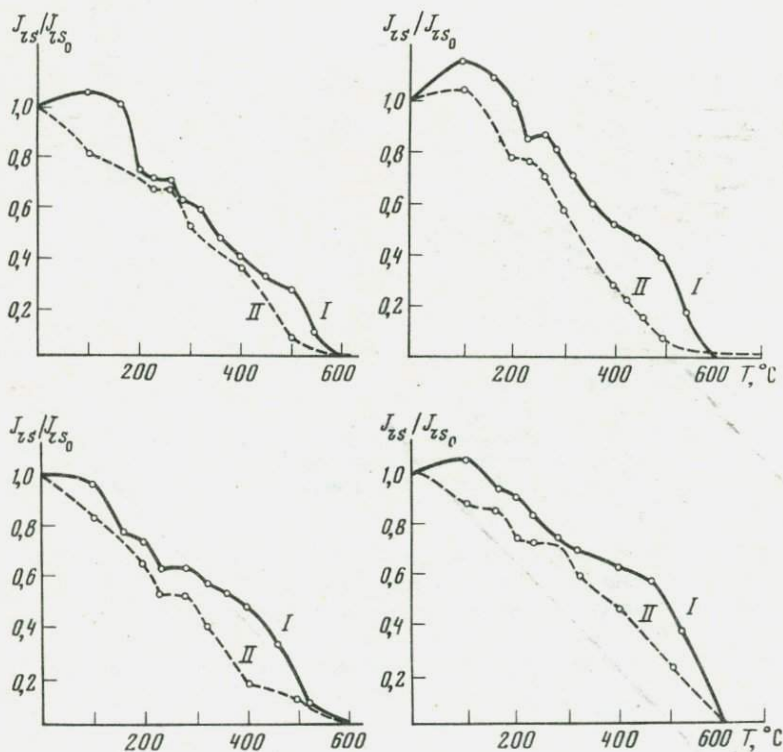


Рис. 19. Кривые терморазмагничивания серпентинизированных дунитов Кемпирсайского массива дунит-гарцбургитовой ассоциации Урала (пробы см. в Приложении № 46, 48, 45, 44). I — первый нагрев; II — повторный нагрев



из серпентинизированных дунитов. Содержание карбидного углерода оказалось в пределах погрешности 0,006%.

Связь когенита с петельчатый серпентином подтвердилась идентичностью содержания карбидного углерода в серпентине — 0,08% и серпентинизированном на 41% дуните, из которого был выделен серпентин (проба К-22, табл. 11), — 0,03%, что в пересчете на 100% серпентинизации составит 0,08%.

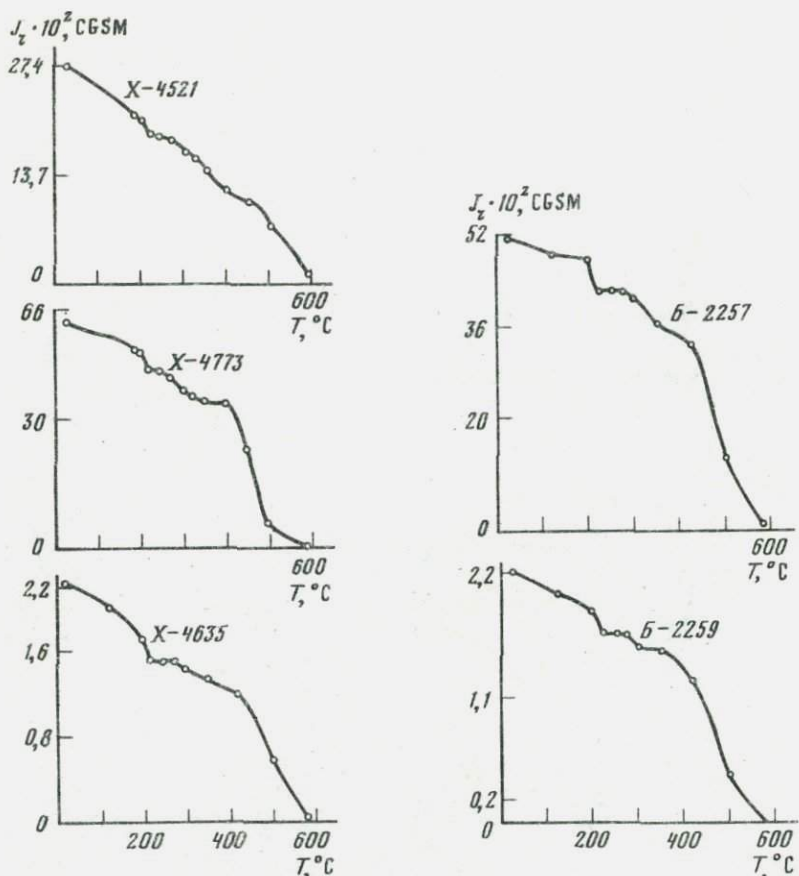


Рис. 20. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности ( $J_r$ ) серпентинизированных ультрабазитов дунит-гарцбургитовой ассоциации Урала Б — дуниты Баженовского массива; X — ультрабазиты Хабаровинского массива (4521 и 4635 — дуниты; 4773 — гарцбургит)

Отсутствие когенита в оливине, свежих и слабо серпентинизированных дунитах и появление его в серпентинизированных разностях и в тонкодисперсных продуктах серпентинизации говорит о том, что когенит не первичен, а образуется в ходе изменения пород.

Фракция, полученная после очищения пород в тяжелых жидкостях от оливина и хромита и в уксусной кислоте от брусита, считалась до обнаружения когенита мономинеральной, состоящей из серпентина. Наши иссле-

Рис. 21. Кривые терморазмагничивания серпентинизированных гарцбургитов Восточно-Тагильского массива Урала (пробы см. в Приложении № 64 и 58)

Рис. 22. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности ( $J_r$ ) пород, содержащих когенит

1597-4 и Л-62 — серпентинизированные дунит и гарцбургит Алтае-Саянской области; ОГ-1 и ОГ-2 — серпентинизированные гарцбургиты Срединно-Океанического хребта; 214 — меймечит Гулинского массива, север Сибирской платформы; 117-54 и 168-57 — триасовые базальты Звуралья; Т-3 — серпентинизированный на 83% дунит Нижне-Тагильского массива Урала (приведен для сравнения; см. рис. 30)

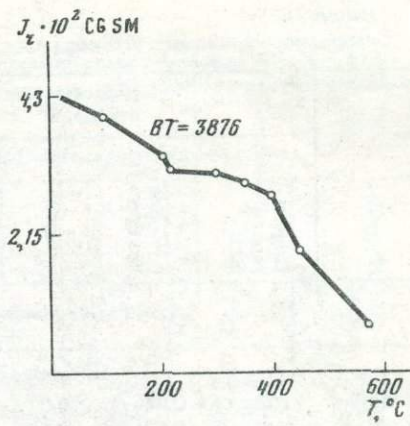
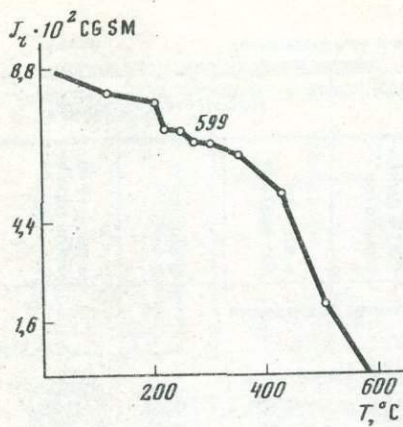


Рис. 21

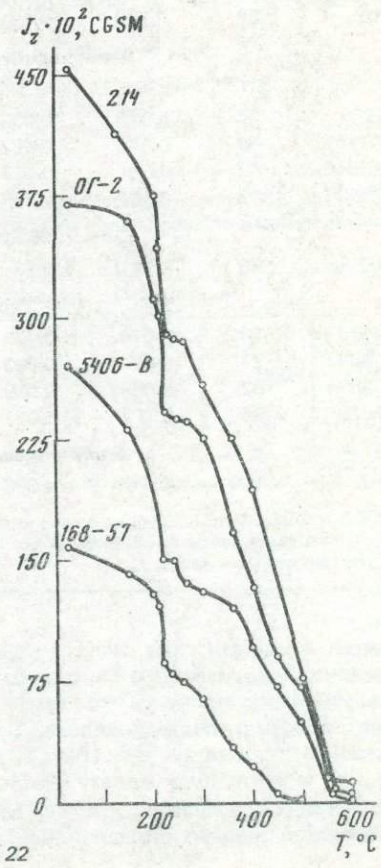
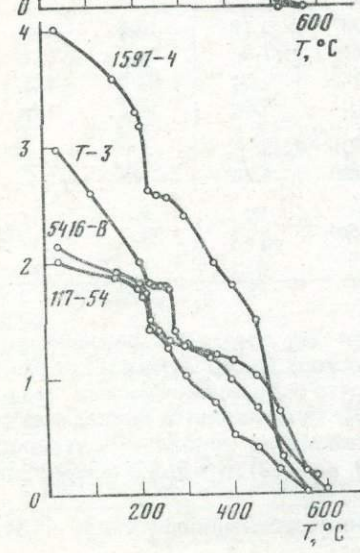
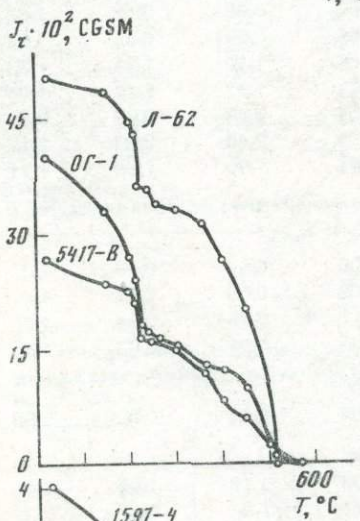


Рис. 22

Таблица 16

## Содержание карбидного углерода и когенита в ультрабазитах

№ пробы	Степень серпентинизации, Sp %	Содержание карбидного углерода, %*			Количество когенита		
		в породе без брусита	в породе**	в расчете на 100% серпентинизации***	в породе без брусита	в породе**	в расчете на 100% серпентинизации***
<b>Дунит-клинопироксенитовая ассоциация</b>							
<b>Дуниты</b>							
<i>Платиноносный пояс Урала</i>							
K-8880	38	0,02	0,02	0,06	0,30	0,28	0,78
K-22	41	0,03	0,03	0,07	0,45	0,42	1,03
T-50	55	0,062	0,05	0,05	0,98	0,85	1,55
T-25	76	0,080	0,07	0,09	1,19	1,04	1,33
T-51	83	0,105	0,09	0,11	1,57	1,36	1,64
T-13	88	0,059	0,05	0,06	0,88	0,70	0,86
T-23	96	0,161	0,14	0,14	2,40	2,03	2,12
T-10	98	0,133	0,11	0,11	1,99	1,68	1,71
<b>Дунит гарцбургитовая ассоциация</b>							
<b>Дуниты</b>							
B-2257	38	0,035	0,033	0,09	0,52	0,49	1,3
X-4779	40	0,04	0,037	0,09	0,60	0,57	1,4
PI-3545	42	0,05	0,017	0,11	0,75	0,7	1,7
B-2259	57	0,061	0,056	0,09	0,91	0,83	1,5
<i>Западные Саяны</i>							
1597-4	68	0,08	0,02	0,04	0,45	0,36	0,53
<b>Гарцбургиты</b>							
X-4773	73	0,079	0,72	0,09	1,18	1,04	1,4
BT-3882	77	0,07	0,062	0,08	1,04	0,91	1,2
BT-3884	82	0,068	0,069	0,07	1,04	0,98	1,2
K-4610	89	0,107	0,092	0,10	1,60	1,37	1,5
<i>Срединно-Океанический хребет</i>							
OG-2	100	0,114	0,096	0,096	1,70	1,43	1,4

\* По данным кулонометрического метода.

\*\* Путем умножения на коэффициент (1—0,16 Sp).

\*\*\* Путем деления на Sp.

дования показали, что она тонкодисперсна (за пределами разрешающей способности оптического микроскопа) и состоит из серпентина и когенита. По химическим анализам этой смеси видно, что все закисное железо присутствует в форме карбида железа. Доказательством является совпадение содержаний карбида железа ( $Fe_3C$ ), рассчитанных по карбидному углероду ( $C_{Fe_3C}$ ) и закисному железу (табл. 17, 18, рис. 23). Из этого следует, что в серпентине все железо окисное [133, 138—140].

Закисное железо определялось в когенит-серпентиновой смеси [134],

Таблица 17

Расчет содержания карбида железа ( $Fe_3C$ ) и карбидного углерода ( $C_{Fe_3C}$ ) в продуктах серпентинизации дунитов Платиноносного пояса Урала по данным анализов на углеродах

№ пробы	Степень серпентинизации $Sp$ , %	$Fe_3C$ (см. табл. 16)	Когенит-серпентиновая смесь				
			$Fe_3C$ ( $Fe_3C^* : 0,84$ )	$Fa$	$Fe_3C^*$	$C_{Fe_3C}^*$	$C_{Fe_3C}^{**}$ ( $C_{Fe_3C} \cdot 0,84$ )
K-8880	36	0,78	0,98	10,0	0,74	0,049	0,041
K-22	41	1,03	1,23	9,6	1,02	0,068	0,057
T-50	55	1,55	1,85	8,0	1,85	0,123	0,103
T-25	78	1,33	1,58	7,4	1,71	0,114	0,096
T-51	83	1,64	1,95	9,0	1,73	0,12	0,10
T-13	88						
T-23	96	2,12	2,52	8,2	2,46	0,164	0,138
T-10	98	1,71	2,03	7,0	2,32	0,15	0,13

\* В пересчете на  $Fa_3$ .

\*\* В расчете на 100% серпентинизации.

Таблица 18

Расчет содержания карбида железа ( $Fe_3C$ ) и карбидного углерода ( $C_{Fe_3C}$ ) в продуктах серпентинизации дунитов Платиноносного пояса Урала по данным анализов на железо

№ пробы	Степень серпентинизации, $Sp$ , %	Когенит-серпентиновая смесь					
		$FeO$ [134, табл. III]	$Fe_3C$ ( $FeO \cdot 0,83$ )	$Fa$	$Fe_3C^*$	$C_{Fe_3C}^*$	$C_{Fe_3C}^{**}$ ( $C_{Fe_3C} \cdot 0,84$ )
K-3	18	1,08	0,90	11,1	0,65	0,044	0,037
K-1	26	1,44	1,19	13,0	0,73	0,048	0,04
K-14	26	1,29	1,07	9,6	0,89	0,059	0,049
K-2	41	1,44	1,19	7,2	1,32	0,088	0,074
K-22	41	1,50	1,24	9,6	1,03	0,069	0,058
K-13	54	2,16	1,79	10,6	1,35	0,09	0,076
K-18	64	2,01	1,66	8,6	1,54	0,10	0,084
1446	72	2,30	1,90	12,0	1,27	0,084	0,071
4-55	39	1,86	1,55	14,0	0,88	0,059	0,049

\* В пересчете на  $Fa_3$ .

\*\* В расчете на 100% серпентинизации.

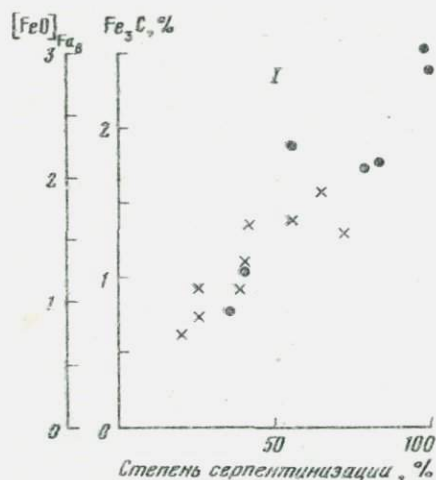
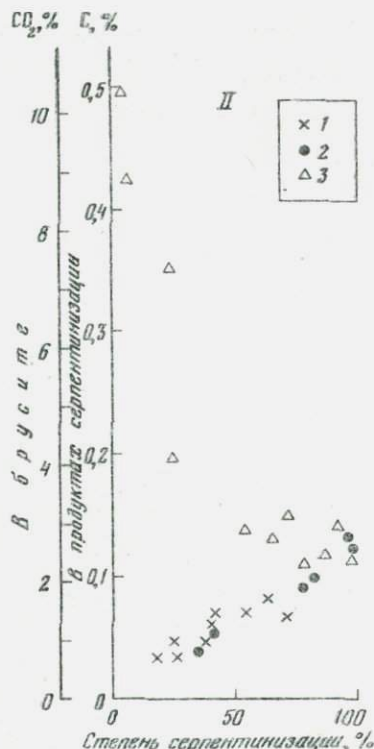


Рис. 23. Зависимость содержаний когенита в когенит-серпентиновой смеси (I), карбонатного (3) и карбидного углерода в продуктах ранней серпентинизации (II) дунитов Платиноносного пояса Урала (табл. 15) от степени серпентинизации.

Содержания когенита (I) рассчитаны: 1 — по закиси железа в когенит-серпентиновой смеси (табл. 22), 2 — по карбидному углероду в породе (табл. 23)



а карбидный углерод — в породах. Содержание последнего было пересчитано на когенит-серпентиновую смесь путем умножения на коэффициент  $1 - 1,60 Sp$

$0,84 Sp$  (табл. 17, 18), где  $Sp$  — степень серпентинизации, определенная по плотности (0,16 и 0,84 — поправки на брусит, принимая содержание его в породах равным 16%).

Влияние колебаний содержания железа в исходных породах было исключено приведением всех данных к условной одинаковой железистости оливина (8%) путем умножения их на коэффициент  $8/Fa$ , где  $Fa$  — железистость оливина (табл. 17, 18).

На рис. 23 видна хорошая сходимость результатов определения содержания когенита по карбидному углероду и закисному железу, что говорит о правильности примененных методик. Здесь же отчетливо выражена прямая зависимость содержаний карбида железа от степени серпентинизации. Близкие к нулю значения при минимальной степени серпентинизации достигают 2,5%, а при максимальной — 3%. Отсюда доля карбидного железа в когенит-серпентиновой смеси по отношению к железу в целом увеличивается по мере увеличения степени серпентинизации, в пределе достигая 50–60%, учитывая, что общее содержание железа в расчете на закись составляет 4–5%, остальная часть железа (40–50%) входит в окисной форме в состав серпентина. Это можно объяснить тем, что по мере увеличения степени серпентинизации происходит уменьшение степени окисления железа в когенит-серпентиновой смеси как "мономинеральной фракции серпентина", как она считалась ранее [134]. Поведение карбидного углерода ( $C_{Fe, C}$ ) в продук-

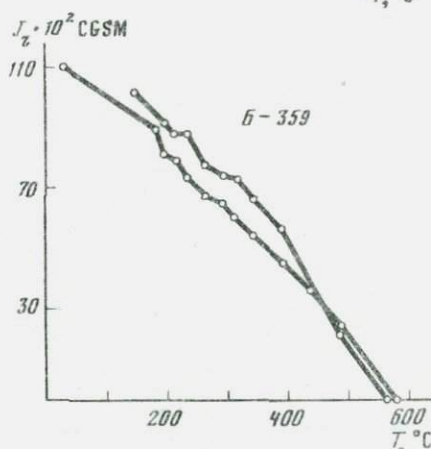
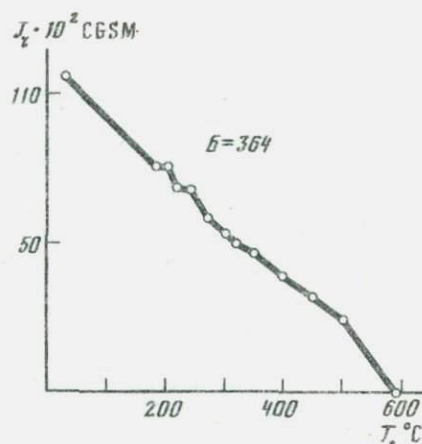
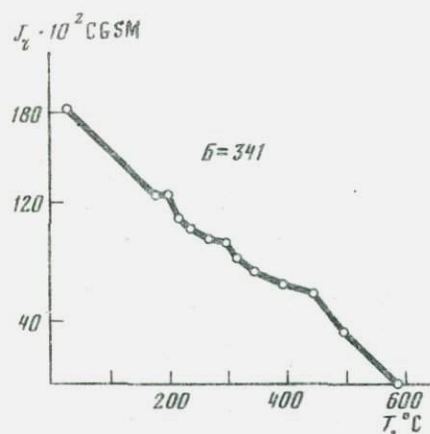


Рис. 24. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности ( $J_r$ ) серпентинизированных ультрабазитов, состоящих из lizardite второй генерации. Баженовский массив

тах ранней серпентинизации показано на рис. 23. Содержания его рассчитаны (как и карбида железа на рис. 23) по карбидному углероду в породе (см. табл. 17) и по закиси железа в когнит-серпентиновой смеси (см. табл. 18). Так же, как и при расчете содержания карбида железа в когнит-серпентиновой смеси (см. выше), исключалось влияние колебания содержания железа в исходных породах приведением всех данных к условной одинаковой железистости оливина 8%. На рис. 23 отчетливо видна прямая зависимость содержания карбидного углерода в продуктах ранней серпентинизации от степени серпентинизации, здесь же видна обратная зависимость содержания углерода, входящего в состав брусита в форме углекислоты (см. выше). Распределение железа в продуктах ранней серпентинизации между когнитом и другими сосуществующими с ним минералами — серпентином и бруситом — показано нами ранее [140, рис. 1].

