

УДК 550.42 : 553.81

ЗОНАЛЬНОСТЬ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА ГРАФИТА  
В РАССЛОЕННОМ МАГМАТИЧЕСКОМ ПЛУТОНЕ

ГАЛИМОВ Э. М., СЛОДКЕВИЧ В. В.

Исследован изотопный состав графита в породах расслоенного базит-ультрабазитового комплекса Бени-Бушера. Наблюдается два тренда. Генеральный тренд состоит в обогащении графита легким изотопом углерода от периферических ультраосновных членов расслоенной серии ( $\delta^{13}\text{C} = -14 \div -15\%$ ) к структурному центру плутона, представленному породами основного состава ( $\delta^{13}\text{C} = -21 \div -22\%$ ). На этом фоне проявляется тенденция к обогащению графита тяжелым изотопом от начального к заключительному этапу кристаллизации расплава в пределах каждого горизонта. Закономерное изменение изотопного состава углерода графита по профилю расслоенного плутона, а также корреляция величины  $\delta^{13}\text{C}$  с геохимическими характеристиками как графита, так и вмещающих пород, доказывает, что наблюдаемые вариации  $\delta^{13}\text{C}$  графита вызваны фракционированием изотопов, а не изотопной гетерогенностью его источников. Предполагается, что фракционирование изотопов обусловлено изотопным эффектом между восстановленной и оксидной формами углерода флюида. Разделение этих форм углерода в процессе кристаллизации плутона приведет к накоплению легкого изотопа в остаточном углероде флюида и соответственно в поздних генерациях графита. Сам же процесс кристаллизации графита из восстановленного флюида сопровождается некоторым обогащением кристаллизующейся фазы тяжелым изотопом, что объясняет вторую из упомянутых тенденций.

Как известно, некоторые алмазы содержат минеральные включения, которые принадлежат двум ассоциациям — мафитовой (эклогитовой) или ультраосновной (перидотитовой). При исследовании изотопного состава углерода алмазов выявилась закономерность: все алмазы, имевшие изотопный состав, выходящий за пределы диапазона типичных для алмазов значений  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-3$  до  $-9\%$ , относились к эклогитовому типу [1, 2]. Иначе говоря, появление изотопных смещений (в большинстве случаев — обогащение углерода легким изотопом) связано так или иначе с условиями кристаллизации минералов мафитовой ассоциации. Было предложено несколько объяснений, в том числе то, что источником углерода алмазов с необычным изотопным составом являются эклогитизированные блоки земной коры, погружившиеся в мантию [3], либо это результат вовлечения в алмазообразование корового углерода в верхних этажах литосферы [4], т. е. гетерогенность изотопного состава эндогенного углерода связывалась с гетерогенностью источников. Альтернативой этому является возможность фракционирования изотопов углерода в процессе магматической дифференциации, т. е. проявление изотопной дифференциации в ходе эволюции углерода из одного источника.

Один из путей исследования этой возможности состоит в изучении распределения изотопов углерода в углеродистом веществе расслоенных магматических плутонов.

Графит встречается по всему разрезу расслоенного мафит-ультрамафитового комплекса Бени-Бушера (Марокко). Уникальной его особенностью, привлекающей к нему в последнее время особое внимание, является существование горизонта графитоносных гранатовых клинопироксенов, в котором распространен графит октаэдрического габитуса [5]. Высказано предположение, подкрепленное рядом доказательств, об апоалмазной природе этого графита [6].