Дуниты и гарцбургиты дунит-гарцбургитовой ассоциации для одной и той же степени серпентинизации обнаруживают близкие (в пределах погрешности) содержания карбидного углерода (табл. 16).

Таким образом, имеющиеся данные не обнаруживают каких-либо систематических отличий в содержании карбидного углерода между различными типами серпентинизированных мантийных ультрабазитов, и их можно в этом отношении, также как и в отношении химического состава, рассматривать как единый тип. Этот вывод подтверждается еще и тем, что близки-

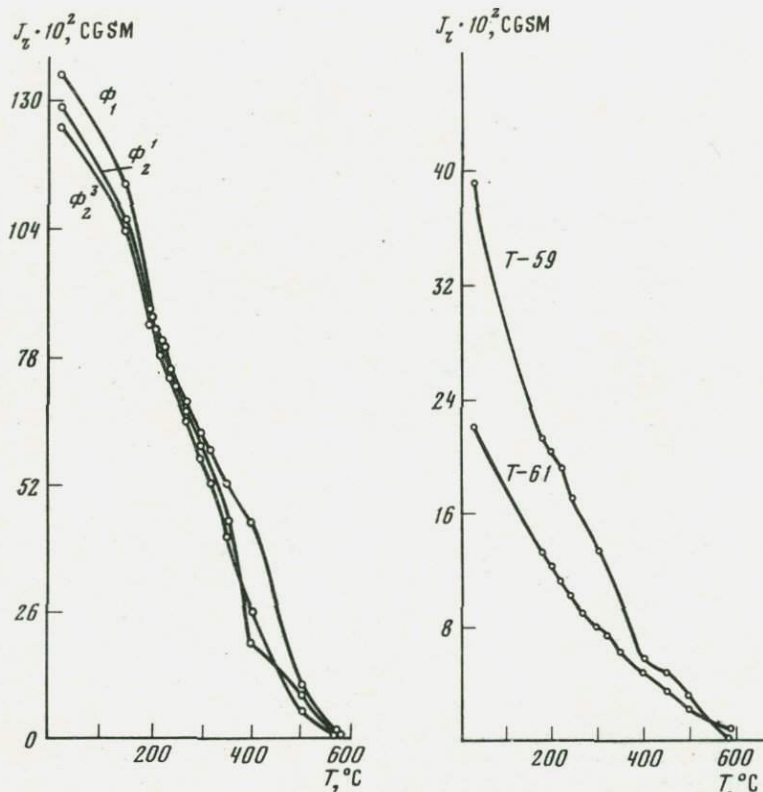


Рис. 25. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности ( $J_r$ ) антигоритовых аподунитовых серпентинитов Голгорогского массива вблизи ст. Флюс ( $\Phi$ ) и из приконтактной зоны Нижне-Тагильского массива Урала ( $T$ )

ми к содержаниям карбидного углерода в дунит-гарцбургитовой ассоциации Урала (табл. 16) являются содержания карбидного углерода дунит-гарцбургитовой ассоциации других регионов. Так, в дунитах Западных Саян оно составляет 0,03% при серпентинизации на 68% (табл. 16). Карбидный углерод в количестве 0,11%, что соответствует 1,5% когенита, был обнаружен также в продуктах рекристаллизации серпентинизированных гарцбургитов Срединно-Океанического хребта, сложенных на 100% ленточным и секториальным лизардитом (табл. 16).

По-видимому, при рекристаллизации и образовании индивидуализированного лизардита второй генерации в той или иной форме (ленточной или секториальной) сохраняется минеральный парагенезис, свойственный ранней серпентинизации: оксисерпентин (лизардит) — брусит — когенит (рис. 24). Когенит становится неустойчивым и преобразуется в смесь магнетита и графита при прогрессивном метаморфизме и образовании парагенезисов: хризотил — брусит — магнетит, антигорит — брусит — магнетит и т.д.

В антигоритовых серпентинитах когенит не обнаруживается ни термомангнитным, ни кулонометрическим методами (рис. 25, табл. 11).

Распад когенита с выделением свободного углерода известен в метеоритах [147, 16, 120] и установлен экспериментально [189, 149, 148].



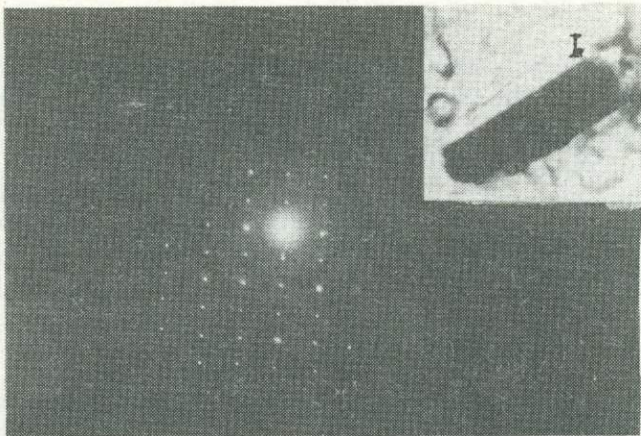
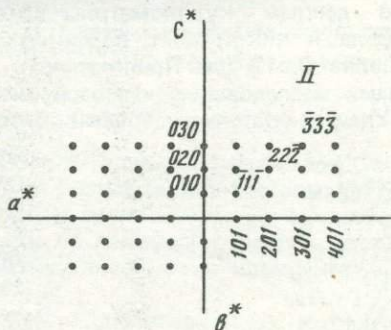


Рис. 26. Диагностика когениита в серпентинизированном дуните Нижне-Тагильского массива под электронным микроскопом

I — точечная электронограмма от частицы когениита; II — геометрическая схема расположения точечных рефлексов цементита в плоскости (101) в масштабе С-19,7



Для подтверждения результатов терромагнитного и кулонометрического методов Л.А. Шерстобитовой (Институт геологии и геохимии УНЦ АН СССР) были проведены исследования на электронном микроскопе УЭВМ-100В методом суспензий и реплик с экстракцией сколов [32] серпентинизированных дунитов Нижне-Тагильского массива, взятых из естественного обнажения на горе Соловьевой [121]. Степень серпентинизации определялась по плотности и составляла в исследуемом образце (Т-23) 96%. По данным кулонометрического анализа содержание карбидного углерода в этой пробе составляло 0,16% (2,4 % когениита).

Были обнаружены пластинки когениита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) размером 1–2 мк, диагностика которых проводилась по точечным электронограммам (рис. 26) путем сопоставления их с расчетной геометрической схемой расположения точечных рефлексов цементита (искусственного аналога когениита) [112].

Карбид железа в природе и искусственных сплавах обычно тесно ассоциирован с железом. Аналогичная ассоциация была обнаружена в серпентинизированных гарцбургитах Иджимского массива (см. выше). Самородное железо и его сплавы с никелем (аваруит) широко распространены в серпентинизированных ультрабазитах, в том числе на Урале [73, 9, 88]. Мы провели нагрев до  $800^\circ\text{C}$  трех проб серпентинизированных ультрабазитов Платиноносного пояса Урала. На полученных термометрических точках Кюри самородного железа не была обнаружена. Очевидно, содержание самородного железа в исследованных нами ультрабазитах, содержащих до 2% когениита, находится за пределами чувствительности метода, т.е. превышает 0,1–0,2%.

## Стратиформные ультрабазиты

Исследовались пробы аподунитовых серпентинитов Сарановского массива на западном склоне Урала (коллекция О.К. Иванова), состоящие из тонкопластинчатого lizardита или антигорита с примесью пылевидного магнетита. Как и следовало ожидать, когенит в присутствии магнетита термомангнитным методом (рис. 27) не устанавливается [129]. Не обнаруживается он и кулонометрическим методом. В свежих дунитах стратиформного Иоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) содержание карбидного углерода составляет всего 0,003% (см. Приложение), что близко к погрешностям определения.

### Когенит в ультраосновных вулканитах (меймечитах, пикритах, кимберлитах)

Когенит обнаружен нами термомангнитным методом (см. рис. 22) из Гулинского массива на севере Сибирской платформы.

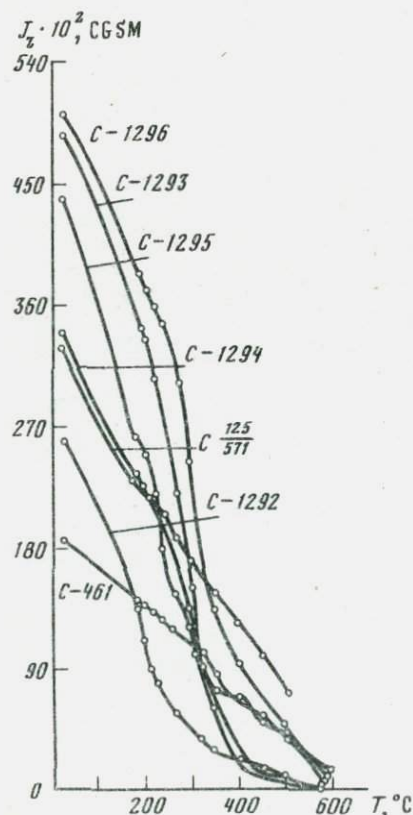
По данным кулонометрического метода содержание карбидного углерода в пикритовых порфиритах западного склона Среднего Урала составляет 0,01% (см. Приложение).

Нами исследовались палеозойские порфирировидные кимберлиты трубки Удачная-восточная, трубки Интернациональная и включение серпентинизированного гранатового лерцолита в кимберлите трубки Удачная-восточная (см. Приложение). Когенит в кимберлитах, как и в ультрабазитах, определялся термомангнитным методом.

В результате терморазмагничивания  $J_{rs}$  кимберлита (76-951) и лерцолита (77-684) получены кривые  $J_{rs}-T$  с остановкой в интервале 200–220° С, что говорит о присутствии карбида железа в исследуемых образцах (рис. 28 и 29).

С помощью кулонометрии путем сжигания при 400° С (после удаления брусита и кальцита растворением в уксусной кислоте по разработанному нами методу) было определено количество карбидного углерода: 0,11 (77-684) и 0,12% (75-113), что соответствует содержанию когенита 1,4 и 1,5% и близко к соответствующим величинам в серпентинизированных мантийных дунитах и гарцбургитах Урала. Полнота растворения кальцита особого значения не имела, так как он диссоциирует при 900° С и при 400° С не разлагается.

Рис. 27. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности стратиформных ультрабазитов (аподунитных серпентинитов) Сарановского массива (западный склон Урала)



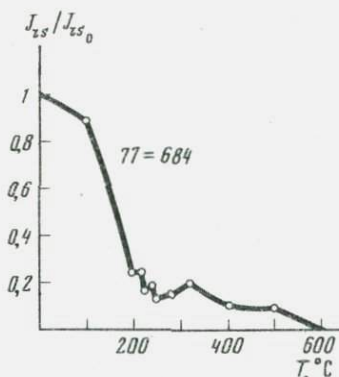


Рис. 28. Кривая терморазмагничивания ( $J_{rs}$ ) серпентинизированного порфиroidного кимберлита трубки Удачная-Восточная

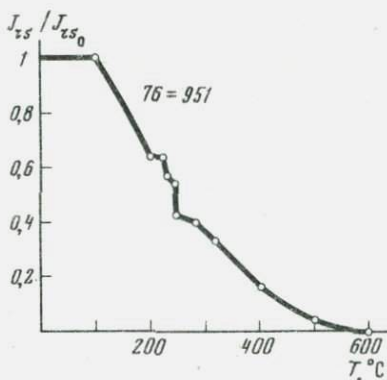


Рис. 29. Кривая терморазмагничивания ( $J_{rs}$ ) серпентинизированного гранатового перидолита из включения в кимберлите трубки Удачная-Восточная

### Когенит в базальтах (базальтах и габбро)

Когенит впервые встречен в теллурическом железе из базальтов Овифака, Диско, Ниакориака (Гренландия) и Бюлля около Касселя (ФРГ) [88, 165]. В габбро-долеритах р. Курейки на горах Озерной и Цирковой (Красноярский край) когенит развивается по периферии зерен самородного железа или бывает отделен от последнего ободком ильменита или пирротина [7, 97].

В базальтах, образуя тонкие лейсты в железе ("игольчатый" когенит) и мирмекитовые сростания с железом, по более легкому выветриванию последнего когенит легко распознается. Там, где когенит изобилен, он образует редкие зерна. Иногда округлые зерна железа окружены толстыми каймами когенита, по структуре которых можно говорить о дополнительном привносе углерода. "Игольчатые" же формы когенита (по Карпентеру) указывают на образование его путем распада из природного аустенита, а не на непосредственное выделение его из расплава [88]. В пластовых базальтах (Диско) подчеркивается тонкозернистая перлитовая структура и стабилизация когенита, что может свидетельствовать о необычайно быстром охлаждении породы [165].

Нами с помощью термомагнитного метода когенит обнаружен в триасовых базальтах Зауралья (рис. 22) и в габбро Кусинского титаномагнетитового месторождения (рис. 30) на западном склоне Южного Урала. В амфиболитах, возникших на месте габбро, когенит не устанавливается (рис. 30). По-видимому, в процессе амфиболитизации, как и при антигортитизации ультрабазитов (см. выше), когенит разлагается с образованием магнетита и свободного углерода [129].

Исследования шлифов из этих образцов габбро показали присутствие в габбро наряду с преобладающим магнетитом и ильменитом выделения светлоокрашенного (почти белого) когенита размером  $2 \times 0,3$  мм в сростаниях с самородным железом. Когенит диагностируется по белой окраске высокой отражательной способности; более низкому рельефу и анизотропии по сравнению с самородным железом, по микротвердости и высокой хрупкости. Микротвердость определялась нами на приборе ПМ-3 при нагрузке 50 г. Полученные величины 1145–1450, 1450–1890,

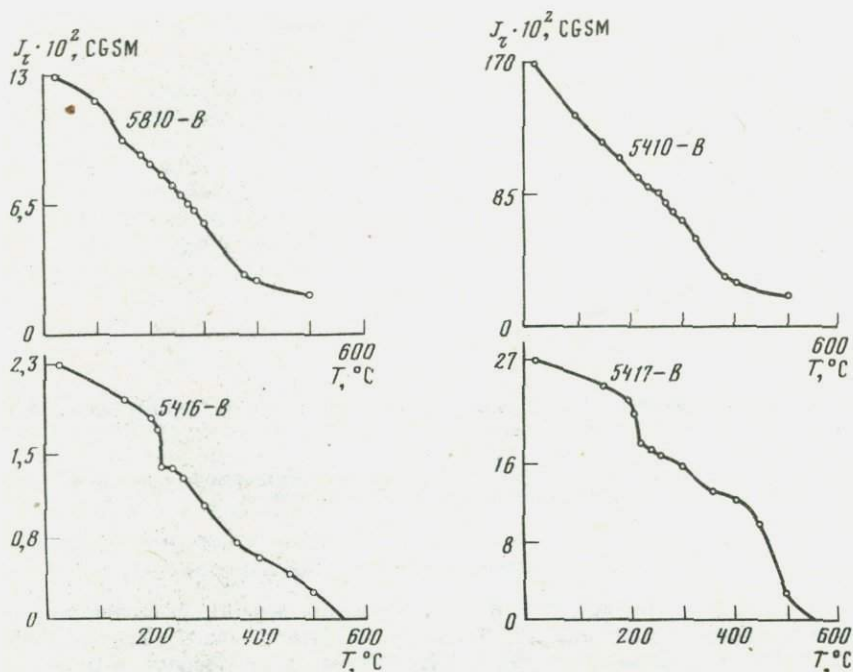


Рис. 30. Кривые терморазмагничивания нормальной остаточной намагниченности габбро (5416-В и 5417-В) и образовавшихся по ним в результате метаморфизма амфиболитов (5810-В и 5410-В) Кусинского титаномагнетитового месторождения на Южном Урале

1890–2575, 1450–1890 кг/мм<sup>2</sup> отвечают когениту, а 210–232, 210 и 232 — самородному железу [86] и резко отличаются от микротвердости сопутствующих им магнетита и ильменита [70].

Таким образом, когенит в габбро Кусинского месторождения входит в состав сложного парагенезиса: когенит–железо–титаномагнетит–ильменит. Взаимоотношения этих минералов пока не ясны. Когенит с железом, как правило, обособлены от титаномагнетита и ильменита. Местами магнетит образует вроски в когените (рис. 32), что дает основание предполагать вторичное происхождение последнего.

### Карбид кремния (муассанит)

Муассанит к настоящему времени известен почти во всех породах. Первые он был обнаружен в метеорите Каньон Дьябло в 1904 г. французским исследователем Г. Муассаном и назван его именем [183]. Минералогия карбида кремния и его свойства к настоящему времени изучены и опубликованы [35].

Из известных находок муассанита в ультраосновных породах наибольшее число приходится на щелочные ультраосновные породы [53, 54], имеются находки муассанита (единичные зерна в протолочках) в метапикритовых порфиритах р. Б. Мойва Среднего Урала [74], в которых нами был определен карбидный углерод (0,01%) в форме когенита (Приложение). Вышеупомянутыми авторами в метапикритовых пор-

фиритах муассанит в шлифах не отмечался, как и когенит. Этот минерал, по-видимому, тонкодисперсен. В гипербазитах гранулитового комплекса (Кольский полуостров) первая находка муассанита описана А.И. Ивлиевым и др. [52]. К находкам муассанита в мантийных ультрабазитах можно отнести указание на карбиды в ультрабазитах Урала и Оспинского гольца Восточных Саян (табл. 19, [79]), обнаруженные в нерастворимом остатке.

В исследуемых нами ультрабазитах — свежем дуните Кытлымского массива (проба К-8860) и серпентинизированном на 80% дуните Нижне-Тагильского массива (проба "Т-К") были установлены единичные зерна муассанита методом термохимического разложения в нерастворимом остатке после растворения в плавиковой кислоте и сплавления со щелочами (ЦНИГРИ, Москва). В 500 г дунита Кытлымского массива было обнаружено два зерна голубого муассанита и десять зерен черного; а в 500 г дунита Нижне-Тагильского массива (проба взята из карьера) — одно зерно голубого муассанита. Кроме того, при растворении проб в плавиковой кислоте в дуните Кемпирсайского массива (проба ПС-205/124) было обнаружено одно зерно муассанита.

Таким образом, можно говорить о присутствии муассанита в мантийных ультрабазитах Урала в дунит-клинопироксенитовой и дунит-гарцбургитовой ассоциациях. В связи с незначительным его количеством, определенным по размеру и числу найденных зерен (0,001%, или 10 г/т), муассанит в балансе углерода нами не учитывался.

## СВОБОДНЫЙ УГЛЕРОД

### ГРАФИТ

Поиски коренных месторождений анализов показали во многих районах нашей страны (Урал, Восточные Саяны и др.) присутствие в ультрабазитах в количестве 0,1% некарбонатного углерода. Наши предварительные исследования показали такие же результаты [127].

Впервые В.С. Трофимов [108, 110] показал, что наряду с заметными макроскопически индивидуализированными выделениями графита повсеместно в ультрабазитах присутствует более или менее равномерно распределенный тонкодисперсный свободный углерод, среднее содержание которого колеблется от 0,06 до 0,1% (табл. 18). Такое же содержание отмечается в ультрабазитах Карелии (Ветренный пояс) и массива Крака на Южном Урале, представленных серпентинизированными перидотитами (гарцбургитами, лерцолитами, верлитами). Форма нахождения тонкодисперсного углерода осталась для В.С. Трофимова неясной. Отсутствие в районе исследования каких-либо углеродсодержащих пород дало основание ему предположить, что тонкодисперсный графит является первичной составной частью перидотитовой магмы и мог образоваться путем восстановления углекислоты.

В последующем рассеянный углерод был обнаружен в ультрабазитах Оспинско-Китойского массива Алтае-Саянской области [122, 107, 108, 109], представленных гарцбургитами, реже дунитами, в той или иной степени серпентинизированными. И.В. Белов и М.В. Богдаева [10] на основе электронно-микроскопических исследований установили, что углерод представлен графитом, сгорающим в интервале 450–700°С.

Ю.Н. Колесник [58] детально изучил графитизацию ультрабазитов массива и показал, что она распределяется неравномерно, будучи приурочена к слабо серпентинизированным гарцбургитам и дунитам, концентрируясь внутри них на грани с серпентинитами. Графитизированные породы образуют почти сплошное кольцо, опоясывающее с внешней стороны поле свежих гарцбургитов. В них, а также в наделе серпентинизированных гарцбургитах графит отсутствует. Графитизация проявляется в виде жилков, сливающихся в контакте с серпентинитами в узкую (мощностью до дециметра) зону сплошного графита. По мере удаления от зоны интенсивной графитизации графит в жилках сменяется магниезальным карбонатом, что дает основание предполагать участие углекислоты и восстановительных реакций, вызвавших образование графита на фоне сплошной серпентинизации. Сингенетичность графитизации и карбонитизации подчеркивается псевдоморфозами графита и карбоната по энстатиту в соответствующих зонах. Судя по описанию Ю.Н. Колесника, серпентиниты сложены либо антигоритовыми разностями с типичной для них примесью магнетита, либо — хризотиловыми петельчатой структуры (по-видимому, по современной терминологии — лизардитовыми). Графитизация приурочена, вероятно, к контакту с антигоритовыми серпентинитами. Сам автор об этом не пишет. Во всяком случае несомненно, что углерод привносится гидротермальными растворами, возможно, в форме углекислоты, но не является первичным. Ю.Н. Колесник считает, что и сами гипербазиты являются восстановителями (низким парциальным давлением кислорода обладают растворы, с ними связанные).

В результате дальнейших исследований [61] установлено, что углеродистое вещество (графитит) приурочено к трещиноватым зонам, вдоль которых гипербазиты (дуниты и гарцбургиты) подвергались серпентинизации, и откладывалось неоднократно при температуре ниже 450°С, судя по присутствию брусита, и связано с выносом органического вещества из известняков и углистых сланцев.

На Урале присутствие тонкодисперсного углерода в форме графита (исследовался нерастворимый остаток после химического разложения пород) было установлено Н.М. Успенским и С.В. Москалевой в 1955—1957 гг. в серпентинизированных дунитах Платиноносного пояса Урала в основном из Нижне-Тагильского массива в количествах чаще всего около 0,05% (табл. 19).

Макроскопически видимый углерод (углистое вещество) на Урале отмечался еще в 1926 г. Ф.М. Сыромятниковым [102] в асбестах Баженовского месторождения. В.Н. Лодочников [73] отмечает, что углистое вещество содержит серпентиниты из скважин Баженовского района и Алапаевского округа (по устному сообщению П.М. Татарина и Н.М. Успенского). Природа углистого вещества не была установлена.

Графитсодержащие серпентиниты в поле развития антигоритовых серпентинитов отмечают И.Н. Старцевым и другими исследователями в центральной части Алапаевского массива. Графитизированные серпентинизированные гарцбургиты в районе Алапаевского месторождения асбеста впервые были отмечены Н.Д. Соболевым. Углеродистое вещество (графит — по результатам рентгеноструктурного анализа) по времени связано "с главной фазой озмеивания перидотитов" (оливин и пироксен остаются прозрачными). Генезис графита остается для этого автора неясным. По данным Н.Д. Соболева и М.В. Соболевой, содержание углерода для хризотилового змеевика составляет 0,11%, для антигоритового змеевика 0,86% (наряду с графитом присутствует магнетит), в голубом асбесте — 0,19%. По А.С. Шарыпову, макроскопические выделе-

Таблица 19

Углерод в ультрабазитах Урала (по материалам Н.М. Успенского и С.В. Москалевой)

Проба	Место взятия	Порода	Графит	Карбид	Содержание свободного углерода*
1	2	3	4	5	6
Нижне-Тагильский массив					
T-1-52	Сопка между логами Александровским и Сухим	Дунит	—	—	0,06
T-2-52	Верховье Александровского лога	То же	+	+	0,05
T-3-52	Александровский лог 500 и южнее T-1-52	"	+	+	0,06
T-4-52	У западного подножия горы Соловьевой	"			0,05
T-5-52	Юго-западный склон горы Соловьевой	"	+	—	0,08
T-6-52	Вершина горы Соловьевой	"			0,04
T-7-52	Холм между логами Соловьевским, Рублевским и Безымянным	"	+	+	0,02
T-8-52	Холм в 3/4 км СЗ от предыдущего	"	—	—	0,07
T-8-52	Сопка в 3/4 км к СЗ от предыдущей вершины	"	+	+	0,08
T-10-52	СВ отрог горы Соловьевой	"	+	—	0,08
T-11-52	ЮВ отрог горы Соловьевой	"		+	0,06
T-12-52	70 км на ЮЗ от предыдущего, шурф	"	+	+	0,04
T-13-52	3-й шурф к ЮЗ от T-11-52	"	+	+	0,06
T-14-52	Большое скалистое обн. СЗ пирамиды на горе Голой	Щебенка выветрелого дунита	+	—	0,00
T-15-52	Седловина между горой Голой и Ипатовой	Дунит	+	+	0,10
T-18-52	Седловина между сопками к СЗ от предыдущей вершины	"	+	+	0,08
T-18-52	Вершина сопки между реками Бобровой и Безымянной	"	+	+	0,08
T-20-52	Северная часть вершины к ЮЗ от предыдущей	Щебенка выветрелого дунита	+	+	0,05
T-22-52	Продолговатая сопка к северу от лога Кочковатна	Дунит		+	0,09
T-23-52	Вершина крайней сопки у дороги к СВ от предыдущей	"		+	0,07
T-25-52	Гора Билимбай	Рудная проба	+	+	0,09
T-27-52	СЗ пригорок горы Б. Шурпиха	Дунит	+	+	0,05
T-28-52	Западный пригорок горы Б. Шурпиха	Обломки вязкого серого оливинита		+	0,08
T-32-52	Вершина горы Б. Шурпиха	Дунит		+	0,04
T-34-52	Северный склон горы Б. Шурпиха	Дунитовая щебенка		+	0,05

Таблица 19 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Ниже-Тагильский массив					
T-35-52	ЮЗ склон горы Соловьевой	Дунит	+	+	0,04
T-36-52	Вершина сопки СЗ отрога горы Соловьевой	"	+	+	0,05
T-37-52	Северный склон горы Соловьевой и западный от Косогорного лога	"	+	+	0,07
T-38-52	Широкая меридиональная просека для высоковольтной линии к востоку от горы Соловьевой	"	+	+	0,07
T-39-52	Там же	"	+	+	0,08
Каменушкинский массив					
K-2	Обн. 12, СЗ склон горы Соколиной	Сильновыветрелый дунит	+	+	Сп.
K-3	Обн. № 15, СВ склон горы Соколиной	Дунит мелкозернистый		+	0,1
K-5	Обн. 17, южный склон горы Соколиной	Дунит сильновыветрелый	+		0,08
K-12	Обн. 202, юго-восточный склон горы Вересовая	Свежий темно-зеленый дунит	+	+	0,04
K-15	Обн. 218, подножие СЗ склона горы Соколиной	Кора выветривания дунита		+	0,08
K-28	Обн. 243, гора Соколиная, СВ 800 м от обн. 242	То же		+	0,04
K-32	Обн. 247, подножие западного склона южной высоты горы Вересовой	Кора выветривания дунита	+		0,08
K-33	Обн. 265, в средней части сев.-зап. склона горы Вересовой	Мелкозернистый до неравномернозернистого перидотит	+	+	0,04
Массив Вересовый Бор					
V-14	В 250 м севернее предыдущей	Выветрелый дунит с довольно обильными жилками серпентина	+		0,11
Массив Светлый Бор					
C-14	Сопка травянистая между логами 3-м и Травянистым	Дунит оливково-зеленоватый с многочисленными тонкими жилками серпентина		+	0,05

\*Анализы выполнены в лаборатории ВСЕГЕИ, Ленинград.

ния графита отмечаются в так называемых графитистых дунитах, которые пользуются ограниченным распространением в виде тел линзообразной и пластообразной формы в зоне повышенной серпентинизации и приурочены к лежащему боку главной рудной зоны Ключевского дунит-гарцбургитового массива на Среднем Урале.

В результате наших исследований наряду с выводом о привносе карбидного углерода в процессе серпентинизации и о связи его со степенью



Таблица 20

Средние содержания свободного углерода в серпентинизированных дунитах Платиноносного пояса Урала

Степень серпентинизации, %	Количество анализов	C, %	Степень серпентинизации, %	Количество анализов	C, %
0	4	0,04	50—60	3	0,05
0—10	8	0,05	60—70	4	0,06
10—20	12	0,05	70—80	3	0,05
20—30	8	0,05	80—90	14	0,05
30—40	4	0,05	90—100	2	0,05
40—50	2	0,06	С р е д н е е		0,05

серпентинизации установлено постоянство содержаний свободного углерода в мантийных ультрабазитах независимо от степени ранней серпентинизации как в дунитах дунит-клинопироксенитовой, так и в дунитах и в гарцбургитах дунит-гарцбургитовой ассоциаций Урала (табл. 20, 21). Содержание свободного углерода во всех типах мантийных ультрабазитов, как видно из приводимых данных, составляет около 0,05% с небольшими колебаниями в обе стороны, обусловленными как природной дисперсией, так и ошибками определения, неизбежными ввиду сложности методики. Наиболее точные данные получены кулонометрическим методом (см. табл. 11, рис. 15, 31). Такое же (0,05%) или близкое к нему содержание свободного углерода в мантийных и стратиформных ультрабазитах других регионов: в серпентинизированном дуните Иджимского плутона (Западные Саяны) — 0,05%; в океаническом гарцбургите (Срединно-Атлантический хребет) — 0,08%; в свежем дуните стратиформного Иоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) — 0,067% (табл. 21).

Близки определенные нами содержания свободного углерода в пикритовых порфиритах Среднего Урала и Южного Тянь-Шаня (0,05 и 0,04%) и в кимберлите (0,03%) Якутии (табл. 21). Это содержание не может истолковываться иначе как первичное. В свежих ультрабазитах оно совпадает с содержанием общего углерода (см. гл. III, табл. 11), ибо другие его формы отсутствуют, если не считать ничтожной примеси растворимых битумов и муассanita (см. гл. III) и составляет в свежих дунитах дунит-клинопироксенитовой ассоциации (Нижне-Тагильский массив, скв. 7529) по четырем определениям в среднем 0,04% (табл. 11). Как уже отмечалось, содержание свободного углерода в мантийных ультрабазитах близко к содержанию углерода в метеоритах — 0,04% [22]. Детальное сопоставление полученных нами данных с литературными затруднительно, так как в последних карбидный углерод не выделяется. Часто приводятся лишь содержания карбонатного и некарбонатного углерода, хотя последний может быть представлен свободным, карбидным или их суммой. Тем не менее во многих случаях приводимые в литературе содержания углерода, выделяемого под названием свободного, близки к нашим (табл. 13, 19, 21).

Судя по температуре выгорания — 600°C, свободный углерод представлен тонкодисперсным графитом. При 400°C он в токе кислорода остается неизменным (рис. 3). Чтобы подтвердить графитную природу свободного углерода и правильность выбора температуры его сжигания, мы выделили нерастворимый в плавиковой кислоте остаток (хромшпинелид + графит), который сжигали при температурах 600 и 1200°C. Содержания свободного углерода в нерастворимом остатке оказались со-

Таблица 21

Средние содержания свободного углерода в ультрабазитах

Порода	Количество анализов	C, %	Источник
<b>Мантийные</b>			
<i>Дунит-клинопироксенитовая ассоциация</i>			
Урал			
Свежие дуниты	4	0,04	Табл. 11
Серпентинизированные дуниты	64	0,05	Приложение
То же	40	0,045	Табл. 19
Сибирская платформа			
Серпентинизированные дуниты	2	0,09	Приложение
<i>Дунит-гарцбургитовая ассоциация</i>			
Урал			
Серпентинизированные дуниты	28	0,067	"
Серпентинизированные гарцбургиты	47	0,056	"
Асбест из Баженовского месторождения	1	0,04	Табл. 11
Гипербазиты массива Северный Крака	22	0,09	[110]
Западные Саяны (Иджимский плутон)			
Серпентинизированный дунит	1	0,05	Табл. 11
Серпентинизированный гарцбургит	1	0,105	Приложение
Ветреный пояс (Архангельская область)			
Серпентинизированные перидотиты	12	0,07	[110]
То же	25	0,10	[110]
"	8	0,06	[110]
Срединно-Океанический хребет			
Серпентинизированный гарцбургит	1	0,08	Табл. 11
<b>Стратиформные</b>			
Северное Прибайкалье (Иоко-Давыренский массив)			
Свежий дунит	1	0,067	Приложение
<b>Ультраосновные вулканы</b>			
Средний Урал			
Пикритовый порфирит	1	0,05	"
Южный Тянь-Шань			
То же	1	0,04	"
Якутия			
Кимберлит	1	0,03	"
Метеориты			
	1	0,04	[22]

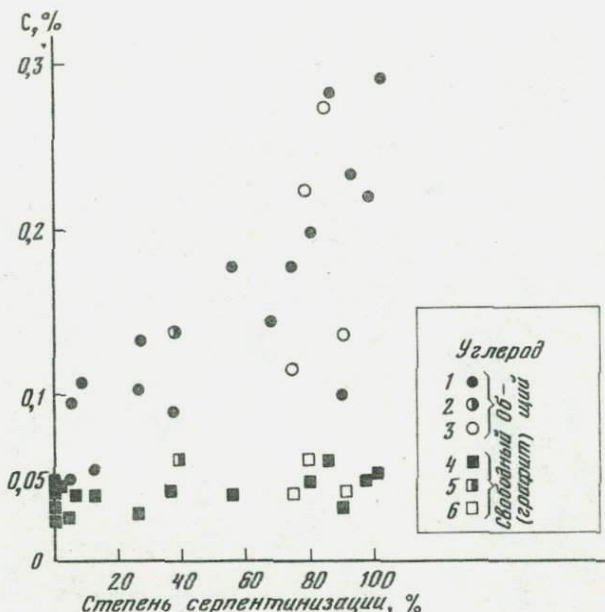


Рис. 31. Поведение общего ( $C_{\Sigma}$ ) и свободного ( $C_c$ ) углерода в процессе серпентинизации ультрабазитов Урала (по данным кулонометрического метода)

1, 4 — дуниты Платиновозского пояса; 2, 5 — дуниты и 3–6 — гарцбургиты дунит-гарцбургитовой ассоциации

ответственно равными: 0,065 и 0,068%. Отсюда видно, что графит присутствует в породе и полностью выгорает при температуре 600°C, тем более что содержание свободного углерода в пробе, определенное по разности результатов, полученных сжиганием ее при 600°C и 400°C, составило 0,051% (Приложение, № 13).

С целью подтверждения полученных выводов были проведены исследования на электронном микроскопе УЭМВ-100В\* методом суспензий [32] серпентинизированного на 96% дунита (Т-23) Нижне-Тагильского массива, содержащего по данным кулонометрического метода 0,049% свободного углерода.

Под электронным микроскопом были обнаружены выделения графита, представляющие собой скопления чешуек размером 0,1–0,01 мкм и шаров диаметром порядка 0,5 мкм (рис. 32, 1). Диагностика графита проводилась по картинам микродифракции от скопления чешуек. Исследовалась водная суспензия продуктов серпентинизации на коллодиевой подложке (постоянная прибора  $C = 21,8$  мм Å). Как было показано выше, при серпентинизации количество свободного углерода не меняется, что говорит о первичной природе графита.

Кроме первичного свободного углерода, в ультрабазитах Урала нами выделяется вторичный, также в форме графита, который повсеместно развит в продуктах антигоритизации мантийных дунитов и гарцбургитов. Содержание свободного углерода в последних увеличивается за счет разложения карбидного углерода; оно равно или близко к сумме содер-

\* Исследования выполнены Л.А. Шерстобитовой (ИГГ УНЦ АН СССР).

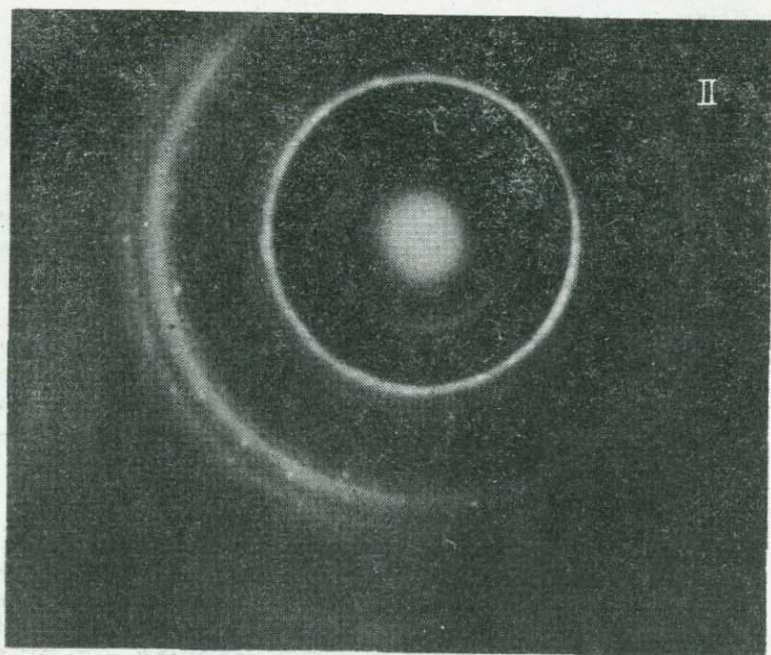
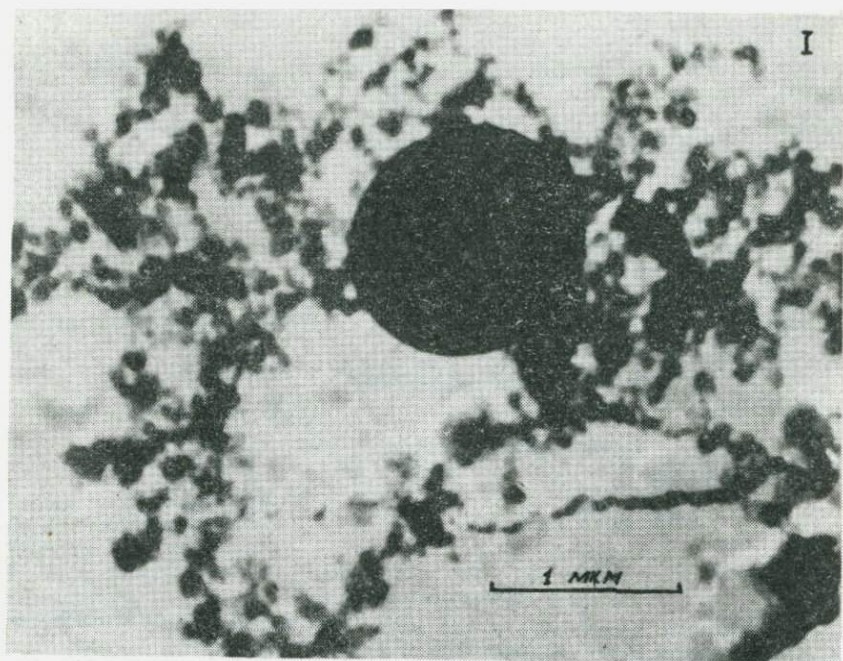


Рис. 32. Диагностика графита в продуктах серпентинизации дунита Нижне-Тагильского массива

I — скопление чешуек графита (водная суспензия на коллодиевой подложке).  
 X 25000; II — кольцевая электронограмма от скопления чешуек графита

Таблица 22

Расчет кольцевой электрограммы

№ кольца	r, мм	$d_{hkl} = \frac{C}{zhkl}$	Данные [80]		
			Графит		
			d	hkl	l
1	6,45	3,39	3,38	0,02	10
2	10,4	2,09	2,12	100	5
3	12,2	1,78	1,69	004	8
4	17,6	1,23	1,22	110	9
5	18,8	1,15	1,15	112	9
6	19,8	1,11	1,12	0,06	4

жаний свободного и карбидного углерода в тех дунитах и гарцбургитах, по которым развиваются антигоритовые серпентиниты (табл. 12).

Повышенное содержание свободного углерода, как и при антигоритизации, наблюдается и в рекристаллизованных лизардитизированных серпентинитах, возникших на месте серпентинизированных мантийных ультрабазитов. Среднее по 5 пробам составляет 0,19% (по данным весового метода, Приложение, № 75–79).

В стратиформных ультрабазитах Сарановского массива западного склона Урала, представленных лизардитовыми и в большинстве случаев антигоритовыми серпентинитами, содержание свободного углерода в среднем по 6 пробам составляет 0,17% (по данным весового метода, Приложение, № 92–96).

Учитывая, что в последних присутствует магнетит и отсутствует когенинит, можно говорить о разрушении последнего с образованием свободного углерода и магнетита, как и при антигоритизации мантийных ультрабазитов. Тем более что, как говорилось выше, содержание свободного углерода в свежих стратиформных дунитах (Северное Прибайкалье), как и в мантийных ультрабазитах, измененных ранней серпентинизацией, незначительно и составляет всего 0,067% (табл. 21).