Общая мощность плутона составляет  $\sim 10$  км. Доступна наблюдению верхняя часть разреза, приблизительно трехкилометровой мощности. Она содержит расслоенную серию (дунитовая, гарцбургитовая, лерцолитовая зоны), образованную в процессе фракционной кристалли-

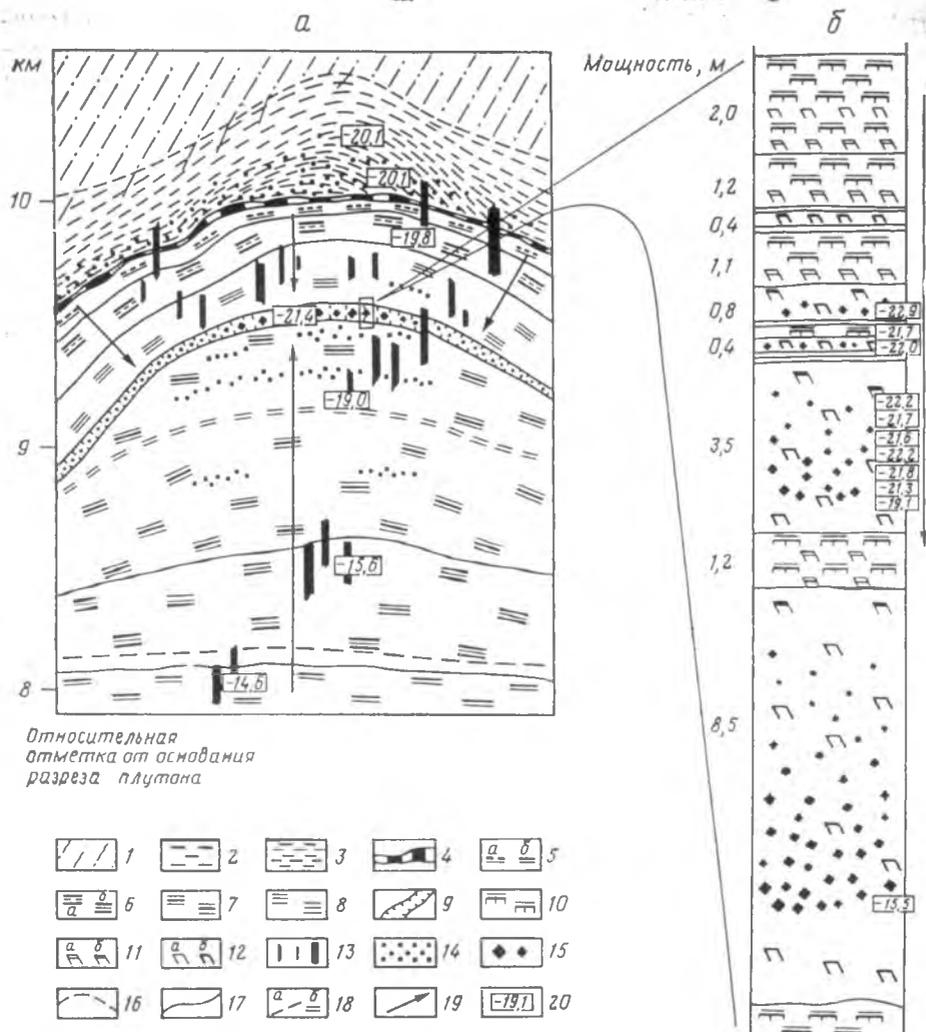


Рис. 1. Принципиальная схема строения плутона Бени-Бушера (а) и горизонта переслаивания перидотитов, пироксенитов и графитоносных гранатовых клинопироксенитов (б)

1—3 — вмещающие породы нижнепалеозойского (?) возраста: 1 — филлиты, слюдяные сланцы, песчаники; 2 — гнейсы и кристаллические сланцы; 3 — кинциты экзоконтактной зоны; 4—9 — структурно-петрографические единицы плутона (а — краевой группы, б — расслоенной серии): 4 — мелкозернистые меланогаббро закаленной фации, 5 — дунитовая зона, 6 — гарцбургитовая зона, 7 — лерцолитовая зона, 8 — пироксенитовая зона, 9 — горизонт гранатовых клинопироксенитов (структурный центр); 10—12 — породы: 10 — лерцолиты, 11 — вебстериты (а) и гранатовые вебстериты (б), 12 — диопсидовые клинопироксениты (а) и гранатовые авгитовые клинопироксениты (б); 13—15 — графитовые рудопроявления; 13 — жильные, 14 — вкрапленные, 15 — породообразующие (реликтовые апоалмазные); 16 — граница метаморфического ореола; 17 — границы структурно-петрографических единиц; 18 — «гранатовые линии»: появление граната в мафитовых слоях (а), всеобщее развитие граната (б); 19 — последовательность кристаллизации кумулатов; 20 — изотопный состав углерода графитов, ‰, PDB