Таким образом, можно сделать следующие выводы о поведении свободного углерода в ультрабазитах:

1) независимо от степени серпентинизации во всех типах мантийных и стратиформных ультрабазитов Урала и других регионов содержание свободного углерода остается постоянным, близким к содержанию в ультраосновных вулканитах и метеоритах, что дает основание говорить о его первичной природе;

2) помимо первичного углерода, в процессе антигоритизации возникает вторичный углерод также в форме графита за счет разложения когенинита на графит и магнетит; количество образовавшегося вторичного графита соответствует количеству разложившегося когенинита.

#### Алмаз в ультрабазитах

Статья Н.А. Шило и др., опубликованная в 1978 г. [123], — первое безусловно достоверное подтверждение правильности высказанных ранее предположений, основанных на оценке температур и давлений формирования альпинотипных ультрабазитов [55], о возможности нахождения

в них алмазов. В этой статье впервые приводятся точные данные о параметрах решетки алмазов, извлеченных путем сплавления со щелочами и растворением в кислотах из типичных альпинотипных ультрабазитов (гарцбургитов, лерцолитов) Корякского нагорья на Северо-Востоке СССР. Алмазы представлены двумя обломками бесцветных монокристаллов, измеряемых десятиными долями миллиметра ( $0,4 \times 0,2$  и  $0,2 \times 0,1$  мм) с параметрами решетки  $3,554$  и  $3,560 \text{ \AA}$ , и характеризуются люминесценцией при облучении в ультрафиолетовых лучах в желто-зеленых тонах, не характерных для большинства алмазов из кимберлитов.

В свете этих данных появившиеся ранее сообщения о находках алмазов в альпинотипных ультрабазитах Армении [84], ультрабазитах Платиносного пояса Урала [55] приобретают новое значение, свидетельствующее об их неслучайности. Правы Ф.В. Каминский и Б.И. Прокончук [56], что известные находки алмазов в альпинотипных ультрабазитах Восточного Саяна, сделанные М.Ф. Шестопаловым [122] и подвергнутые сомнению Н.П. Михайловым и Е.Д. Поляковой [79], возможно, были истинными, учитывая ряд специфических свойств алмаза (изотропность, сгорание в токе кислорода без остатка, необычно высокая твердость). Псевдоморфозы графита по алмазу найдены в гранатовых клинопироксенитах-отторженцах верхней мантии в массиве Бени-Бушера в Марокко [92].

Таким образом, присутствие алмазов в мантийных ультрабазитах-дунитах, гарцбургитах, лерцолитах, трактуемых большинством исследователей как мантийные реститы, можно считать доказанным, что ставит ряд важнейших петрогенетических вопросов.

Во-первых, это лишнее подтверждение дискретности двух главных типов кристаллически-зернистых ультрабазитов — мантийных реститов и стратиморфных — кумулятов.

Во-вторых, возникает вопрос о глубине формирования первичных мантийных гарцбургитов. Тесная ассоциация в них акцессорного хромшпинелида с энстатитом, четко выраженный ксеноморфизм первого давно натолкнули на предположение о выделении хромшпинелида в результате распада твердого раствора в энстатите под влиянием падения давления и температуры подобно известному перидотиту Лизарда.

Если это правильно, то наблюдающиеся на современном эрозийном срезе гарцбургиты — результат метаморфизма разгрузки первичных пород, не содержащих хромшпинелид и состоящих только из хромсодержащего энстатита и оливина.

В-третьих, становится неясной природа довольно постоянной и выдержанной примеси тонкодисперсного графита во всех типах мантийных и космических ультрабазитов, о которой шла речь выше. Не является ли этот графит продуктом преобразования первичного алмаза? Если это так, тогда придется признать, что алмаз в мантийных ультрабазитах (в том числе в кимберлитах) — ничтожнейший по количеству реликт первичного алмаза, содержание которого было на уровне  $0,04$ – $0,05\%$ . Первичное происхождение тонкодисперсного графита отпадает, ибо в условиях высоких давлений, необходимых для образования алмаза, он формироваться не может. Все это — предмет дальнейших исследований.

#### БИТУМЫ В УЛЬТРАБАЗИТАХ

Исследователи давно обратили внимание на присутствие в ультрабазитах органического вещества. В.Н. Лодочников [73] приводит перечень работ конца XIX и начала XX в., в которых говорится о присутствии органического углерода: следы битумов во многих серпентинитах, органика в

Таблица 23

Содержание  $H_2O$  и экстрагируемого органического вещества в некоторых ультраосновных породах (по данным Г.П. Вдовыкина, [17])

Порода	$H_2O$ -, %	$H_2O$ +, %	Органическое вещество, %
Гипербазиты Индоокеанского хребта	0,38	11,67	0,011
То же	0,44; 0,5	11,31; 1,27	0,011
"	0,79; 0,47	11,06; 4,29	0,011
"	0,66	10,99	0,001
"	0,32; 0,52	6,21; 9,39	0,001
"	0,50; 0,39	3,59; 3,31	0,0001
Серпентинит, Южный Урал	0,63	12,80	0,005
Кимберлит, Якутия	0,69	11,56	0,005
Пироксенит, Карелия	0,08	0,00	0,000

составе асбеста из Ваггава, связанного с перидотитами Нового Южного Уэльса, нефтяные источники и воды, насыщенные сероводородом, из серпентинитов о-ва Кубы. В последние годы появилось много работ по поведению органических веществ во всех типах изверженных пород, рудах, минералах, метеоритах, породах океанических хребтов и лунных образцах, а также руководств по анализу рассеянного органического и битуминозного вещества [8, 113].

Подобная сводка о имеющихся к настоящему времени данных об органическом веществе метеоритов и результаты исследования высокомолекулярного органического вещества углистых хондритов, приведены в работе Г.П. Вдовыкина [16]. Ряд работ посвящен качественной и количественной оценке органических веществ в ультраосновных породах [117, 65, 87, 69, 25 и многие другие]. Следы битумов отмечались среди графит-содержащих серпентинитов Оспинского массива Восточных Саян [61].

Была сделана попытка выяснить зависимость содержания органического вещества от степени серпентинизации [18, 17]. На примере ультраосновных пород Индоокеанского хребта, в которых отмечаются две стадии серпентинизации (первая — хризотил и серпофит по оливину, вторая — антигорит), показано, что органическое вещество отсутствует в породах, измененных первой стадией серпентинизации, присутствует оно лишь в участках пород, которые изменены второй стадией серпентинизации в количестве в среднем 0,011%, и представлено восстановленными битумами углеводородного характера. В дальнейшем [17] при исследовании серпентинизированных в разной степени гипербазитов Индоокеанского хребта и серпентинита Южного Урала была установлена связь содержания органического вещества углеводородного состава со степенью серпентинизации и доказана генетическая взаимосвязь органического вещества и конституционной воды (табл. 23). Высокомолекулярные битумы обнаружены в альпинотипных гипербазитах Северо-Востока СССР [1]; отмечается повышенное содержание битумов в серпентинитах по сравнению со свежими ультрабазитами [2].

Вместе с галогенами (иодом и хлором) нелетучее органическое вещество с содержанием 0,014% было определено в гипербазитах р. Пскент Боденского массива на Северном Кавказе [6].

Таблица 24

Содержание органического вещества в серпентинизированных ультрабазитах\*

№ п/п	№ пробы	Характеристика породы	Место взятия и глубина отбора проб	Степень серпентинизации, %	Содержание общего С (весовой метод), %
1	2	3	4	5	6
<b>1. Дунит-клинопироксенитовая ассоциация. Дуниты</b>					
<i>А. Складчатые области Урала</i>					
1	K-8860	Слабо серпентинизированный дунит	Кытлымский массив Иовское тело; с поверхности	2	0,06
2	38-K	То же	То же	6	0,098
3	K-8885	"	"	12	0,06
4	T-50	Серпентинизированный дунит	Нижне-Тагильский массив. Разрез по горе Соловьевой; с поверхности	55	0,19
5	T-30	То же	То же	66	0,12
6	T-42	"	"	72	0,18
7	T-25	"	"	78	0,21
8	T-13	"	"	88	0,20
9	T-21	"	"	90	0,30
10	T-23	"	"	96	0,26
11	T-10	"	"	98	0,27
12	T-260	Антигоритовый серпентинит	"	100	0,13
<i>Б. Платформенные области (юго-восточное обрамление Сибирской платформы)</i>					
13	КД-8208	Дунит	Кондерский массив	20	—
<b>2. Дунит-гарцбургитовая ассоциация. Дуниты</b>					
<i>А. Урал</i>					
14	B-2259	Серпентинизированный дунит	Баженовский массив, скв. 1956, гл. 1061,8 м	57	0,13

Формы залегания битуминозных веществ	Эталонный анализ (в хлороформе), % битумоида на породу	Капиллярный анализ		Характеристики битума по спектрам флуоресценции в видимой области	
		Цвет капиллярных зон	Тип битумоида	Качественная	Количественная**
7	8	9	10	11	12
<b>1. Дунит-клинопироксенитовая ассоциация. Дуниты</b>					
<i>А. Складчатые области Урала</i>					
—	0,006	Беловато-голубой	ЛБА	1,12 бензперилен	10 <sup>-9</sup>
Битуминозные вещества отмечаются в порах. Поровая текстура	Сл.	Розовый	"	—	—
—	0,005	Беловато-зеленовато-голубой	"	—	—
Поровая текстура	Сл.	Голубой	"	—	—
—	"	Голубой	"	—	—
—	"	"	"	—	—
—	"	"	"	—	—
—	0,0125	Беловато-голубовато-зеленый	"	—	—
—	0,005	Голубой	"	—	—
—	Сл.	Бледно-голубой	"	—	—
—	0,006	Голубой	"	1,12 бензперилен	10 <sup>-9</sup>
<i>Б. Платформенные области (юго-восточное обрамление Сибирской платформы)</i>					
—	Сл.	—	ЛБА	—	—
<b>2. Дунит-гарцбургитовая ассоциация. Дуниты</b>					
<i>А. Урал</i>					
—	0,017	Зеленовато-голубой	ЛБА	—	—

\*Определения выполнены в Лаборатории люминесцентного исследования природных углеродистых веществ (МГУ), возглавляемой В.Н. Флоровской.

\*\*Количество ароматических углеводородов приводится в процентах индивидуального соединения на породу.



Таблица 24 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>2. Дунит-гарацбургитовая ассоциация. Дуниты</b>						<b>2. Дунит-гарацбургитовая ассоциация. Дуниты</b>					
<i>А. Урал</i>						<i>А. Урал</i>					
15	A-136 869	Серпентинизированный дунит	Кемпирсайский массив, скв. А-136, гл. 869 м	70	0,18	—	0,0003	—	—	—	—
16	A-133 800	"	Там же, скв. А-133, гл. 800 м	70	0,15	—	0,0045	—	—	—	—
17	X-4835	"	Хабарнинский массив, скв. 372, гл. 782 м	77	0,12	—	0,00045	—	—	Коронен	10 <sup>-1</sup>
18	РИ-3541	"	Массив Рай-Из	83	0,10	—	0,00045	—	—	3,4 бензпирен; есть указания на производные антрацена	10 <sup>-8</sup> 10 <sup>-7</sup>
19	ПС-205 210	"	Кемпирсайский массив, скв. 205, гл. 240 м	90	0,21	—	0,0006	—	МБА	3,4 бензпирен; 1,12 бензперилен; некоторые указания на производные антрацена	10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-7</sup> 10 <sup>-8</sup>
20	A-35 440	"	Там же, скв. 35, гл. 440 м	90	0,15	—	0,0006	—	ЛБА	1,12 бензперилен	10 <sup>-9</sup>
21	A-136 846	"	" скв. 136, гл. 846 м	90	0,24	—	0,0063	—	"		
22	M-103 82-87	"	" скв. 103, гл. 82—87 м	90	0,40	—	0,0006	—		3,4 бензпирен, 1,12 бензперилен;	10 <sup>-8</sup>
23	M-103 144-115	"	" скв. 103, гл. 114—115 м	94	0,16	—	0,0025	—	МБА	3,4 бензпирен, 1,12 бензперилен; коронен; некоторые указания на производные антрацена	10 <sup>-1</sup> 10 <sup>-5</sup>
24	A-15 183	"	" скв. 15, гл. 183 м	94	0,10	—	0,0006	—	ЛБА	3,4 бензпирен; некоторые указания на производные антрацена	10 <sup>-8</sup>
25	A-24 124	"	" скв. 24, гл. 124 м	95	0,31	—	0,0006	—	"		
26	ПС-205 110	"	" скв. 205, гл. 110 м	96	Не опр.	—	0,0001	—	"	Индивидуальные ароматические углеводороды не обнаружены	
<i>Б. Западные Саяны (Восточная Сибирь)</i>						<i>Б. Западные Саяны (Восточная Сибирь)</i>					
27	1587-4	Серпентинизированный дунит	Иджимский плутон, обн. 1597; в 1 км к востоку от Саянского месторождения хризотил-асбеста	68	0,11	—	Сл.	Беловато-зеленовато-голубой	ЛБА		
<b>Гарацбургиты</b>						<b>Гарацбургиты</b>					
<i>А. Урал</i>						<i>А. Урал</i>					
28	X-1633	Серпентинизированный гарацбургит	Хабарнинский массив, скв. 372, гл. 106 м	70	0,19	—	0,0006	—	"		
29	X-4042	"	Там же, скв. 887, гл. 28,5 м	71	0,23	—	0,0003	—	"	1,12 бензперилен; 3,4 бензпирен	10 <sup>-8</sup>
76											

Таблица 24 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Б. Срединно-Атлантический хребет</i>						<i>Б. Срединно-Атлантический хребет</i>					
30	ОГ <sub>1</sub>	Серпентинизированный гарцбургит	Срединно-Атлантический хребет	88	0,07	—		0,005	Бледно-голубой	—	
31	ОГ <sub>1</sub>	"	"	"	"	—		Сл.	"	"	
32	ОГ <sub>2</sub>	Апогарцбургитовый серпентинит	"	100	0,82	—		Сл.	Серый	"	
<b>3. Стратиформные ультрабазиты Урала</b>						<b>3. Стратиформные ультрабазиты Урала</b>					
33	<u>C-125</u> <u>571</u>	Антигоритовый серпентинит	Сарановский массив (зап. склон Урала)	73	1,50	Битуминозные вещества отмечаются в порах; битуминозная текстура поровая		0,006	Беловато-зеленоватоголубой	"	
<b>4. Серпентинизированные ультраосновные вулканы</b>						<b>4. Серпентинизированные ультраосновные вулканы</b>					
34	П-5	Пикритовый порфирит	Северный Урал, р. Мойва	—	—			0,025	Зеленоватоголубой	"	
35	37	Кимберлит	Якутия	—	2,51	Битуминозная текстура поровая		0,013	Беловато-зеленоватоголубой	"	

В несколько раз выше содержание органического углерода (0,02–0,08%) в ультраосновных породах Печенгской серии [25].

Качественная характеристика в этих породах:  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_6$ .

Нашими исследованиями установлено присутствие в серпентинизированных ультрабазитах Урала и других регионов битумного углерода в количестве (в основном) тысячных и десятитысячных долей процента [127, 131]. Обнаружены три вида углеводородов в количестве  $10^{-1}$ – $10^{-9}$ % индивидуальных соединений на породу (табл. 24).

Определения битумного углерода были проведены в мантийных в разной степени серпентинизированных дунитах дунит-клинопироксенитовой, дунитовых и гарцбургитовых дунит-гарцбургитовой ассоциаций Урала. Для сравнения с уральскими привлекались дуниты Кондерского массива, представляющие дунит-клинопироксенитовую ассоциацию платформенных областей; альпинотипные дунит и гарцбургит Иджимского плутона Западного Саяна и океанический гарцбургит; антигоритовые серпентиниты из стратиформного Сарановского массива на западном склоне Урала; пикритовый порфирит Северного Урала и кимберлит Якутии.

В результате исследования установлено, что битумный углерод присутствует в ничтожно малых количествах (табл. 24).

Просмотр образцов в отраженном ультрафиолетовом свете показал, что легкие органические вещества (голубое свечение) залегают в порах (поровая битуминозная текстура), люминесцируют очень тускло, что говорит о незначительном их содержании. Эталонно-капиллярным анализом установлено, что чаще это легкий тип битумоида (ЛБА), реже — маслянистый битум (МБА).

В серпентинизированных до 90% дунитах дунит-клинопироксенитовой ассоциации за редким исключением битумный углерод практически отсутствует (следы) и лишь серпентинизированные на 90–100% дуниты и антигоритовый серпентинит содержат битум от 0,005 до 0,0125%.

Как уже указывалось нами, близкое (0,005%) содержание битумного углерода в серпентините Южного Урала отмечалось Г.П. Вдовыкиным [17]. В океанических ультрабазитах (Индоконский хребет), подвергшихся антигоритизации, содержание достигает 0,011%; в слабо серпентинизированных ультрабазитах [18] битумы отсутствуют.

В дунитах дунит-клинопироксенитовой ассоциации Урала тип битума один и тот же (ЛБА) для продуктов ранней серпентинизации и антигоритизации.

В дунитах платформенных областей (Кондерский массив) присутствует тот же легкий битум в ничтожном количестве (табл. 24, № 13).

В дунитах дунит-гарцбургитовой ассоциации Урала содержание битумного углерода в общем выше по сравнению с дунитами дунит-клинопироксенитовой ассоциации (табл. 24, № 14–26). Но резкого увеличения содержания битума при серпентинизации на 90% и выше, как в дунитах дунит-клинопироксенитовой ассоциации Урала, не наблюдается.

В гарцбургитах присутствует легкий битум А в десятитысячных долях процента (табл. 24, № 28 и 29).

Отличительной особенностью дунитов дунит-гарцбургитовой ассоциации является присутствие в них наряду с легким битумом А (ЛБА) и маслянистого битума А (МБА), который больше нигде в исследованных нами ультрабазитах не отмечался.

В альпинотипных дунитах Иджимского плутона (Западные Саяны) присутствует легкий битум А, а в альпинотипном океаническом гарцбургите он отмечается в количестве 0,005% или отсутствует (табл. 24, № 27, 30–32).

Пробы ультрабазитов, в которых были обнаружены битумы, отбирались как с поверхности массивов, так и из керна скважин с различной глубины.

В отобранных с поверхности дунитах дунит-клинопироксенитовой ассоциации органическое вещество составляет ничтожно малое количество

по сравнению с содержанием его в дунитах дунит-гарцбургитовой ассоциации, отобранных со значительных глубин. По-видимому, в первом случае происходило выщелачивание битумов. Наибольшие содержания его (0,017 и 0,0045%) отмечаются в дунитах дунит-гарцбургитовой ассоциации, отобранных с глубин 1061 м и 800 м (табл. 24, № 14 и 16).

Стратиформные ультрабазиты Урала не отличаются ни по типу битумного вещества (ЛБА), ни по его количеству (0,006%) от вышеописанных мантийных серпентинизированных ультрабазитов.

В серпентинизированных ультраосновных вулканитах также присутствует только легкий битум (ЛБА). Но содержание его значительно выше. Так, в пикритовом порфирите оно составляет 0,025%, а в кимберлите 0,018% (табл. 24, № 34 и 35), т.е. во много раз больше, чем в серпентинизированных ультрабазитах Урала.

Качественная характеристика битумного вещества была установлена в результате исследования спектров флуоресценции. Некоторые образцы при таком способе исследования показали наличие некоторых многоядерных ароматических углеводородов. В дунит-клинопироксенитовой ассоциации Урала как в продуктах ранней серпентинизации, так и в антигоритовых серпентинитах обнаружен 1,12 бензперилен. В дунит-гарцбургитовой ассоциации — в дунитах из семи проб наблюдались 1,12-бензперилен (в четырех пробах), 3,4-бензпирен (в пяти пробах) и коронен (в двух пробах). Кроме того, в четырех пробах были указания на производные антрацена; в гарцбургитах в одной пробе из двух также были обнаружены 1,12-бензперилен и 3,4-бензпирен.

Содержания ароматических углеводородов, определенных также по спектрам флуоресценции, очень малы. В дунит-клинопироксенитовой ассоциации они составляют как для продуктов ранней серпентинизации, так и антигоритовых серпентинитов  $10^{-9}$ % индивидуального соединения на породу; в дунитах дунит-гарцбургитовой ассоциации эти содержания, как и общие содержания битуминозного вещества несколько выше и колеблются в пределах от  $10^{-9}$  до  $10^{-1}$ %; в гарцбургитах они составляют  $10^{-8}$ % (табл. 24, графа 13).

Таким образом, углерод, входящий в состав различных битумов, в ультрабазитах Урала содержится в ничтожно малых количествах и потому при подсчете его баланса не учитывался.