зацией внутренней части магматической камеры плутона, и краевую серию (дунитовая, гарцбургитовая, пироксенитовая зоны) со структурой, конформной стенкам камеры. Формирование плутона завершается в верхней части магматической камеры кристаллизацией высокобарических кумулатов, образующих его структурный центр (рис. 1, а).

К структурному центру возрастает преобладание мафитовых кумулатов над ультрамафитовыми. Отдельные разновидности последних (ду-

ниты) исчезают, а петрографический спектр первых расширяется (клинопироксениты, гранатиты). Увеличивается количество переходных разновидностей (верлиты, плагиоклазовые перидотиты, оливковые ортопироксениты, вебстериты, оливковые и плагиоклазовые клинопироксениты), а в плагиоклазсодержащих породах появляется гранат. Гранат входит в перидотиты. Вместо плагиоклазовых клинопироксенитов, габбро-норитов, габбро и анортозитов возникают их петрохимические эквиваленты — гранатовые вебстериты, гранатовые клинопироксениты и гранатиты.

Кристаллизующиеся вверх от днища магматической камеры и вниз от ее кровли кумулаты оттесняют перед собой волну отделяющихся летучих компонентов. Место встречи двух флюидных фронтов фиксируется в той части разреза, где появляется максимальное количество графит-пегматитовых жил и насыщенные кристаллическим углеродом гранатовые клинопироксениты и гранатиты.

Распределение разных форм кристаллического углерода, их концентрация, морфология и геохимия определяются вертикальной последовательностью структурно-петрографических единиц плутона, фиксирующих основные стадии его становления (рис. 1). Захваченный кумулатами в интерстициях углерод при последующей их консолидации кристаллизуется в виде аксессуарного графита, но большей частью сбрасывается в графитовые пегматиты, развитые в верхних частях каждой зоны расслоенной серии. Концентрация аксессуарного графита, количество и размеры графитовых пегматитов направленно возрастают, увеличивается содержание в них графита и видоизменяются структурные и текстурные особенности руд.

Графитовые пегматиты представляют своеобразные жилы «альпийского типа», наследующие геохимическую специализацию вмещающих пород, что выражается в закономерном видоизменении кристаллического углерода рудной ассоциации на разных уровнях разреза плутона. Так, в графитовых пегматитах из кумулатов расслоенной серии при сокращении количества минералов никеля происходит их смена с арсенидов на сульфиды, а вместо хромшпинелида появляется магнетит. В кумулатах верхней краевой группы рудные минералы графитовых жил представлены сульфидами железа и титаномагнетитом. С переходом от ультрамафитовых кумулатов к мафитовым характер сульфидной минерализации меняется с существенно пирротин-пентландитовой на пирротин-халькопиритовую. Пирит, несмотря на резкие количественные вариации, начиная со средних горизонтов разреза расслоенной серии остается сквозным минералом. На завершающем этапе становления плутона углерод кристаллизовался в ассоциации с сульфидами железа и окислами титана. Графитовые октаэдры (предположительно, графитовые параморфозы по алмазу) находятся в гранат-авгитовых клинопироксенитах, которые вместе с лерцолитами, бронзитами, вебстеритами, диопсидовыми клинопироксенитами образуют горизонт переслаивания мощностью 14—16 м и протяженностью до 7 км (рис. 1, б). К кровле горизонта количество и мощность ультрамафитовых слоев сокращается, а объем разделяющих их пироксенитов возрастает. Ультрамафиты иногда содержат гранат, кристаллический углерод представлен здесь редкими чешуйками графита.

Из пяти слоев гранатовых клинопироксенитов первый, самый тонкий, параморфоз не содержит. Увеличение мощности остальных слоев сопровождается повышением концентраций графитовых октаэдров (от единичных знаков до 15—16 об.%) и их размеров (от 0,2 до 8 мм). Первые октаэдры появляются в 15—20 см от подошвы каждого слоя и достигают совместно с гранатом максимальных содержаний в последней трети их разреза.

Изотопный состав графита изучен в образцах, отобранных из разных зон плутона (рис. 1) и более подробно из горизонта гранатовых пироксенитов (табл. 1), а также в зоне роста октаэдрического кристалла (табл. 2). Измерение изотопного состава углерода производили на

Таблица 1

Изотопный состав графита из горизонта гранатовых клинопироксенитов

Порода	Описание исследованного графита	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰
Гранатовый клинопироксенит	Мелкие пластинки	-22,88
Лерцолит	Пластинки неправильной формы	-21,66
Гранатовый клинопироксенит	Сростки пластинок неправильной формы	-22,24
Гранатовый пироксенит	Мелкие бесформенные частицы	-22,05
То же	То же из зоны появления октаэдров	-21,69
»	То же	-22,17
»	Мелкие пластинки из зоны появления октаэдров	-21,78
»	Бесформенные частицы из зоны максимальной распространенности октаэдров	-20,90
»	Октаэдр	-22,0
»	Мелкие пластинки из зоны максимальной распространенности октаэдров	-21,27
»	Мелкие бесформенные пластинки из зоны максимальной распространенности октаэдров	-19,10
»	Мелкие пылевидные частицы из зоны максимальной распространенности октаэдров	-15,48

Таблица 2

Изотопный состав графитов октаэдрического габитуса и других сопутствующих форм графита из зоны максимальной распространенности октаэдров в горизонте гранатовых клинопироксенитов

Описание графита	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰
Октаэдр размером 5 мм	-22,0
Оболочка октаэдра	-22,6
Мелкие бесформенные частицы графита из породы, вмещающий октаэдр в непосредственной близости от кристалла (~0,5 см)	-21,8
То же на некотором удалении от кристалла	-21,9
Мелкие октаэдры	-22,2
Оболочки мелких октаэдров	-21,8

масс-спектрометре Varian-MAT-230 по обычной процедуре [7] с погрешностью менее  $\pm 0,1\%$ . Величины  $\delta^{13}\text{C}$  отнесены к стандарту PDB.

Анализ изотопных данных в совокупности с другими геохимическими и петрографическими характеристиками показывает, что существуют два тренда. Первый состоит в обогащении легким изотопом углерода графита по мере уменьшения основности пород, второй — в обогащении углерода тяжелым изотопом от начального к заключительному этапу кристаллизации расплава. Эти два тренда направлены противоположно и обуславливают в целом неоднозначную связь изотопного состава углерода с геохимическими характеристиками пород. В самом деле, если генеральный тренд состоит в нарастании обогащенности графита легким изотопом от ультраосновных членов расслоенной серии ( $\delta^{13}\text{C} = -14 \div -15\%$ ) к структурному центру плутона, представленному мафитовыми породами ( $\delta^{13}\text{C} = -21 \div -22\%$ ), наименее магнезиальными, наиболее кальциевыми, титанистыми и железистыми (табл. 1), то в пределах каждого горизонта, поскольку последовательность кристаллизации осуществляется также от более основных к менее основным членам, относительное обеднение легким изотопом графита поздней гене-