### УГЛЕРОД ГАЗОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

К настоящему времени установлено присутствие восстановленных газов практически во всех породах и минералах любого происхождения, хотя и в ничтожных количествах, измеряемых кубическими сантиметрами на 1 кг породы. Хорошую сводку данных можно найти у И.А. Петерсилье [87]. В весовом выражении это составляет несколько грамм на тонну. Изредка в любых породах встречаются скопления газов, выделяющихся при горных работах и бурении скважин. Главными компонентами газов являются водород и метан с небольшой примесью других углеводородов — этана, пропана, а также СО. Что касается их происхождения, то наиболее вероятно образование их в результате восстановления подземных вод в связи с окислением двухвалентного железа и органического вещества, если оно присутствует. Количество углерода, входящего в состав восстановленных газов, ничтожно, много ниже предела чувствительности аналитических методов и поэтому при расчете баланса элемента им можно пренебречь.

Приводим имеющиеся данные о содержании восстановленных газов в

Таблица 25

Результаты анализа газов, извлеченных из серпентинизированных ультрабазитов Урала\*

№ пробы	Порода	Массив	Степень серпентинизации, %	H <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	
				см <sup>3</sup> /кг	г/т	см <sup>3</sup> /кг	г/т	см <sup>3</sup> /кг	г/т
K-23	Дунит	Кытлымский	5	0,10	0,09	0,11	21	0,23	17
K-24	"	"	20	1,70	15,0	3,83	750	0,46	30
У-26	"	Уктусский	50	0,21	2,0	0,62	120	0,10	8,0
147	"	Нижне-Тагильский	60	1,67	15,0	1,72	340	0,38	30
BT-3883	Гарцбургит	Восточно-Тагильский	76	0,64	0,57	0,05	9,0	0,02	1,6
BT-3882	"	То же	77	0,79	7,0	0,48	90	0,01	0,8
BT-3887	"	"	78	0,51	5,0	1,16	230	0,02	1,6
9-Н	Дунит	Нуралинский	80	0,11	0,7	0,05	90	0,02	7,2
BT-3884	Гарцбургит	Восточно-Тагильский	82	1,66	14,0	0,64	130	0,32	30
207	"	Кемпирсайский	90	0,08	0,7	0,45	90	0,09	7,2
118	Дунит	Нижне-Тагильский	90	0,07	0,7	1,03	200	0,01	0,8
123	"	То же	90	0,26	2,3	0,27	50	0,09	7,2
Б-2332	Лизардитовый серпентинит	Баженовский	100	0,09	0,8	0,81	160	0,02	1,6
384	Антигоритовый серпентинит	Сарановский	100	0,36	3,0	0,32	600	Нет	Нет
385	Лизардитовый серпентинит	"	100	0,06	0,5	0,03	6,0	"	"
387	То же	"	100	Нет	1,4	0,014	4,0	"	"
4633 <sup>Г</sup>	Тальк-оливиновая порода	Баженовский	—	0,16	1,4	0,19	4,0	"	"
BC-1	Регенерированный гарцбургит	Войкаро-Сынынский	0	0,07	0,6	0,33	600	0,003	0,27

\*Анализы выполнены З.Н. Сунгуровой (ИГГ УНЦ АН СССР).

ультрабазитах. Крупные скопления их зафиксированы в дунитах Нижне-Тагильского массива на Среднем Урале и в гарцбургитах рудного поля Кемпирсайского хромитового месторождения на Южном Урале. В первых они были отмечены А.Н. Завирицким в глубокой скважине, пробуренной в 1924 г. на глубине 600 м в свежих не затронутых серпентинизацией дунитах, сменяющихся выше по разрезу серпентинизированными дунитами и серпентинитами при давлении 60 атм. Газ выполнял миароловую пустоту в дунитах, выделялся в течение недели и состоял на 66,5% из водорода, 9,5% — метана, 20,7% — азота и редких газов, 3,8% — кислорода. Сумма редких газов составила 0,22%, гелий не обнаружен [42].

В Кемпирсайском гипербазитовом массиве газ, выделившийся из серпентинизированных гарцбургитов при проходке квершлага на горизонте № 135 м (глубина от поверхности около 450 м) содержал 88–92% водорода. Выделение горючих газов и возгорание наблюдалось здесь при горных работах неоднократно и в небольших масштабах. В рудничной атмосфере горючие газы не обнаруживались, так же как и при газовом каротаже буровых скважин.

В отобранных с разной степенью серпентинизации дунитах и гарцбургитах Урала, а также в продуктах их перекристаллизации были произведены определения состава газа по описанной выше методике (гл. II). Результаты приведены в табл. 25. Зависимости содержаний газовых компонентов от степени серпентинизации не отмечается.

Данные о содержании восстановленных газов ( $\text{см}^3/\text{кг}$ ) в серпентинизированных ультрабазитах в рассеянном состоянии, заимствованные из литературы [1, 2], приводятся ниже:

	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + \text{O}_2$	Сумма	Число анализов
Анадырско-Корякская и Олюторско-Камчатская складчатая система								
Дуниты	6,0	7,9	0,1	0,01	0,02	—	14,1	9
Гарцбургиты	8,3	3,9	0,1	0,03	0,02	—	12,3	7
Серпентиниты	0,4	0,03	—	—	0,08	—	0,53	3
Чукотка								
Дунит	1,0	4,5	0,24	0,01	0,05	—	5,8	4
Гарцбургит	0,03	4,4	0,29	0,95	—	—	11,3	2

Приведенные данные показывают, что содержания углерода, входящего в состав восстановленных газов, не превышают нескольких грамм на тонну, поэтому в баланс углерода они не учитывались.

#### БАЛАНС УГЛЕРОДА В СЕРПЕНТИНИЗИРОВАННЫХ УЛЬТРАБАЗИТАХ

Приведенные нами исследования позволяют с определенной степенью приближения рассчитывать распределение углерода между различными его формами в серпентинизированных ультрабазитах разных типов Платиноносного пояса Урала. По этим данным в ходе ранней серпентинизации при вариации ее степени от 0 до 100% содержание свободного углерода остается постоянным и составляет в среднем по 64 анализам  $0,05\% \pm 0,01$  (табл. 20). Эта величина хорошо совпадает с данными М.Н. Успенского и С.В. Москалевой (табл. 21), по которым модальное содержание свободного углерода по 40 пробам составляет 0,04–0,5, а среднее 0,06%. Кроме

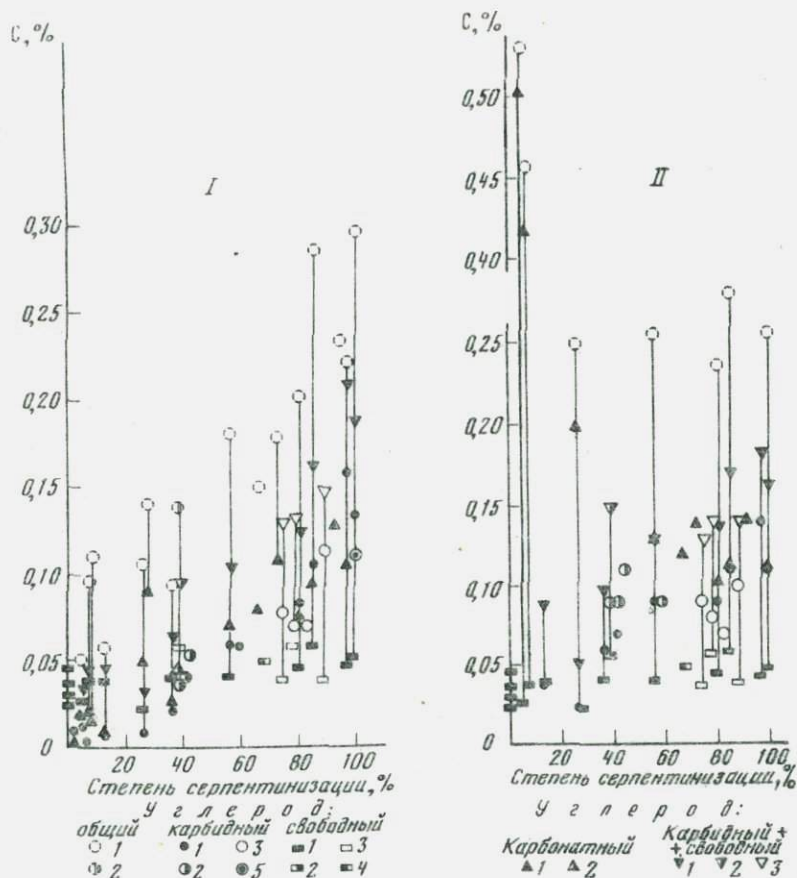


Рис. 33. Баланс углерода в серпентинизированных ультрабазитах (I) и продуктах серпентинизации (II)

Дуниты дунит-клинопироксенитовой ассоциации (1 — Урал); дунит-гарцбургитовой ассоциации (2 — Урал, 4 — Западный Саян); гарцбургиты дунит-гарцбургитовой ассоциации (3 — Урал, 5 — Срединно-Атлантический хребет)

того, наши исследования показали независимость содержания свободного углерода от степени серпентинизации (рис. 33).

Таким образом, содержание свободного углерода характеризует состав исходных пород, а отсюда и вещества верхней мантии. Это подтверждается близостью полученных величин к содержанию свободного углерода в метеоритах (хондритах) по литературным данным — 0,04% [71, 143, 22]; в пикритовых порфиритах 0,04 и 0,05%, кимберлитах 0,03% — по нашим данным. Близкие величины содержания свободного углерода получены для альпинотипных дунитов и гарцбургитов Урала (средние величины 0,067 и 0,056%), дунита Западного Саяна — 0,05% и асбеста из Баженовского месторождения — 0,04% (см. табл. 21).

В ходе серпентинизации возрастает содержание двух других форм углерода: карбидной и карбонатной. Количество первой формы не зависит от состава пород. Оно одинаково в дунитах и гарцбургитах и при 100% серпентинизации составляет около 0,1% (см. табл. 16), что соответствует

1,7%  $Fe_3C$  в породе. Таким образом, при полной серпентинизации количество карбидного углерода становится в два раза больше свободного за счет привноса в ходе серпентинизации (см. табл. 11, рис. 15, 33). С увеличением степени серпентинизации содержание когенита в продуктах серпентинизации возрастает от 0 до 1,7%.

В отличие от карбидного карбонатный углерод связан не только со степенью серпентинизации [128], но и с составом исходных пород, так как в подавляющей части входит в брусит, количество которого определяется содержанием энстатита в исходных породах. По этому в гарцбургитах с 20% энстатита, где отсутствует брусит, не должна отмечаться и углекислота. Несмотря на некоторый разброс данных, касающихся содержания различных форм углерода в антигоритовых серпентинитах, несомненно, что когенит в них отсутствует и углерод представлен свободной и карбонатной формами [128, 130]. Количество последней переменено так же, как и в продуктах ранней серпентинизации, за счет которых образуются антигоритовые серпентиниты. Количество свободного углерода заметно выше, чем в продуктах ранней серпентинизации, что можно объяснить разложением когенита при антигоритизации:  $Fe_3C + 2O_2 = Fe_3O_4 + C$ . Несмотря на значительные колебания единичных определений в среднем количество свободного углерода в антигоритовых серпентинитах по сравнению с его содержаниями в продуктах ранней серпентинизации больше на величину содержания карбидного углерода. По-видимому, антигоритизация протекает изохимически не только в отношении главных компонентов (Fe, Mg и Si), но и элементов, привнесенных в ходе серпентинизации ( $H_2O$ ,  $O_2$ ); что касается углерода, то при антигоритизации количество его в форме углекислоты несколько уменьшается.

Наряду с главными формами углерода в серпентинизированных ультрабазитах Урала — свободной: (графит), когенитовой и карбонатной (углекислота в брусите) — нами установлены второстепенные, содержания которых колеблются от следов до 0,001%: муассанитовая, битумная и газовая ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ). Примерная оценка содержания муассанита по количеству и размеру зерен, полученных при растворении серпентинизированных дунитов Платиноносного пояса Урала (см. гл. III), дает величины порядка 0,001% или 10 г/т. Содержание битумного углерода колеблется от следов до 0,01%, большей частью составляя тысячные доли процента (табл. 24). Содержание  $CO_2$ , входящей в состав газовой-жидких включений, чаще всего составляет  $n \cdot 10^{-6}\%$ , а метана и водорода на порядок ниже (табл. 25).

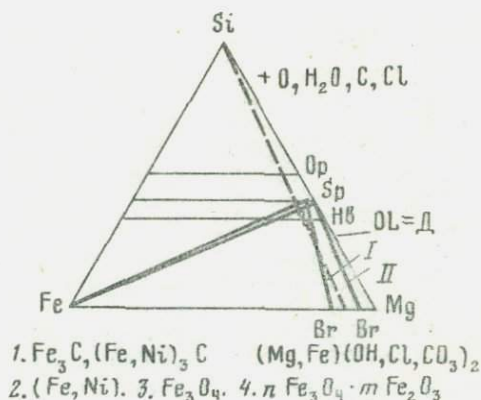
#### ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДА КАК ФУНКЦИЯ И ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ

Можно считать доказанным, что когенит — продукт ранней серпентинизации мантийных ультрабазитов и входит в парагенезис оливин-серпентин-брусит-когенит-хромшпинелид. Если исключить последний минерал, как акцессорный, то можно считать, что когенит входит в состав четырехминеральной равновесной ассоциации, состоящей из 6 компонентов (Mg, Fe, Si, O, H, C; незначительной примесью хлора в составе брусита можно пренебречь).

В этой системе при любых условиях в состав продуктов серпентинизации входят серпентин, брусит и оливин. В зависимости от режима флюидов железо выделяется в карбидной, свободной и окисной формах. Карбидная форма сосуществует с оксисерпентином, бруситом, оливином и хромшпинелидом. Самородное железо отмечается в ассоциации с коге-

Рис. 34. Типы минеральных парагенезисов, возникающих при серпентинизации бескальциевых ультрабазитов

I — безмагнетитовые парагенезисы. Минералы железа представлены карбидами (1) или никелистым железом (2); II — магнетитовые парагенезисы. Минералы железа представлены магнетитом (3) или маггемо-магнетитом (4). *Op* — ортопироксен, *Ol* — оливин, *D* — дунит, *He* — гарцбургит, *Br* — брусит, *Ant* — антигорит

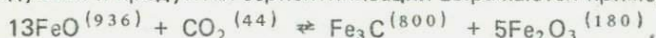


нитом и сульфидами железа, никеля и кобальта. Окисная форма сосуществует с графитом, закисным серпентином, бруситом и оливином; когенит отсутствует; неустойчив хромшпинелид, замещаемый в пределе магнетитом. Перечисленные типы парагенезисов изображены на рис. 34 и 35.

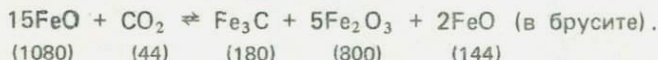
Поскольку примесь углекислоты в брусите (см. гл. II) говорит об ее присутствии в серпентинизирующих растворах, постольку образование когенита не могло происходить без ее участия. Во всяком случае когенит находился в равновесии с водными углекислоту содержащими растворами.

Несомненно, что в составе серпентинизирующих растворов, помимо воды, присутствовали водород, углеводороды (метан), углекислота, находившиеся между собой в равновесии, ибо карбид железа должен резко повысить пропорцию водорода в сосуществующей с ним воде.

Количественные соотношения углерода, двух- и трехвалентного железа в эдуктах и продуктах серпентинизации выражаются примерным уравнением:



где в скобках приведены молекулярные количества. Поскольку железо окисляется на 2/3, то можно написать:



В соответствии с этим железо эдукта распределяется в продуктах серпентинизации следующим образом: карбидное — 20%, закисное — 13,3%, окисное — 67,7% (данные соответствуют степени серпентинизации 50—60%; рис. 34, 35). При таком распределении получается, что на серпентин приходится только окисное железо. Тогда уравнение находит простое объяснение: предел насыщения углеродом определяется полным окислением железа в серпентине за счет восстановления углекислоты.

Иначе говоря, стехиометрически весовые количества карбида составляют 16,7% по отношению к FeO. При 8% последнего это соответствует 1,3% карбида в породе.

В соответствии с уравнением количество участвующего в нем углерода составляет 1,1% по отношению к железу в породе в расчете на закись. При 8% FeO' это составит примерно 0,09% углерода. Однако если в реакции оливин + вода  $\rightleftharpoons$  серпентин + брусит + водород пропорция брусита и серпентина при изохимическом течении процесса определяется исход-



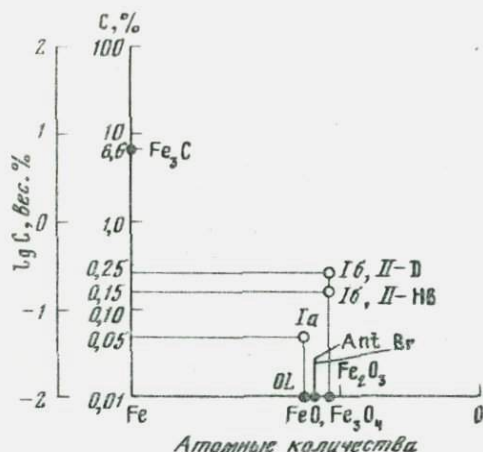


Рис. 35. Типы минеральных парагенезисов, возникающих при серпентинизации ультрабазитов в координатах Fe—O—C

I — безмагнетитовые парагенезисы: а — свежие ультрабазиты (оливин ± энстатит + графит + хромшпинелид), б — серпентиниты (серпентин + брусит + оливин ± энстатит + когенил + хромшпинелид); II — магнетитовые парагенезисы: антигоритовый серпентинит (антигорит + брусит + графит + магнетит). Пропорция Fe : O одинакова в I и II. В антигорите и брусите есть незначительная примесь  $Fe_2O_3$ . Условные обозначения см. рис. 34

ным составом, то количество когенила измеряется количеством привнесенного углерода, которое формально может быть любым. Теоретически возможен случай, что все железо будет связано в виде когенила и продукты серпентинизации будут состоять из безжелезистых брусита, серпентина и когенила. В этом случае и оливин должен полностью очиститься от железа.

Судя по полученным данным (гл. III), содержание когенила в продуктах серпентинизации переменено и находится в прямой зависимости от степени серпентинизации. Содержание карбида железа в когенил-серпентиновой смеси меняется от нуля до 2,5–3%, что соответствует 50–60% от общего содержания железа смеси. Остальная часть (40–50%) входит в состав серпентина в окисной форме. Это подтверждает, что степень серпентинизации коррелируется с распределением железа между сосуществующими минералами, т.е. с одним из параметров, характеризующих минеральное равновесие, что позволяет считать ее одним из признаков минеральной метаморфической фации, показателем физико-химических условий процесса серпентинизации [135]. Главными факторами последнего, по-видимому, являются концентрация и парциальное давление воды и обусловленная этим температура процесса. Таким образом, поведение углерода является дополнительным критерием для выделения фаций ранней серпентинизации.

Анализ полученных данных в сочетании с ранее известными позволяет сделать некоторые заключения об условиях серпентинизации, т.е. составе серпентинизирующих флюидов, режиме кислорода, концентрациях углекислоты.

В свежих дунитах и гарцбургитах углерод в свободной форме сосуществует с оливином, не содержащим окисного железа, и хромшпинелидом, почти лишенным последнего (в альпинотипных ультрабазитах) или бедным им (в дунит-клинопироксеновой ассоциации). Этим определяются окислительно-восстановительные условия среды: парциальное давление кислорода не превышает равновесного для реакции фаялит + кремнезем = кремнезем + кварц, с учетом, что фаялит присутствует не в чистом виде, а в форме твердого раствора в оливине в количестве 8 мол. %.

При ранней серпентинизации образуется своеобразная ассоциация, объединяющая ультразакисные и ультраокисные минералы: окисерпентин и карбид железа — когенил, сосуществующие с оливином и хромшпи-

нелидом. Появление силиката, содержащего только окисное железо в ассоциации с карбидом железа, состоящим почти целиком из этого элемента и потому по химическим свойствам близким к нему, объясняется кристаллохимией раннего серпентина.

Устойчивость оливина говорит о том, что парциальное давление кислорода, как и в свежем дуните, продолжает оставаться ниже предельного для кварц-фаялитового буфера с учетом железистости оливина, которое остается примерно той же, что и в свежих породах.

Отсутствие магнетита и устойчивость карбида железа, близкого, как мы отметили, по химическим свойствам к металлическому железу, свидетельствует о том, что давление кислорода не превышало равновесного для реакции:  $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$ , т.е. если принять температуру серпентинизации  $370^\circ\text{C}$ , исходя из равенства давлений воды и общего [135], то равновесное давление кислорода для указанной реакции составит  $10^{-34}$  бар [161]. Очевидно, давление кислорода при ранней серпентинизации не превышало этой величины, т.е. отвечало ярко выраженным восстановительным условиям, несмотря на высокую степень окисления железа в серпентине.

Привнос углерода в ходе ранней серпентинизации можно объяснить только присутствием в серпентинизирующих флюидах примеси углекислоты. Как показали Д.С. Штейнберг и И.С. Чащухин [134] со ссылкой на эксперименты В. Иоганеса [177] мольная доля углекислоты по отношению к воде не могла превышать 1–2%, о чем можно судить по отсутствию карбонатной фазы в продуктах ранней серпентинизации. Последнее установлено экспериментально [125]; по данным этих исследований карбонатная фаза при  $150^\circ\text{C}$  появляется при концентрации  $\text{CO}_2 > 0,2\%$ .

По мере увеличения степени серпентинизации возрастают доля углекислоты, расходуемой на образование карбида железа, и ее роль в окислении первично закисного железа. Одновременно уменьшается аналогичная роль воды.

Из равновесности серпентинизирующего водного флюида с карбидом железа и свободным углеродом вытекает необходимость присутствия в их составе значительных количеств водорода и метана, расчет содержания которых ввиду сложности системы затруднителен. Отношение водорода к воде, отвечающее железо-магнетитовому буферу при  $400^\circ\text{C}$  составляет 9 [161].

Таким образом, серпентинизирующие флюиды представляли собой смесь водорода и воды с резким преобладанием первого компонента, с примесью небольших количеств углекислоты, хлора и некоторых количеств углеводородов. Этот состав серпентинизирующие флюиды приобрели в результате установления равновесия, т.е. реакции с ультрабазитами. Что касается состава флюидов во вмещающих толщах до проникновения в ультрабазиты, то он отличался несомненно значительно меньшей пропорцией водорода. Углекислота, хлор, небольшое количество щелочей привносились в ходе серпентинизации вместе с водой.

Физико-химическая природа антигритовой перекристаллизации заключается в том, что она представляет собой начальную стадию прогрессивного метаморфизма в серпентинизированных ультрабазитах, т.е. является результатом повышения температуры. Этим объясняется преобразование когенита в смесь магнетита и графита, хорошо известное в метеоритах [147, 16, 120] и осуществленное неоднократно экспериментально [189, 149].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основу исследований был положен каменный материал, представляющий мантийные ультрабазиты дунит-клинопироксенитовой и дунит-гарцбургитовой ассоциаций Урала с разной степенью ранней серпентинизации и продукты их перекристаллизации, а также стратиформные ультрабазиты западного склона Урала.

Из других регионов исследовали мантийные ультрабазиты дунит-клинопироксенитовой ассоциации платформенных областей (Кондёрский массив, Сибирская платформа); дунит-гарцбургитовой ассоциации Западных Саян (Иджимский плутон) и Срединно-Атлантического хребта; стратиформные дуниты Северного Прибайкалья (Иоко-Довыренский массив). Для предварительного определения когенита в базитах использовались образцы базальтов, габбро и амфиболитов Урала.

В результате исследований:

- выделено пять форм углерода в серпентинизированных ультрабазитах: главные — графитная, карбидная и карбонатная, составляющие в сумме 99%, второстепенные (битумная и газовая < 1%);

- произведена количественная и качественная оценка форм углерода на основе применения и усовершенствования методов: кулонометрического, весового, объемного, термомагнитного, селективного растворения, люминесцентно-битуминологического, хроматографического;

- впервые для определения карбида железа (когенита) в горных породах применен термомагнитный метод;

- получена возможность количественного определения всех главных форм углерода кулонометрическим методом с точностью до тысячных долей процента, используя дифференциальное сжигание углерода при 400, 600 и 1200°С, в том числе после обработки проб уксусной кислотой с целью растворения брусита и удаления связанной с ним углекислоты;

- изучена кинетика изотермического выгорания различных форм углерода при различных температурах с целью обоснования режима сжигания при кулонометрическом анализе;

- выяснено, что стандартная методика объемного определения углекислоты дает в серпентинизированных ультрабазитах сумму карбидного и карбонатного углерода, что можно объяснить только окислением углеводородов, образующихся при разложении когенита кислотами под влиянием окисного железа в серпентине.

Установлено поведение различных форм углерода при серпентинизации:

- а) углерод в ультрабазитах слагается из первичного в свободной форме и вторичного, привнесенного в ходе серпентинизации и представленного карбидной и карбонатной формами;

- б) содержание первичного углерода в мантийных и космических ультрабазитах довольно выдержано и близко к  $0,05 \pm 0,01\%$ .

Содержание карбидного углерода в мантийных ультрабазитах прямо связано со степенью ранней серпентинизации и при 100% ее составляет 0,1%, что соответствует 1,7% когенита. В свежих ультрабазитах карбидный углерод отсутствует. В когенит-серпентиновой смеси содержание когенита меняется от нуля до 2,5–3%.

Расчеты показывают, что закисное железо в серпентин-когенитовой смеси полностью входит в состав когенита, из чего следует, что в раннем серпентине железо представлено только окисной формой.

Рассмотренные выше закономерности подтверждают корреляцию степени серпентинизации с распределением железа между сосуществующими минералами и позволяют считать ее одним из признаков минеральной метаморфической фации [135].

Углекислота входит в основном в составе брусита, замещая гидроксил наряду с хлором. Количество ее в брусите уменьшается с увеличением степени серпентинизации от 10,5 до 2,5–3%. Поэтому содержание углекислоты в породе определяется степенью серпентинизации и содержанием брусита, которое в свою очередь зависит от количества энстатита в исходных породах. В серпентинизированных дунитах, наиболее богатых бруситом, содержание углекислоты максимально, в гарцбургитах, богатых энстатитом, минимально, приближаясь к нулю. При антигоритизации происходит некоторое уменьшение содержания углекислоты в породе, по-видимому, за счет уменьшения растворимости  $\text{CO}_2$  в брусите с увеличением температуры (экспериментальные данные).

Зависимость содержаний различных форм углерода от степени серпентинизации согласуется с представлением о ней как геологическом термометре и индикаторе парциального давления воды и других летучих. Поведение углерода является дополнительным критерием для выделения фаций ранней серпентинизации.

Незначительная часть этого углерода (порядка  $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ ) привносится при серпентинизации в форме битумов и газовой жидких включений.

При антигоритовой перекристаллизации продуктов ранней серпентинизации мантийных ультрабазитов когенит преобразуется в смесь графита и магнетита. В связи с этим содержание свободного углерода увеличивается, а карбидный углерод исчезает. Аналогично когенит ведет себя при преобразовании габбро в амфиболиты, в метеоритах и экспериментах.

Содержание общего углерода при антигоритизации несколько уменьшается за счет частичного удаления углекислоты из брусита.

Поведение углерода подтверждает аналогичность процесса серпентинизации ультрабазитов дунит-клинопироксенитовой и дунит-гарцбургитовой ассоциаций.

В изученных нами стратиформных ультрабазитах Урала когенит отсутствует, что объясняется, по-видимому, спецификой их серпентинизации.

Установлено по предварительным данным, что когенит широко распространен не только в ультрабазитах, но и в базитах — габбро и базальтах.

Полученные результаты говорят о том, что в ходе ранней серпентинизации возникает парагенезис серпентин-углекислоты- и хлорсодержащий брусит-когенит. Образование этого парагенезиса можно объяснить присутствием в серпентинизирующих растворах небольшой примеси углекислоты, не превышающей 1–2 мол. % по отношению к воде (судя по

экспериментам [176, 177] на основании отсутствия карбонатной фазы) и ее восстановлением, обусловленным расходом кислорода на окисление железа в ходе серпентинизации. Часть углерода фиксируется в составе брусита. Из условий равновесия вытекает необходимость присутствия в серпентинизирующих растворах не только угольной кислоты, но и водорода и метана, количественные соотношения которых, ввиду сложности системы не поддаются расчету.

В соответствии с существующими представлениями агентом ранней серпентинизации, по-видимому, служили слабо минерализованные угольную- и хлорсодержащие воды захороненных морских осадков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов Л.В., Андреева Т.А. Газы в альпийских гипербазитах Анадырско-Корякской складчатой системы. — ДАН СССР, 1973, т. 210, № 3, с. 689—692.
2. Агафонов Л.В., Банников О.Л., Андреева Т.А. Зависимость состава газовой фазы гипербазитов от их химического состава. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1976, т. 10, с. 64—74.
3. Алешков А.Н. Дунито-перидотитовые массивы Полярного Урала. Л.: Изд-во АН СССР, 1929. 120 с.
4. Аронский С.Ш., Паняк С.Г. О температурах выгорания графитов как показателе степени метаморфизма вмещающих пород. — Тр. Свердл. горн. ин-та, 1973, вып. 91, с. 92—95.
5. Артемов В.Р., Ковалев Г.А., Кузнецова В.Н. Лизардит в перидотитах, дунитах и серпентинитах. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2, 1964, ч. 93, вып. 3, с. 339—342.
6. Афанасьев Г.Д., Карлушин В.М., Качурин В.Ф. и др. Галогены и углерод в гипербазитах Беденского массива (Северный Кавказ). — ДАН СССР, 1972, т. 202, № 2, с. 406—409.
7. Баженов И.К., Индукаев Ю.В., Яхно А.В. Самородное железо в габбро-долеритах реки Курейки (Красноярский край). — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2, 1959, ч. 38, вып. 2, с. 180—184.
8. Баранова Т.Э., Ильина А.А., Флоровская В.Н. Руководство по методике люминесцентно-битуминологических исследований. Л.: Недра, 1966. 112 с.
9. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолгиздат, 1950. 957 с.
10. Белов И.В., Богданова М.В. Формация ультраосновных пород восточной части Восточного Саяна и Прибайкалья. — В кн.: Петрография Восточной Сибири. М.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 2, с. 103—156.
11. Бобревич А.П., Калужный Вл.А., Смирнов Г.И. Муассанит в кимберлитах Восточно-Сибирской платформы. — ДАН СССР, 1957, т. 115, № 6, с. 1189—1192.
12. Богданова М.В., Матвеев В.Т. Основные и ультраосновные интрузии Корякско-Анадырского района (Северо-Восток СССР). Магадан, 1960. 72 с.
13. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 784 с.
14. Боуэн Н.Л., Таттл О.Ф. Система  $MgO - SiO_2 - H_2O$ . — В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 23—48.
15. Васильев Ю.Р., Золотухин В.В. Петрология ультрабазитов севера Сибирской платформы и некоторые проблемы их генезиса. Новосибирск: Наука, 1975. 271 с.
16. Вдовыкин Г.П. Углеродистое вещество метеоритов (органические соединения, алмазы, графит). М.: Наука, 1967. 271 с.
17. Вдовыкин Г.П. Вода в метеоритах. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии: Сб., посвящ. 75-летию А.П. Виноградова. М.: Наука, 1972, с. 53—58.
18. Вдовыкин Г.П., Дмитриев П.В. Органическое вещество в ультраосновных породах Индоокеанского хребта. — Геохимия, 1968, № 8, с. 992—994.
19. Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.; Л.: Гос. науч.-техн. геол.-развед. изд-во, 1934. 380 с.
20. Веселовский В.С. Углерод: Алмазы, графиты и угли и методология их исследования. М.; Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1936. 174 с.
21. Виноградов А.П. О происхождении вещества земной коры. — Геохимия, 1961, № 1, с. 1—29.
22. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.
23. Виноградов А.П. К происхождению лунных пород. — Геохимия, 1970, № 1, с. 3—14.
24. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1962. Т. 2. 982 с.
25. Войтов Г.И., Широкова И.Я., Баргашевич О.В., Денисенко В.Е. О газах и битумах осадочных и магматических

- ких пород Печенгской серии. — ДАН СССР, 1973, т. 213, № 4, с. 937—940.
26. *Высоцкий Н.К.* Месторождения платины Исовского и Нижне-Тагильского районов на Урале. — Тр. Геол. ком., 1913, т. 62, вып. 1, 694с.
27. *Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 222с.
28. *Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966. 1070с.
29. ГОСТ 12344—78. Стали (легированные и высоколегированные): Методы химического анализа. М., 1978. 87с.
30. ГОСТ 2408—75. Угли (каменные, бурые), антрацит, горючие сланцы, торф: Методы определения углерода, водорода, азота и кислорода. М., 1975. 20с.
31. *Грабовский М.А., Жерденко О.Н., Ветошкин И.Д.* Порошковые фигуры на когените. — В кн.: Жизнь Земли. М.: Изд-во МГУ, 1970, № 6, с. 83—92.
32. *Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Болгарская Р.В.* и др. Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969, 311с.
33. *Гурулев С.А.* Геология и условия формирования Иоко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М.: Наука, 1965. 122 с.
34. *Гутман С.М.* Метод фазового карбидного анализа стали. — Завод. лаб., 1947, т. 13, № 12, с. 1403—1412.
35. *Деркаченко Л.И., Зарецкая Г.М., Обухов А.П.* и др. Минералогия карбида кремния. Карбид кремния в техническом камне и горных породах. Л.: Наука, 1972, 140с.
36. *Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. М.: Мир, 1965—1966. Т. 5. 408с.
37. *Дмитриев Л.В.* Геохимия и петрология коренных пород срединных океанических хребтов: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М., 1973. 45с.
38. *Еремеев В.П., Сибилев А.К.* Серпентинизация в Иджимском гипербазитовом плутоне и место самородного железа, орегонита и маухерита в этом процессе. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 6, с. 91—100.
39. *Ефимов А.А., Ефимова Л.П.* Кытлымский платиноносный массив. М.: Недра, 1967. 335с.
40. *Заварицкий А.Н.* Отчет об исследовании в платиноносном районе Нижне-Тагильского округа. — Зап. Горн. ин-та, 1909, т. 2, вып. 3, с. 1189—1212.
41. *Заварицкий А.Н.* Дунит Нижне-Тагильского массива на Урале с глубины 500 м. — Вестн. Геол. ком., 1925, № 4, с. 35—38.
42. *Заварицкий А.Н., Бетехтин А.Г.* Нижне-Тагильский дунитовый массив. — В кн.: Уральская экскурсия: Северный маршрут. МГК. XVII сес. М., 1937, с. 61—73.
43. *Заварицкий А.Н.* Перидотитовый массив Рай-Из в Полярном Урале. М.; Л.: Гос. науч.-техн. геол.-развед. изд-во, 1932, 220с.
44. *Зимин И.А.* Сарановское хромшпинелитовое месторождение. — В кн.: Тр. Урал. НИИ геологии, разведки и исслед. минерал. сырья. Свердловск, 1938, вып. 2, с. 163—188.
45. *Золотов К.К.* Особенности вещественного состава асбестоносных гипербазитов. — В кн.: Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала. Свердловск, 1969, т. 2. Ультрабазиты, с. 242—251.
46. *Золотов К.К., Шмайна М.Я., Медведева Т.Н., Бахтиярова З.В.* Методика составления крупномасштабных прогнозных карт по асбесту. М.: Недра, 1973. 152с.
47. *Иванов К.П.* Триасовая трапповая формация Урала. М.: Наука, 1974. 155с.
48. *Иванов Н.А., Меньков В.Н.* Индукционный прибор для измерения магнитных свойств образцов горных пород. — В кн.: Геофизическое приборостроение. Л.: Недра, 1965, вып. 22, с. 97—101.
49. *Иванов О.К.* Сарановский магматический комплекс на западном склоне Урала: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Свердловск, 1971. 29с.
50. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розилова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 387с.
51. *Иванова В.П., Москалева В.Н.* О диагностике минералов группы гидроталькита в серпентинитах методом термического анализа. — В кн.: Термоаналитические исследования в современной минералогии. М.: Недра, 1970, с. 91—105.
52. *Ивлиев А.И., Меньшиков Ю.П., Петренко Г.В.* Первая находка муассanita в гипербазитах гранулитового комплекса Кольского полуострова. — В кн.: Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев: Наук. думка, 1970, с. 57—58.
53. *Каминский Ф.В., Букин В.И., Потапов С.В.* и др. Находки карбида кремния в естественных условиях и их генетическое значение. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1968, № 6, с. 57—66.
54. *Каминский Ф.В., Букин В.И., Потапов С.В.* и др. Находки муассanita на восточной окраине Алданского щита. — В кн.: Вопросы региональной геологии СССР. М.: Недра, 1971, с. 249—251.
55. *Каминский Ф.В., Ваганов В.И.* Петрологические предпосылки алмазо-

- ности альпинотипных ультрабазитов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 6, с. 35—47.
56. Каминский Ф.В., Прокопчук Б.И. Новые источники алмазов. — Природа, 1974, № 10, с. 66—70.
57. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. М.: Госхимиздат, 1956. 105с.
58. Колесник Ю.Н. Нефриты Сибири. Новосибирск: Наука, 1965. 150с.
59. Косолова О.Г. Гипербазиты Кузнецкого Алатау, особенности их формирования и рудоносность: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 1970, 19с.
60. Константинова Н.П. К определению углекислоты объемным методом. — В кн.: Методы химического анализа и состав минералов. М.: Наука, 1971, с. 37—39.
61. Коржинский А.Ф. Природа графита в гипербазитах Оспинского массива в Восточном Саяне. — В кн.: Геология и геохимия горючих ископаемых. Киев: Наук. думка, 1967, вып. 9, с. 115.
62. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968. 299с.
63. Коттон Ф. Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: Пер. с англ. М.: Мир, 1969. Ч. 2. 494с.
64. Кошкина Т.М., Лазутина М.В. Определение терромагнитным методом когенита в ультрабазитах Южного Урала. — В кн.: Материалы IX конф. по вопросам постоянного геомагнитного поля, магнетизма горных пород и палеомагнетизма. Баку, 1973, ч. 2. Магнетизм горных пород, с. 130—132.
65. Кропоткин П.Н., Шахварстова К.А. Твердые битумы, нефть и горючие газы в интрузиях гипербазитов, в траппах и вулканических трубках. — В кн.: Проблемы миграции нефти и формирование нефтяных и газовых скоплений. М.: Госстехиздат, 1959, с. 151—164.
66. Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. М.: Недра, 1965. 464с.
67. Лебедев А.П. К геохимии углерода в сибирских траппах и некоторых основных породах СССР. — Геохимия, 1957, № 2, с. 161—165.
68. Лебедев Т.С., Савенко В.Я., Карзанова А.Я. Некоторые особенности магнитных свойств пирротина и магнетита при нагреве. — В кн.: Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах: Материалы третьего Всесоюз. совещ., 11—16 октября. Киев: Наук. думка, 1971, с. 170—174.
69. Лебедев В.С., Петерсилье И.А. Об изотопном составе углерода газов и битумов изверженных пород Кольского полуострова. — ДАН СССР, 1964, т. 158, № 5, 1102—1104.
70. Лебедева С.И. Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977, 118с.
71. Левин Б.Ю., Козловская С.В., Старкова А.Г. Средний химический состав метеоритов. — В кн.: Метеоритика. М.: Изд-во АН СССР, 1956, вып. 14, с. 38—52.
72. Лисов Н.С., Коровин Н.Ф. О возрасте и последовательности формирования интрузивных пород Красноуральского, Серовского и Ново-Лялинского районов. — В кн.: Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала: Тр. Второго Урал. петрогр. совещ. Свердловск, 1969, т. 3, с. 258—263.
73. Подочников В.Н. Серпентиниты и серпентиниты Ильичирские и другие. Л.: М., 1936. 817с. (Тр. ЦНИГРИ; Вып. 38).
74. Лунев Б.С., Тюрин В.М., Осовецкий Б.М. и др. Об обнаружении мелких алмазов и муассанита в Вишерском алмазоносном районе. — Учен. зап. ПГУ, 1967, № 170, вып. 1, с. 151—154.
75. Малахов И.А. Петрохимия ультрабазитов Урала. Свердловск, 1966. (Тр. Ин-та геологии и геохимии УФАН СССР; Вып. 79).
76. Малахов И.А., Малахова Л.В. Нижне-Тагильский пироксенит-дунитовый массив и вмещающие его породы. Свердловск, 1970. 166с. (Тр. Ин-та геологии и геохимии УФАН СССР; Вып. 63).
77. Маракушев А.А. Серпентинизация гарцбургитов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 7, с. 5—20.
78. Медведева Г.А. Методы выделения карбидов из горных сплавов. — Завод. лаб., 1947, т. 13, № 12, с. 1412—1421.
79. Михайлов Н.П., Полякова Е.Д. Об одном ошибочно выделенном типе коренных месторождений алмаза. — Сов. геология, 1959, № 6, с. 134—135.
80. Михеев В.И. Рентгеновский определитель минералов. М.: НТИ, 1957, 868 с.
81. Нагата Т. Магнетизм горных пород. М.: Мир, 1965. 347с.
82. Нарита К. Кристаллическая структура нематаллических включений в стали: Пер. с яп. М.: Металлургия, 1969. 191 с.
83. Неницеску К. Общая химия: Пер. с румын. М.: Мир, 1968. 816с.
84. Павленко А.С., Геворкян Р.Г., Асланян А.Т. и др. К вопросу об алмазоносности гипербазитовых поясов Армении. — Геохимия, 1974, № 3, с. 366—380.
85. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина В.Н. Хромиты Кемпирсайского плутона. М.: Наука, 1968. 179с.
86. Панченко Е.В., Скаков Ю.А., Кример Б.И. и др. Лаборатория металлографии. М.: Металлургия, 1965. 439 с.