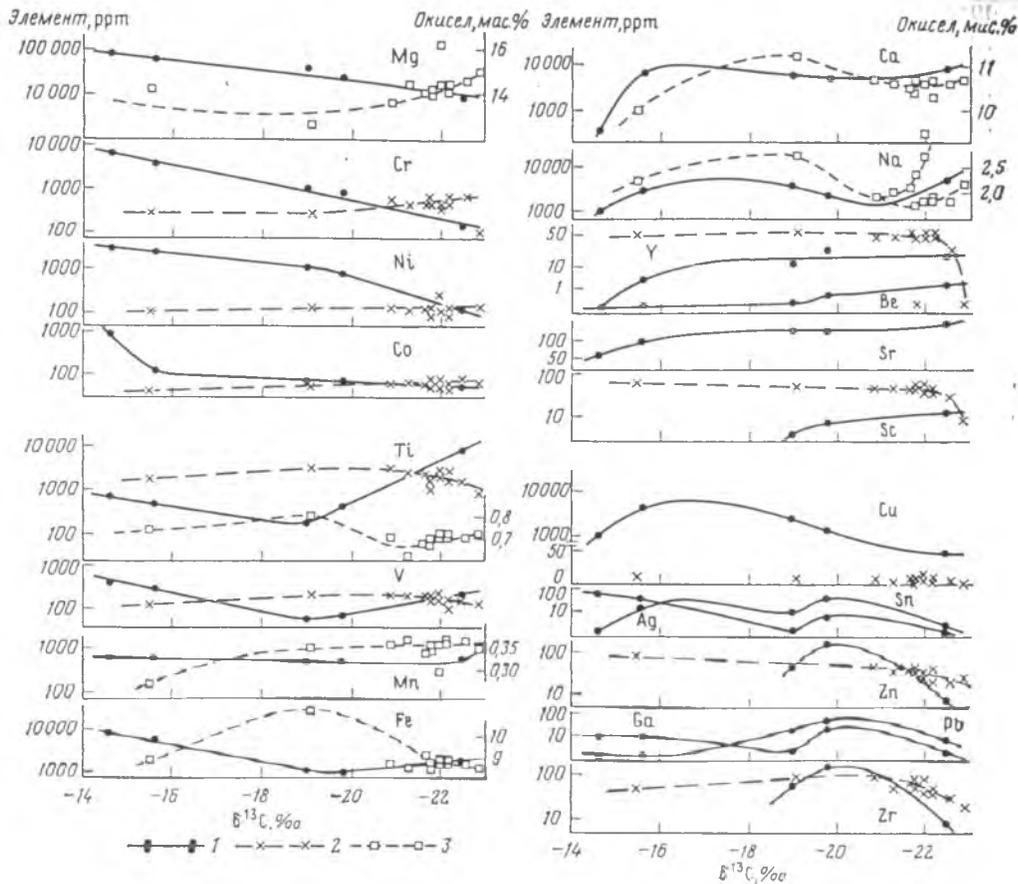


Рис. 3. Сопоставление изотопного состава графита с содержанием элементов-примесей в нем и составом гранатовых клинопироксенитов графитоносного горизонта Бени-Бушера 1—2— содержания элементов, ppm: 1— в жильных и октаэдрических графитах, 2— в графитоносных гранатовых клинопироксенитах; 3— содержания породообразующих окислов, (мас.%) в графитоносных гранатовых клинопироксенитах

рации идет параллельно с уменьшением содержания в гранатовых клинопироксенитах  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  и с возрастанием содержаний  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  (рис. 2, а).

Аналогичным образом изменяется содержание элементов-примесей в графитах (рис. 2 и 3). Прежде всего нужно отметить, что общее содержание примесей уменьшается к графитам поздних генераций. Графит из горизонта гранатовых клинопироксенитов значительно чище жильных графитов из средних горизонтов расслоенной серии. Состав элементов-примесей в графите отражает геохимическое поведение соответствующих элементов в процессе фракционной кристаллизации.  $Mg$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Co$  входят в состав ранних минералов кумулятов. Поэтому концентрация их в более поздних фазах и в остаточных расплавах последовательно сокращается. Соответственно уменьшается их содержание и в графитах всех генераций.  $Ti$ ,  $V$ ,  $Mn$ ,  $Fe$  накапливаются преимущественно в кумулятивных минералах со средних стадий формирования плутона. Количество их в остаточных расплавах снижается, но с приближением к области структурного центра вследствие значительных концентраций из-за позднего их вовлечения в кристаллизационные процессы они насыщают как кумулятивные, так и интеркумулятивные фазы, в том числе жильный графит и графитовые октаэдры. Следующие элементы обнаруживают тенденцию к направленному накоплению в остаточных расплавах:  $Ca$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Be$ ,  $Sr$ ,  $Sc$ ,  $Y$ ,  $Yb$ . Они входят в кристаллизующиеся из них кумулятивные и интеркумулятивные фазы. Распределение  $Na$  и  $Ca$  между кристаллами и остаточными расплавами несколько нару-

шает общую закономерность. На поздних и заключительной стадиях дифференциации они входят в широко развитые клинопироксениты и гранаты, что вызывает снижение их содержаний в интеркумулятивных фазах и в жильных графитах. Поскольку последняя генерация кристаллического углерода является кумулятивной, то и она обогащается этими элементами. Наконец, низкое их содержание в графитах показывает, что элементы, входящие преимущественно в рудные фазы (Cu, Ag, Sn), захватываются медно-сульфидными, а Zn и отчасти Ga и Pb — выделяющимися позже железосульфидными минералами. Cr связывается в арсенидах никеля и поэтому встречается в графитах только из средних горизонтов расслоенной серни. Ga, Zr, Pb имеют двойственный характер распределения. Они захватываются клинопироксеном и гранатом, но также легко входят в рудные минералы, прежде всего в магнетит (как

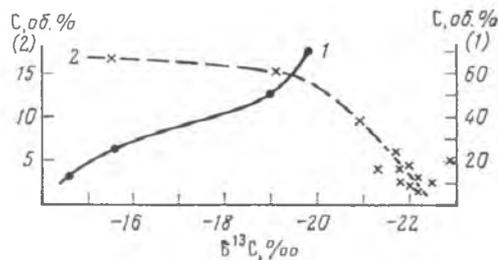


Рис. 4. Зависимость изотопного состава кристаллического углерода от его содержания (об. %) по разрезу плутона Бени-Бушера (1) и по разрезу горизонта графитоносных гранатовых клинопироксенитов (2)

V и Zn). Это обуславливает понижение их содержаний в графитах поздних генераций.

Выявленные зависимости позволяют высказать некоторые соображения о причинах наблюдаемой зональности изотопного состава углерода графита в изученном плутоне.

Относительная обедненность легким изотопом углерода графита самой поздней генерации, наблюдаемая в горизонте гранатовых клинопироксенитов, т. е. в условиях, когда последовательная кристаллизация совершается в замкнутом объеме, свидетельствует о том, что кристаллизация графита сопровождается фракционированием изотопов.

Изотопное фракционирование, по-видимому, не связано с процессами диффузии или истощения углерода в среде кристаллизации. Об этом свидетельствует однородность изотопного состава углерода графитового октаэдра, его оболочки, а также углерода графита, взятого в ближайшей окрестности кристалла, как это видно из данных, приведенных в табл. 2. Наблюдаемое фракционирование, вероятнее всего, связано с изотопным эффектом, имеющим место в процессе кристаллизации углерода из флюидной фазы. Возможно, этот эффект имеет кинетическую природу, например по механизму, описанному в [8].

Как бы то ни было, важно отметить, что процесс собственно кристаллизации графита либо не сопровождается изотопным эффектом, либо приводит к обогащению кристаллизующегося углерода легким изотопом, а остаточного углерода тяжелым. Следовательно, наблюдаемый генеральный тренд в сторону обогащения графита легким изотопом в процессе фракционной кристаллизации плутона в принципе не может быть вызван изотопными эффектами кристаллизации графита и имеет какую-то иную природу, связанную с эволюцией состава флюида.