87. *Петерсилье И.А.* Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.: Наука, 1964, 172с.
88. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 1132с.
89. *Рожков И.С., Кицуп В.И., Разин Л.В., Боршанская С.С.* Платина Алданского щита. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 119с.
90. *Рудник Г.Б.* Парагенезис ультраосновных пород Нуралинского массива на Южном Урале. — В кн.: Соотношение магматизма и метаморфизма в генезисе ультрабазитов. М.: Наука, 1965, с. 68—100.
91. *Савельева Г.Н.* Геология и петрология гипербазитов Войкаро-Сынынского массива: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Свердловск, 1973, 31с.
92. *Слодкавич В.В.* Генетическая информация алмаза. — В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии: Тез. докл. на II Всесоюз. минерал. семинаре. Сыктывкар, 1980, с. 12—14.
93. *Соболев В.С., Флоренсов Н.А.* Генезис Ботогольского графита. — Сов. геология, 1948, № 32, с. 29—35.
94. *Соболева М.В., Соболев Н.Д.* Генезис и поисковые критерии месторождения голубого режикит-асбеста. — Сов. геология, 1959, № 9, с. 94—104.
95. *Солоненко В.П.* Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Госгеолгиздат, 1951, 384с.
96. *Спаский А.А.* Геологическое строение и история формирования Восточно-Тагильского перидотитового массива — В кн.: Тр. Первого Урал. петрогр. совещ. Свердловск, 1963, т. 1, с. 287—293.
97. *Старицкий Ю.Г.* Самородное железо и медь с реки Курейки. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1965, ч. 94, вып. 5, с. 580—582.
98. *Старков Н.П.* Древняя формация пикритовых порфиритов западного склона Урала. — ДАН СССР, 1967, т. 177, № 1, с. 189—192.
99. *Старков Н.П.* Ультраосновные породы Вишерско-Сарановского пояса. — В кн.: Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала: Ультрабазиты: Тр. Второго Урал. петрогр. совещ. Свердловск, 1969, т. 2, с. 56—73.
100. *Степин В.В., Силаева Е.В., Курябцова В.И. и др.* Анализ черных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980, 272с.
101. *Судилковский Г.Н.* Накогорные закономерности изменения химизма ультрабазитов при серпентинизации (на примере Баженовского месторождения хризотил-асбеста). — В кн.: Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала: Тр. Второго Урал. совещ. Свердловск, 1969, т. 2, с. 204—211.
102. *Сыромятников Ф.В.* О химическом составе сортового асбеста. — Минерал. сырье, 1934, № 1, с. 11—16.
103. *Татаринев П.М.* Материалы к познанию месторождений хризотил-асбеста Баженовского района на Урале. — Тр. Геол. ком., 1928, вып. 185, 50 с.
104. *Телешова Р.П.* Определение углекислоты полумикрометодом в известняках, доломитах, магнезитах, сидеритах и других породах, содержащих карбонаты. — В кн.: Химический анализ минералов и их химический состав. М.: Наука, 1964, с. 140—142.
105. *Тильман С.М., Панджян С.А.* Алмазы в альпинотипных ультрабазитах Корякского нагорья. — Природа, 1979, № 8, с. 118.
106. *Трёгер В.Е.* Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1958, 200с.
107. *Трофимов В.С.* Коренные алмазные породы иные, чем кимберлиты. — Сов. геология, 1939, № 4/5, с. 40—59.
108. *Трофимов В.С.* Новые данные по геологии центральной части Восточных Саян. — Бюл. МОИП. Н. С. Отд. геол., 1940, т. 18, № 5/6, с. 79—96.
109. *Трофимов В.С.* Современные представления о генезисе алмаза. — Сов. геология, 1940, № 4, с. 73—84.
110. *Трофимов В.С.* Углеродсодержащие перидотиты района села Калгачи Архангельской области. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1940, вып. 6, с. 20—25.
111. *Трухин В.И.* Введение в магнетизм горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973, 275 с.
112. *Угавский Л.В.* Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973, 583с.
113. *Флоровская В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И. и др.* Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического гидротермального происхождения. М.: Наука, 1968, 351с.
114. *Францессон Е.В., Луцк Б.Г.* О находке графитосодержащего пиритового перидотита в кимберлитовой трубке Мир. — ДАН СССР, 1970, т. 191, № 6, с. 1370—1373.
115. *Фролова Т.И., Рудник Т.Б.* Магматизм северной части магнитогорского синклинория. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1961, вып. 8, с. 96—107.
116. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов: Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1. 608с.

117. *Хюберт М.К., Виллис Д.К.* Важные трещиноватые коллекторы в США. — В кн.: Междунар. нефт. конгр. "Геология", 1956, с. 68—95.
118. *Царицын Е.П.* Акцессорные хромшпинелиды в гипербазитах Хабаринского массива на Южном Урале: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Свердловск, 1971. 23с.
119. *Чирвинский П.Н.* Ольдгамит, его свойства, парагенезис и особенности метеоритов его содержащих. — В кн.: Метеоритика, 1949, вып. 6, с. 64—92.
120. *Чирвинский П.Н.* Палласиты. М.: Недра, 1967. 287с.
121. *Шерстобитова Л.А., Лагутина М.В.* Изучение тонкодисперсных когенита и графита в дунитах Урала. — В кн.: Тез. докл. на XI Всесоюз. конф. по электрон. микроскопии. Таллин, 1979, т. 1, с. 298.
122. *Шестопалов М.Ф.* Ультраосновной массив Китайских Альп Восточного Саяна и связанные с ним месторождения. — В кн.: По камням-самоцветам. М.: Л., 1938, вып. 4, с. 84—99.
123. *Шило Н.А., Каминский Ф.В., Паланджян С.А.* и др. Первые находки алмазов в альпидных ультрабазитах Северо-Востока СССР. — ДАН СССР, 1978, т. 241, № 4, с. 933—936.
124. *Шленк В., Бергман Э.* Органическая химия. 1936. 547с.
125. *Шляпников Д.С., Штерн Э.К.* Экспериментальное исследование состава твердых фаз и растворимости в системах  $Mg(OH)_2 - H_2O - CO_2$  и  $Mg(OH)_2 - NaHCO_3 - H_2O$  при температурах 25° и 150°С. — В кн.: Ежегодник, 1976. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1977, с. 105—108.
126. *Штейнберг Д.С.* Новые данные о серпентинизации дунитов и перидотитов Урала. — В кн.: Петрографические провинции, изверженные и метаморфические горные породы. МГК. XXI сес. Докл. сов. геологов М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 250—260.
127. *Штейнберг Д.С., Лагутина М.В.* О содержании и форме нахождения углерода в ультрабазитах Урала. — В кн.: Ежегодник, 1972. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1973, с. 106—108.
128. *Штейнберг Д.С., Лагутина М.В.* О поведении углерода при серпентинизации ультрабазитов. — В кн.: Ежегодник, 1973. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1974, с. 84—87.
129. *Штейнберг Д.С., Лагутина М.В.* О когените в ультрабазитах и базитах. — В кн.: Ежегодник, 1974. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1975, с. 83—85.
130. *Штейнберг Д.С., Лагутина М.В.* О количественном соотношении различных форм углерода в серпентинизированных дунитах Урала. — Ежегодник, 1975. Свердловск: ИГГ АН СССР, 1976, с. 58—60.
131. *Штейнберг Д.С., Лагутина М.В.* Формы нахождения углерода в различных типах серпентинизированных дунитов Урала. — В кн.: Минералогия и геохимия гипербазитов Урала. Свердловск, 1977, с. 85—90.
132. *Штейнберг Д.С., Лагутина М.В.* Новые находки когенита. — Ежегодник, 1979. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1980, с. 114—116.
133. *Штейнберг Д.С., Лагутина М.В.* Баланс углерода при серпентинизации ультрабазитов. — ДАН СССР, 1978, т. 243, № 3, с. 760—763.
134. *Штейнберг Д.С., Чащухин И.С.* Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977. 312с.
135. *Штейнберг Д.С., Чащухин И.С.* Степень серпентинизации дунитов платиноносного пояса как функция температуры процесса. — Ежегодник, 1976. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1977, с. 44—45.
136. *Штейнберг Д.С., Чащухин И.С., Лагутина М.В.* Физико-химические условия серпентинизации ультрабазитов. — В кн.: I Междунар. геохим. конгр. "Метаморфизм и метасоматоз". М., 1972, т. 3, кн. 1, с. 366—380.
137. *Штейнберг Д.С., Чащухин И.С., Лагутина М.В.* Некоторые проблемы серпентинизации ультрабазитов. — Тр. Первого Всесоюз. симпозиума по петрологии ультрабазитов складчатых областей. Новосибирск, 1973, с. 195—213.
138. *Штейнберг Д.С., Чащухин И.С., Лагутина М.В.* Новые данные о минеральном составе продуктов ранней серпентинизации дунитов Платиноносного пояса Урала. — Ежегодник, 1977. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1978, с. 67—68.
139. *Штейнберг Д.С., Чащухин И.С., Лагутина М.В.* Новые данные о минеральном составе продуктов ранней серпентинизации дунитов. — В кн.: Тез. докл. на XI съезде ММА. Новосибирск, 1978, т. 1, с. 258—268.
140. *Штейнберг Д.С., Чащухин И.С., Лагутина М.В.* и др. Проблемы серпентинизации ультрабазитов. — В кн.: Минеральные преобразования пород океанического субстрата. М.: Наука, 1981, с. 72—88.
141. *Шур А.С., Пуртов В.К., Сунгуров З.Н.* Исследование состава газа в кварце и колчеданных рудах различных месторождений Урала. — Тр. ИГГ УНЦ АН СССР, Свердловск, 1973, вып. 102, с. 186—193.
142. *Юдин И.А.* Минералогия каменных метеоритов: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Свердловск: Урал. политехн. ин-т им. С.М. Кирова, 1974. 35с.

143. Явнель А.А., Дьяконова М.И. Химический состав метеоритов. — Метеоритика, 1958, вып. 15, с. 136–151.
144. Янус Р.И. Магнитная дефектоскопия. М.; Л.: Гостехиздат, 1946. 174с.
145. Aumento F. Serpentine mineralogy of ultrabasic intrusions in Canada and on the Mid Atlantic ridge. — Geol. Surv. Canad., 1970, p. 53–69.
146. Aumento F., Loubat H. The Mid-Atlantic ridge near 45° N. XVI. Serpentinised ultramafic intrusions. — Canad. J. Earth Sci., 1971, vol. 8, N 6, p. 631–663.
147. Brett B. Cohenite in meteorites: a proposed origin. — Science, 1966, vol. 153, N 3731, p. 60–62.
148. Brett B. Cohenite: Its occurrence and a proposed origin. — Geochim. et cosmochim. acta, 1967, vol. 31, N 2, p. 143–159.
149. Brett R., Higgins G.T. Cliftonite in meteorites: a proposed origin. — Science, 1967, vol. 156, N 3776, p. 819–820.
150. Chang S., Kvenvolden K., Lamless J., Ponnamperna C. Carbon, Carbides and Methane in an Apollo 12 Sample. — Science, 1971, vol. 171, N 3968–3973, p. 474–477.
151. Chang S., Young R.S. The organic analysis and carbon chemistry on lunar samples: their significance for exobiology. — Space Life Sci., 1972, vol. 3, N 4, p. 315–319.
152. Clarke F., Washington H. The composition of the Earth's cruste. Wien, 1924, p. 34.
153. Cohen E. Meteoritenkunde. Stuttgart, 1894, N 1.
154. Cohen E., Weinschenk E. Meteoriten—Studien. — Ann. K.K. Naturhist. Hofmus. Wien, 1891, Bd. VI.
155. Cohn E.M., Hofer Z.J.E. Mode of Transition from Hagg Iron carbide to Cementite. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, N 10, p. 4662.
156. Daly R.A. Meteorites and an Earth-model. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1943, vol. 54 p. 401.
157. Diessel C.F.K., Offler R. Change in physical properties of phytoclasts. — Neues Jb. Miner. Monatsh., 1975, H. I, S. 11–48.
158. Early J.W. On chlorine in serpentinised dunite. — Amer. Miner., 1958, vol. 43, N 1/2, p. 148–155.
159. Eglinton G., Maxwell J., Pillinger C. The carbon chemistry of the moon. — Sci. Amer., 1972, vol. 227, N 4, p. 81–90.
160. Eglinton G., Maxwell J., Pillinger C. Carbon chemistry of the Apollo lunar samples. — Top. Curr. Chem., 1974, vol. 44, p. 83–113.
161. Eugster H.P. Reduction and oxidation in metamorphism. — In: Research in Geochemistry. N.Y., 1959, p. 397–427.
162. Fuex A.N., Baker D.R. Stable carbon isotopes in selected granitic, mafic and ultramafic igneous rocks. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, N 11, p. 2509–2528.
163. Grenville-Wells H.J. The graphitisation of diamond and the nature of cliftonite. Mineral. Mag., 1952, vol. 29, N 216, p. 803–816.
164. Haidinger W.K. Graphit, Pseudomorph nach Schwefelkies. — Ann. Phys. Lpz, 1846, Bd. 67, S. 437.
165. Hans P. White cast iron with cohenite, schreibersite and sulphides from tertiary basalts on Disko, Greenland. — Medd. Dansk geol. foren., 1969, Bd. 19, N 1, s. 8–26.
166. Hägg G. Pulverphotogramme eines neuen Eisencarbides. — Ztschr. Krist., 1934, Bd. 89, S. 92–94.
167. Henderson E.P., Perry H. Studies of seven siderites. — Proc. Nat. Mus., 1958, vol. 107.
168. Hetman J.S. Coulometric determination of carbon in silicate rocks, minerals and ores. — Bull. Cent. rech. Pau, 1974, N 1, p. 145–152.
169. Himmelberg C.R., Coleman R.G. Chemistry of primary minerals and rocks from the Red Mountain. Del Puerto ultramafic mass, California. — US Geol. Surv. Prof. Pap., 1968, N 600 C, p. 18–26.
170. Hoefs J. Carbon. — Handb. Geochim., 1969, vol. 11/1, [6C–1GE–6].
171. Hostetler P.B., Coleman R.G., Mumpton F.A., Evans B.W. Brucite in Alpine serpentinites. — Amer. Miner., 1966, vol. 51, N 1/2, p. 75–98.
172. Hofer L.J.F., Cohn E.M., Pechles W.C. The modification of the Carbide, Fe<sub>3</sub>C; their properties and identification. — J. Amer. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 189.
173. Illner N. Beitrag zur Kenntnis des meteoritischen Cohenits (Fe, Ni, Co)<sub>3</sub>C. — Chem. Erde, 1969, Bd. 28, N 3/4, S. 331–372.
174. Jack K.H. Iron-Nitrogen and Iron-Carbon-Nitrogen, Interstitial Alloys: their Occurrence in Tempered Martensite. — Nature, 1946, vol. 158, p. 60.
175. Jack K.H. Binary and ternary interstitial alloys. — Proc. Roy. Soc. London, 1948, vol. 195, p. 56.
176. Jochannes W. Experimental investigation of the reaction forsterite + H<sub>2</sub>O = serpentine + brucite. — Contrib. Miner. and Petrol., 1968, vol. 19, N 4, p. 309–315.
177. Jochannes W., Metz P. Experimentelle Bestimmung von Gleichgewichtsbeziehungen im System MgO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. — Neues Jb. Miner. Monatsh., 1968, Bd. I, p. 15–26.
178. Koshkina T.M., Lagutina M.V., Shapiro V.A. Cohenite Diagnosis in South Urals Ultrabasites. Jaga Bulletin, N 34. International association of geomagnetism

and aeronomy. Programm and abstracts for the Second general scientific assembly. Kyoto, 1973. 292 p.

179. *Koshkina T.M., Lagutina M.V., Shapiro V.A.* Cohenite *Diagnosis in South Urals Ultrabasites.* — *J. Geophys.*, 1974, vol. 40, p. 565–569.

180. *Michel A., Bernier R.* Etude thermomagnétique de la stabilité de la cémentite. — *Rev. met.*, 1949, vol. 46, p. 821.

181. *Michel A., Chaudron G., Benard J.* Propriétés des composés ferromagnétiques non métalliques. — *J. phes. et radium*, 1951, mars, vol. 12, p. 1189.

182. *Mittasch A., Kuss E.* Über die Ammoniaksynthese mit Katalysatoren; die Entstehung Komplexcyaniden des Eisens. — *Ztschr. Elektrochem. und angew. phys. Chem.*, 1928, Bd. 34, N 4, S. 165.

183. *Moissan H.* Nouvelles recherches sur la météorite de Canon Diablo. — *C. r. Acad. Sci.*, 1904, vol. 139.

184. *Moore P.B.* Wermlandite, a new mineral from Langban, Sweden. — *Lithos*, 1971, vol. 4, N 3, p. 213–217.

185. *Mumpton F.A., Jaffe H.W., Tompson C.S.* Coalingite, a new mineral from New Jdria Serpentinite, Fresno and San Benito counties, California. — *Amer. Miner.*, 1965, vol. 50, N 11/12, p. 1893–1913.

186. *Perry S.H.* The metallography of meteoritic iron. — *US Nat. Mus. Bull.*, 1944, p. 184.

187. *Pillinger C.T., Batts B.D., Eglin-*

*ton G.* et al. Formation of lunar carbide from lunar iron silicates. — *Nature Phys. Sci.*, 1973, vol. 245, N 140, p. 3–5.

188. *Pillinger C.T., Batts B.D., Englington G.* et al. The formation of lunar carbide from lunar iron silicates and solar wind implanted carbon. — *Meteoritics*, 1973, vol. 8, N 4, p. 425.

189. *Ringwood A.E., Seabrook M.* Cohenite as a pressure indicator in iron meteorites II. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1962, vol. 26, p. 507–509.

190. *Simoneit B.R., Wszolek P.C., Christiansen P.* et al. Carbon chemistry of Luna 16 and Luna 20 samples. — *Ibid.*, 1973, vol. 37, N 4, p. 1063–1074.

191. *Tamman G., Ewig N.* Zur Kenntnis des Eisencarbids (Fe<sub>3</sub>C). — *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1927, Bd. 167, S. 385–390.

192. *Travers A., Diabold R.* Sur l'isolement de la cémentite pure par attaque acide des matériaux ferreux et sur quelques propriétés physiques de ce corps. — *C. r. Acad. sci.*, 1937, vol. 205, M 18, p. 797.

193. *Weinschenk F.* Über einige Bestandteile des Meteoreisens von Nagara, Azwa, Ungarn. — *Ann. d. K.K. Naturhist. Hofmuseum, Wien*, 1889, Bd. 4, H. 2, S. 93–101.