Проще всего представить это процесс как результат разделения восстановленной и окисленной форм углерода. Изотопный эффект в состоянии равновесия изотопного обмена между углеродом  $CH_4$  и  $CO_2$  составляет 8—12‰ [9] в интервале температур 600—900° C, которые были, вероятно, характерны для кристаллизации плутона [10]. Если предположить, что  $CH_4$  имеет большее сродство к флюиду, чем карбонатный углерод (что кажется правдоподобным), то по мере развития процесса кристаллизации флюид будет отдавать углерод в кристаллизующуюся породу преимущественно в карбонатной форме и как следствие этого обогащаться легким изотопом. При эволюции силикатного расплава от

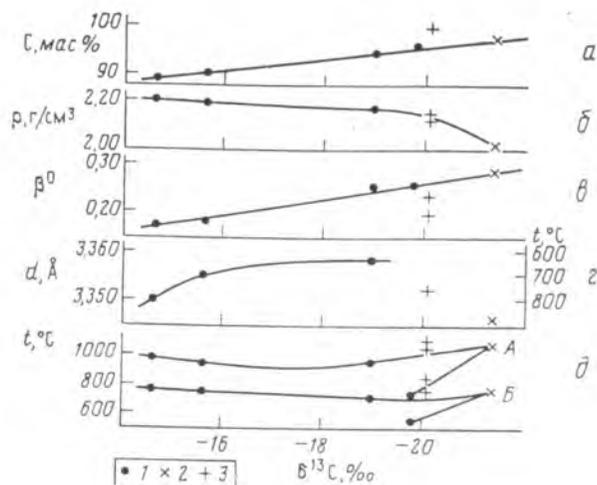


Рис. 5. Зависимость изотопного состава кристаллического углерода от различных параметров

1 — графитовые пегматиты, 2 — графитоносные гранатые клинопироксениты, 3 — кинциты экзоконтактового ореола плутона. Зависимость  $\delta^{13}\text{C}$  от: а — геохимической чистоты; б — плотности; в — размера кристаллов вдоль оси *c* (угловая полуширина пика 002); г — структурной упорядоченности — межплоскостного расстояния (температурная шкала нанесена по графитовому геотермометру [14]); д — температуры начала (А) и максимума (Б) экзотермических эффектов

ультраосновного к основному составу высвобождается катион, необходимый для включения оксида углерода в породу в карбонатной форме. Отсюда понятен наблюдаемый парагенезис изотопно-легкого графита с мафитовой ассоциацией минералов.

Следует отметить, что содержание  $\text{CO}_2$  (карбонатность) в ультрамафитовых кумулатах плутона Бени-Бушерюа составляет 0,23—0,44 мас.%. Оно становится еще выше (до 0,76 мас.%) в мафитовых кумулатах из верхней части разреза расслоенной серии. Поэтому, несмотря на обильное присутствие жильного и акцессорного графита в породах плутона, нарастающая обогащенность графита легким изотопом вполне могла быть обеспечена удалением в кристаллизующиеся породы соответствующего количества изотопно-тяжелого карбоната. К сожалению, в данной работе не был исследован изотопный состав углерода карбонатов. Однако известно, что в большинстве случаев карбонатный углерод основных и ультраосновных пород характеризуется величина  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-2$  до  $-12$ ‰ [11]. Удаление углерода с таким изотопным составом должно приводить к обогащению легким изотопом остаточного углерода флюида.

Изменение изотопного состава углерода графита от нижней части исследованного разреза до верхних горизонтов расслоенной серии составляет 7‰. Учитывая, что не менее  $\frac{2}{3}$  разреза плутона не вскрыто [12], можно предполагать, что исходный нефракционированный углерод характеризовался величинами  $\delta^{13}\text{C}$ , близкими к таковым для первичного подвижного углерода мантии, т. е. в диапазоне от  $-3$  до  $-8$ ‰ [7].