194. *White J.S., Henderson E.R., Mason B.* Secondary minerals of the wolf Creek meteorit. — *Amer. Miner.*, 1967, vol. 52, N 7/8, p. 1190–1197.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Продукты серпентинизации и ресерпентинизации мантийных и стратиформных ультрабазитов

№ п/п	№ пробы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Степень серпентинизации, %	Метод определения*	Место исследования		
1	2	3	4	5	6	7	

I. ПРОДУКТЫ РАННЕЙ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ МАНТИЙНЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ

1. Дунит-клинопироксенитовая ассоциация. Дуниты

А. Складчатые области. Урал, Платиноносный пояс

Кытлымский массив, Иовское тело (коллекция А.А. Ефимова, В.Г. Фоминых)

1	К-8855	3,29	4	К	ЦНИИСО	0,06
2	К-8860	3,30	2	К, О**	ИХ, ИГГ	0,056
				К	ЦНИИСО	0,048
3	К-8861	3,26	8	К, О	ИХ, ИГГ	0,11
				К	ЦНИИСО	0,11
4	К-8863	3,20	15	В, О	ВУХИН	0,05
5	К-8865	3,23	12	К, О	ИХ, ИГГ	0,066
				К	ЦНИИСО	0,056
6	К-8870	3,12	26	К, О	ИХ, ИГГ	0,11
				К	ЦНИИСО	0,137
7	К-8877	3,08	31	В, О	ВУХИН	0,05
				К, О	ИХ, ИГГ	0,089
8	К-8880	3,03	36	К	ЦНИИСО	0,091
9	К-14	3,11	26	К	ЦНИИСО	0,105
10	К-22	—	41	К	ЦНИИСО	—
11	К-38	3,27	6	К	ЦНИИСО	0,098

Нижне-Тагильский массив (коллекция И.С. Чашухина) горы Соловьевой

12	Т-3	2,67	83	В, О	ВУХИН	0,22
				К, О	ИХ, ИГГ	0,28
13	Т-10	2,54	98	К	ЦНИИСО	0,296
				К, О	ИХ, ИГГ	0,125
14	Т-13	2,62	88	К	ЦНИИСО	0,101
15	Т-19	2,68	81	В, О	ВУХИН	0,17
				К, О	ИХ, ИГГ	0,226
16	Т-21	2,60	91	К	ЦНИИСО	0,236

Содержание различных форм углерода, %

до растворения			после растворения в уксусной кислоте			
"CO <sub>2</sub> "	"CO <sub>2</sub> " = C <sub>CO<sub>2</sub></sub> + C <sub>Fe<sub>3</sub>C</sub>	C <sub>C</sub> (C <sub>600</sub> - C <sub>400</sub> )	C <sub>1300</sub> ' = C <sub>1300</sub> - C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>CO<sub>2</sub></sub> ' = C <sub>1300</sub> ' - C <sub>1300</sub>	C <sub>600</sub> ' = C <sub>Fe<sub>3</sub>C</sub> + C <sub>C</sub>	C <sub>400</sub> ' = C <sub>Fe<sub>3</sub>C</sub>
8	9	10	11	12	13	14

I. ПРОДУКТЫ РАННЕЙ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ МАНТИЙНЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ

1. Дунит-клинопироксенитовая ассоциация. Дуниты

А. Складчатые области. Урал, Платиноносный пояс

Кытлымский массив, Иовское тело (коллекция А.А. Ефимова, В.Г. Фоминых)

—	0,029	0,027	0,037	0,023	0,033	0,006
0,05	0,01	0,046				
—	0,005	0,048	0,055	0	0,053	0,005
0,17	0,05	0,06				
		0,0	0,01			
Сл.	Сл.	0,05				
—	0,01	0,040	0,052	0,005	0,045	0,005
0,24	0,07	0,04				
			0,049	0,089		
Сл.	Сл.	0,05				
0,15	0,04	0,05				
	0,044	0,041	0,067	0,024	0,061	0,020
	0,060	0,027	0,051	0,058	0,034	0,007
—	—	—	—	—	—	0,03
—	0,028	0,039	0,073	0,025	0,042	0,003

Нижне-Тагильский массив (коллекция И.С. Чашухина) горы Соловьевой

0,85	0,22	0,00				
0,85	0,23	0,05				
—	0,243	0,051	0,191	0,105	0,189	0,138
0,31	0,08	0,05				
—	0,081	0,030	0,079	0,022	0,089	0,059
0,45	0,13	0,04				
0,62	0,17	0,05				
—	—	—	0,102	0,134		



Приложение (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Массив Рай-Из (коллекция И.С. Чашухина) (к северу от перевала р. Сось-Конгор)						
38	РИ-3489	3,00	41	В, О	ВУХИН	0,09
39	РИ-3541	2,66	83	В, О	ВУХИН	0,07
40	РИ-3545	3,00	42	К	ЦНИИСО	
Восточно-Тагильский массив, Красноуральское месторождение, скв. 203, гл. 70 и 490 м (коллекция К.К. Золоева, М.Я. Шмаиной)						
41	567	2,56	96	В, О	ВУХИН	0,18
42	609	—	96	К, О	ИХ, ИГГ	0,126
Кемпирсайский массив, Месторождение Молодежное (М), скв. 103, гл. 82 и 115 м; Месторождение Алмаз-Жемчужное (А), скв. 133, гл. 800 м, скв. 131, гл. 1000 м (коллекция М.В. Лагутиной)						
43	<u>М-103</u> 82-87 (М-10)	2,75	98	В, О	ВУХИН	0,28
44	<u>М-103</u> 114-115 (М-11)	2,58	94	В, О К, О	ВУХИН ИХ, ИГГ	0,11 0,114
45	<u>А-131</u> 1000 (А-8)	2,77	70	В, О	ВУХИН	0,16
46	<u>А-133</u> 800/1 (А-1)	2,77	70	В, О	ВУХИН	0,21
47	<u>А-133</u> 800/2 (А-2)	2,77	70	В, О	ВУХИН	0,21
48	<u>А-133</u> 800/3 (А-3)	2,77	70	В, О	ВУХИН	0,21
Поисково-структурная скв. 205, гл. 110—298 м						
49	<u>ПС-205</u> 110	—	98	В, О	ВУХИН	0,48
50	<u>ПС-205</u> 124	—	96	О	ИГГ	—
51	<u>ПС-205</u> 161	—	94	О	ИГГ	—
52	<u>ПС-205</u> 240		90	В, О	ВУХИН	0,15
53	<u>ПС-205</u> 239		90	О	ИГГ	—
54	<u>ПС-205</u> 249		90	О	ИГГ	—
55	<u>ПС-205</u> 298		90	О	ИГГ	—
Хабарнинский массив скв. 372, гл. 782 и 968 м (коллекция Е.П. Царицына)						
56	Х-4635	2,71	77	В, О К	ВУХИН ИХ	0,09 0,11
57	Х-4779	3,00	40	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,10

8	9	10	11	12	13	14
Массив Рай-Из (коллекция И.С. Чашухина) (к северу от перевала р. Сось-Конгор)						
0,18	0,05	0,04				
0,08	0,02	0,05				
						0,05
Восточно-Тагильский массив, Красноуральское месторождение, скв. 203, гл. 70 и 490 м (коллекция К.К. Золоева, М.Я. Шмаиной)						
0,41	0,11	0,07				
0,27	0,07	0,06				
Кемпирсайский массив, Месторождение Молодежное (М), скв. 103, гл. 82 и 115 м; Месторождение Алмаз-Жемчужное (А), скв. 133, гл. 800 м, скв. 131, гл. 1000 м (коллекция М.В. Лагутиной)						
0,044	0,012	0,102				
Поисково-структурная скв. 205, гл. 110—298 м						
0,41	0,07					
0,62	0,16					
0,79	0,21					
0,46	0,12					
0,38	0,10					
0,23	0,06					
Хабарнинский массив скв. 372, гл. 782 и 968 м (коллекция Е.П. Царицына)						
0,25	0,07	0,03				
						0,04

1	2	3	4	5	6	7
<i>Гарцбургиты</i>						
Восточно-Тагильский массив скв. 2925, гл. 90—48 м (коллекция И.С. Чашухина)						
58	BT-3876	2,77	69	В, О	ВУХИН	0,23
59	BT-3882	2,71	77	В, О К, О К	ВУХИН ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,11 0,227 0,23
60	BT-3883	2,72	76	В, О	ВУХИН	0,14
61	BT-3884	2,67	82	В, О К, О К	ВУХИН ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,14 0,27 0,28
Скв. 203, гл. 30 м, 84 м и 400 м						
62	560	2,55	96	В, О	ВУХИН	0,14
63	568	2,64	86	В, О	ВУХИН	0,15
64	599	2,67	80	В, О К, О	ВУХИН ИХ, ИГГ	0,14 0,137
Массив Рай-Из в 6,5—8,3 км к югу от перевала р. Сось-Конгор (коллекция И.С. Чашухина)						
65	РИ-3515	3,07	32	В, О	ВУХИН	0,14
66	РИ-3571	3,08	31	В, О	ВУХИН	0,11
Войкаро-Сыньинский массив (регенерированный гарцбургит) (коллекция О.К. Иванова)						
67	Р		0	О	ИГГ	
Хабарнинский массив скв. 391, гл. 79, 326, 1018 м (коллекция Е.П. Царицына)						
68	Х-4591	2,76	71	В, О	ВУХИН	0,18
69	Х-4610	2,62	89	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,14 0,14
70	Х-4773	2,74	73	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,12 0,12
Кемпирсайский массив скв. 8, гл. 125—180 м (коллекция И.С. Чашухина)						
71	260	2,55	96	О	ИГГ	
72	299	2,59	92	О	ИХ, ИГГ	
<i>Западные Саяны</i>						
<i>Дуниты</i>						
Иджимский массив (коллекция А.К. Сибилева)						
73	1597-4	2,78	68	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,117
<i>Гарцбургиты</i>						
74	Л-62	2,89	54	К, О К	ИХ, ИГГ Вост. ИО	0,106 0,11

8	9	10	11	12	13	14
<i>Гарцбургиты</i>						
Восточно-Тагильский массив скв. 2925, гл. 90—48 м (коллекция И.С. Чашухина)						
0,34	0,09	0,14				
0,25	0,07	0,04				
0,42	0,11	0,12				
—	—	0,06	0,131	0,096	—	0,071
0,30	0,08	0,06				
0,42	0,11	0,03				
0,52	0,14	0,13				
		0,17	0,239	0,037	—	0,008
Скв. 203, гл. 30 м, 84 м и 400 м						
0,32	0,09	0,05				
0,34	0,09	0,06				
0,09	0,02	0,12				
0,18	0,05	0,087				
Массив Рай-Из в 6,5—8,3 км к югу от перевала р. Сось-Конгор (коллекция И.С. Чашухина)						
0,23	0,06	0,03				
0,25	0,06	0,05				
Войкаро-Сыньинский массив (регенерированный гарцбургит) (коллекция О.К. Иванова)						
0,003	0,0008					
Хабарнинский массив скв. 391, гл. 79, 326, 1018 м (коллекция Е.П. Царицына)						
0,34	0,09	0,05				
—	0,107	0,04	0,152	0,00	—	0,107
0,28	0,07	0,05				
	0,079	0,039	0,118	0,00		0,079
Кемпирсайский массив скв. 8, гл. 125—180 м (коллекция И.С. Чашухина)						
0,48	0,13					
0,41	0,11					
<i>Западные Саяны</i>						
<i>Дуниты</i>						
Иджимский массив (коллекция А.К. Сибилева)						
0,25	0,067	0,05			0,05**	
<i>Гарцбургиты</i>						
0,003	0,0008	0,1052				0,03



Приложения (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

II. ПРОДУКТЫ ХРИЗОТИЛИЗАЦИИ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
(РЕСЕРПЕНТИНИЗАЦИИ) МАНТИЙНЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ (СЕРПЕНТИНИТЫ)  
А. Урал

Верхне-Тагильский массив скв. 14, гл. 134 м (коллекция И.С. Чашухина)						
75	ВН-2807	—	100	В, О	ВУХИН	0,27
Баженовский массив скв. 1, гл. 777 и 757 м (коллекция И.С. Чашухина)						
76	Б-2232	—	100	В, О	ВУХИН	0,29
77	Б-2343	—	100	В, О	ВУХИН	0,50
Восточно-Тагильский массив скв. 2925, гл. 101 м (коллекция И.С. Чашухина)						
78	ВТ-3874	—	100	В, О	ВУХИН	0,20
Массив Аккарга скв. 13, гл. 125 м (коллекция Б.А. Шкуропата)						
79	АК-10	—	100	В, О	ВУХИН	0,25
Срединно-Океанический хребет (коллекция Л.В. Дмитриева)						
80	ОГ <sub>1</sub>	—	88	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,077
81	ОГ <sub>2</sub>	—	100	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,82 0,82

III. АНТИГОРИТОВЫЕ СЕРПЕНТИНИТЫ

Аподунитовые

Верхне-Тагильский массив скв. 14, гл. 189, 212 м (коллекция И.С. Чашухина)						
82	ВиТ-2815	—	100	К, О	ИХ, ИГГ	0,21
83	ВиТ-2790	—	100	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,22 —
Нижне-Тагильский массив горы Соловьевой (коллекция И.С. Чашухина)						
84	Т-59	—	100	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,17 0,173
85	Т-60	—	100	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,12 0,106
86	Т-61	—	100	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО Вост. ИО	0,14 0,124 —

Апогарцбургиты

Баженовский массив скв. 1956, гл. 424, 594, 826 м (коллекция И.С. Чашухина)						
87	Б-2196	—	100	К, О	ИХ, ИГГ	0,27
88	Б-2214	—	100	В, О К, О	ВУХИН ИХ, ИГГ	0,14 0,128
89	Б-2236	—	100	К, О	ИХ, ИГГ	0,16
Полевской массив скв. 2084, гл. 109, 180 м (коллекция И.С. Чашухина)						
90	П-5643	—	100	К, О	ИХ, ИГГ	0,15
91	П-5069	—	100	К, О К	ИХ, ИГГ ЦНИИСО	0,096 0,10

8	9	10	11	12	13	14
---	---	----	----	----	----	----

II. ПРОДУКТЫ ХРИЗОТИЛИЗАЦИИ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
(РЕСЕРПЕНТИНИЗАЦИИ) МАНТИЙНЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ (СЕРПЕНТИНИТЫ)  
А. Урал

Верхне-Тагильский массив скв. 14, гл. 134 м (коллекция И.С. Чашухина)						
0,32	0,08	0,19				
Баженовский массив скв. 1, гл. 777 и 757 м (коллекция И.С. Чашухина)						
0,18	0,04	0,25				
0,73	0,20	0,30				
Восточно-Тагильский массив скв. 2925, гл. 101 м (коллекция И.С. Чашухина)						
0,30	0,08	0,12				
Массив Аккарга скв. 13, гл. 125 м (коллекция Б.А. Шкуропата)						
0,54	0,15	0,10				
Срединно-Океанический хребет (коллекция Л.В. Дмитриева)						
						0,005
2,72	0,73	0,09				
	0,737	0,083	0,197	0,623		0,114

III. АНТИГОРИТОВЫЕ СЕРПЕНТИНИТЫ

Аподунитовые

Верхне-Тагильский массив скв. 14, гл. 189, 212 м (коллекция И.С. Чашухина)						
0,43	0,12	0,09				
0,45	0,12	0,10				
—	—	0,081				0,081
Нижне-Тагильский массив горы Соловьевой (коллекция И.С. Чашухина)						
0,13	0,03	0,14				
		0,178	0,182	0,00	0,180	0,002
0,15	0,04	0,08				
—	—	0,06	0,062	0,044		0,001
0,19	0,05	0,09				
0		0,050	0,042	0,082	0,050	
—	—	—	0,06			

Апогарцбургиты

Баженовский массив скв. 1956, гл. 424, 594, 826 м (коллекция И.С. Чашухина)						
0,23	0,06	0,21				
0,20	0,06	0,08				
0,15	0,04	0,088				
0,15	0,04	0,12				
Полевской массив скв. 2084, гл. 109, 180 м (коллекция И.С. Чашухина)						
0,13	0,04	0,05				
		0,063	0,069	0,027		0,006

Приложение (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
IV. ПРОДУКТЫ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ СТРАТИФОРМНЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ						
А. Урал						
Сарановский массив (коллекция О.К. Иванова)						
92	C-1289	—	100	В, О	ВУХИН	0,49
93	C-1298	—	100	В, О	ВУХИН	0,14
94	C-1291	—	100	В, О	ВУХИН	0,17
95	C-1296	—	100	В, О	ВУХИН	0,21
				К, О	ИХ, ИГГ	0,23
				К	ЦНИИСО	
Вторая антигоритовая яма						
96	C-461	—	100	К, О	ИХ, ИГГ	0,225
Б. Северное Прибайкалье						
Иоко-Довыренский массив (коллекция Д.С. Штейнберга)						
97	Д-75	—	0	К	ЦНИИСО	0,740
V. СЕРПЕНТИНИЗИРОВАННЫЕ УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ВУЛКАНИТЫ						
Пикритовые порфиры, Средний Урал (р. Косья) (коллекция Н.П. Старкова)						
98	6	—	—	К, О	ИХ, ИГГ	0,063
				К	ЦНИИСО	
Южный Тянь-Шань, хр. Нурали						
99	25-68	—	—	К, О	ИХ, ИГГ	0,049
Меймечиты, Гулинский массив (север Сибирской платформы) Междуречье Меймеча и Котуя (коллекция Ю.Р. Васильева)						
100	115-А	—	—	К, О	ИХ	0,094
101	214					
Кимберлиты, Якутия, трубки Удачная (102) и Удачная-восточная (103-105) (коллекции СГИ им. В.В. Вахрушева и С.И. Костровицкого)						
102	37	—	—	К, О	ИХ, ИГГ	2,51
103	76-951	—	—	К	ЦНИИСО	—
104	75-113	—	—	К	ЦНИИСО	—
105	77-684	—	—	К	ЦНИИСО	—

8	9	10	11	12	13	14
IV. ПРОДУКТЫ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ СТРАТИФОРМНЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ						
А. Урал						
Сарановский массив (коллекция О.К. Иванова)						
1,21	0,32	0,15				
0,05	0,01	0,13				
Сл.	—	0,17				
Сл.	—	0,21				
Не обн.	—	0,23				
			0,228	0,002		
Вторая антигоритовая яма						
0,37	0,10	0,125				
Б. Северное Прибайкалье						
Иоко-Довыренский массив (коллекция Д.С. Штейнберга)						
		0,071				0,027
V. СЕРПЕНТИНИЗИРОВАННЫЕ УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ВУЛКАНИТЫ						
Пикритовые порфиры, Средний Урал (р. Косья) (коллекция Н.П. Старкова)						
0,046	0,012	0,051				0,01
Южный Тянь-Шань, хр. Нурали						
0,019	0,005	0,044				
Меймечиты, Гулинский массив (север Сибирской платформы) Междуречье Меймеча и Котуя (коллекция Ю.Р. Васильева)						
Кимберлиты, Якутия, трубки Удачная (102) и Удачная-восточная (103-105) (коллекции СГИ им. В.В. Вахрушева и С.И. Костровицкого)						
8,92	2,48	0,03				
—	—	—				
—	—	—				0,12
						0,11

\* К — кулонометрический; В — весовой; О — объемный.

\*\* Определено по разности:  $C_{1300} - C_{Ca_2} - C_{Fe_3C}$ .

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Обоснование, задачи и содержание исследований .....	3
Фактическая основа исследований .....	9
<b>МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА .....</b>	<b>15</b>
Кулонометрический метод .....	16
Общий углерод .....	17
Карбонатный углерод .....	18
Карбидный углерод .....	18
Свободный углерод .....	21
Весовой метод .....	24
Общий углерод .....	24
Объемный метод .....	24
Карбонатная форма .....	24
Термомагнитный метод .....	27
Методика проведения термомагнитного анализа .....	29
Люминесцентно-битумологический метод .....	31
Хроматографический метод .....	32
Подготовка проб к проведению анализов .....	32
<b>ПОВЕДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА В УЛЬТРАБАЗИТАХ И БАЗИТАХ .....</b>	<b>34</b>
Общий углерод .....	34
Карбонатный углерод .....	39
Карбиды .....	45
Карбид железа — когени́т (цементит) .....	45
Состав и свойства .....	45
Когени́т в метеоритах .....	47
Когени́т в лунных породах .....	47
Когени́т в интрузивных ультрабазитах .....	48
Мантийные ультрабазиты (реститы) .....	48
Стратиформные ультрабазиты .....	60
Когени́т в ультраосновных вулканитах (меймечитах, пикритах, кимберлитах) .....	60
Когени́т в базитах (базальтах и габбро) .....	61
Карбид кремния (муассанит) .....	62
Свободный углерод .....	63
Графит .....	63
Алмаз в ультрабазитах .....	71
Битумы в ультрабазитах .....	77
Углерод газовых включений .....	86
Баланс углерода в серпентинизированных ультрабазитах .....	82
Поведение углерода как функция и индикатор условий серпентинизации .....	84
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>88</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>91</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>98</b>

Дмитрий Сергеевич Штейнберг  
Маргарита Васильевна Лагутина

УГЛЕРОД  
В УЛЬТРАБАЗИТАХ  
И БАЗИТАХ

*Утверждено к печати Ученым советом  
Института геологии и геохимии  
им. А.Н. Заварицкого УНЦ АН СССР*

Редактор

С.М. Александров

Редактор издательства

Д.Д. Багдатлишвили

Художник

Д.А. Шапов

Художественный редактор

М.В. Версоцкая

Технический редактор

Г.И. Астахова

Корректор

О.А. Пахомова

ИБ № 21480

Подписано к печати 12.12.83. Т-22058

Формат 60х90 1/16.

Бумага для глубокой печати

Печать офсетная. Усл.печ.л. 7,0

Усл.кр.-отт. 7,3. Уч.-изд.л. 8,3

Тираж 600 экз. Тип. зак. 929

Цена 1р.30к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7  
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

## В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

готовится к печати:

### **Иванов И.П. Фациальный анализ околорудных изменений**

Монография посвящена термодинамическому и экспериментальному исследованию минеральных равновесий в модельных и гидротермальных системах. Изучены фазовые диаграммы растворимости этих систем с применением ЭВМ.

Рассмотрена проблема количественного исследования локальных равновесий в зонах метасоматических колонок кислотного выщелачивания пород алюмосиликатного состава.

### **Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов**

В монографии обобщены результаты экспериментальных исследований вязкости магматических расплавов в широком диапазоне термодинамических параметров. Рассмотрены вопросы структуры и термодинамики расплавов, приведены оригинальные данные по другим физико-химическим свойствам магматических расплавов, осуществлен анализ взаимосвязи с характерными особенностями процессов зарождения, эволюции и становления магм.

*Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов "Книга-почтой" "Академкнига":*

480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13; 320093 Днепропетровск, проспект Ю. Гагарина, 24; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 252030 Киев, ул. Пирогова, 4; 277012 Кисинев, проспект Ленина, 148; 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7; 220012 Минск, Ленинский проспект, 72; 117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12; 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6; 450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87.

1р. 30 к.

4316