#### ВЫВОДЫ

1. Закономерное изменение изотопного состава углерода графита по профилю расслоенного плутона, а также корреляция величины  $\delta^{13}\text{C}$  с геохимическими характеристиками как графита, так и вмещающих пород доказывает, что наблюдаемые вариации изотопного состава кристаллического углерода вызваны фракционированием изотопов, а не изотопной гетерогенностью его источников.

2. Последовательное обогащение углерода графита легким изотопом идет параллельно с эволюцией магматического расплава от ультрамафических к мафическим составам. Это дает основание считать, что изотопный тренд, установленный по разрезу плутона Бени-Бушера, имеет

ту же природу, что и закономерные вариации в изотопном составе алмазов, выражающиеся в обогащении их легким изотопом углерода.

3. Анализ показывает, что фракционирование изотопов связано с эволюцией флюида. Наблюдения согласуются с предложенным [13] механизмом фракционирования посредством изотопного обмена между восстановленной и оксидной формой углерода с преимущественным входением последней в состав кристаллизующихся пород.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соболев Н. В., Галимов Э. М., Ивановская И. Н., Ефимова Э. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 5. С. 1217.
2. Галимов Э. М. // Геохимия. 1984. № 8. С. 1091.
3. Соболев В. С., Соболев Н. В. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 3. С. 683.
4. Галимов Э. М. // Тез. докладов I Всесоюзн. Совещания по геохимии углерода. М.: ГЕОХИ, 1981. С. 26.
5. Слодкевич В. В. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 697.
6. Слодкевич В. В. // Зап. Всес. минер. общества. 1982. Ч. III. Вып. 1. С. 13—33.
7. Галимов Э. М. // Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
8. Галимов Э. М., Прохоров В. С., Федосеев Д. В., Варнин В. П. // Геохимия. 1973. № 3. С. 416.
9. Bottinga Y. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1969. V. 33. P. 49.
10. Loomis T. Y. // Geol. Soc. Amer. Bull. 1972. V. 83. № 8. P. 2449.
11. Хефс И. // Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 198 с.
12. Mikhailov N. P. // Mines Geol. 1975. № 38. P. 31.
13. Галимов Э. М. // Геохимия. 1988. № 2. С. 258.
14. Шенгелиа Д. М., Ахведиани Р. А., Кецковели Д. Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 6. С. 1407.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва

Поступила в редакцию 15.IV.1987

#### ZONALITY OF CARBON ISOTOPE COMPOSITION OF GRAPHITE IN THE LAYERED MAGMATIC PLUTON

GALIMOV E. M., SLODKEVICH V. V.

Isotopic composition of graphite in the rocks of the layered mafic-ultramafic complex Beni-Bushera has been studied. Two trends are observed. The general trend consists in enrichment of graphite in light isotope of carbon from the peripheric ultramafic members of the layered series ( $\delta^{13}\text{C} = -14$  to  $-15\text{‰}$ ) to the structural center of the pluton, represented by mafic rocks ( $\delta^{13}\text{C} = -21$  to  $-22\text{‰}$ ). On this background a trend of enrichment of graphite in heavy isotope from early to terminal stages of crystallization of magma within the every horizon occurs. Regular changing of carbon isotope composition of graphite along the layered pluton profile as well as correlation of  $\delta^{13}\text{C}$  value with geochemical characteristics both of graphite and country rocks prove that the observed variations of  $\delta^{13}\text{C}$  of graphite are due to isotope fractionation but not to isotopic heterogeneity of its sources. The isotope fractionation is supposed to be determined by isotopic effect between the reduced and oxide forms of carbon of the fluid. Separation of these carbon forms in the process of pluton crystallization leads to accumulation of light isotope in residual carbon of the fluid and correspondingly in the late generations of graphite. The process of graphite crystallization itself from the reduced fluid is accompanied by some enrichment of the crystallizing phase in heavy isotope that explains the second of the trends mentioned.