

Э.М. ГАЛИМОВ,
Л.В. СОЛОВЬЕВА, А.В. БЕЛОМЕСТНЫХ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РАЗНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА В ЭКЛОГИТЕ ИЗ КИМБЕРЛИТА ТРУБКИ "МИР"

(Представлено академиком Л.В. Таусоном 22 VII 1987)

Изучение изотопии углерода в эклогитах из кимберлитов представляет интерес как для выявления природы самого эклогитового вещества, так и для рассмотрения процессов фракционирования углерода в глубинных условиях. Нами детально исследован изотопный состав разных форм углерода в ксенолите графитового эклогита из кимберлитов трубки "Мир".

Эклогит содержит около 45% оранжевого граната (3–5 мм), приблизительно 55% тускло-зеленого клинопироксена (3–8 мм) и 1–3% рассеянных пластинок графита размером 0,5–3 мм, редко 5–8 мм. Клинопироксен существенно изменен, что проявляется в развитии особенно в краевых частях зерен белесых продуктов разрушения. Из вторичных минералов, развитых в межзерновых промежутках, установлен тонкозернистый карбонат и серпентин.

По химическому составу минералов (табл. 1) исследованный образец относится к группе магнезиально-железистых эклогитов. В трубке "Мир" именно этот тип эклогитов чаще всего оказывается алмазоносным [1]. Состав граната и клинопироксена в изученном эклогите близки составу граната и клинопироксена, находящихся в сростках с алмазами и присутствующих в виде включений эклогитового парагенезиса в алмазах из трубки "Мир" [2–4]. Особенностью состава минералов этого парагенезиса является относительно высокое содержание FeO, CaO, Al₂O₃ в гранатах, высокое содержание Na₂O, Al₂O₃, FeO в клинопироксене и заметная примесь Na₂O в гранате и K₂O в клинопироксене. Клинопироксен из исследованного эклогита содержит 0,07% K₂O, что дает основание в соответствии с [2] отнести исследованный эклогит к высокобарной разновидности.

Температура равновесия в системе гранат–клинопироксен по геотермометру [5] составляет $T = 975^{\circ}\text{C}$, если принять давление $P = 40$ кбар, или 943°C при 30 кбар и отвечает нижней части диапазона температур для алмазоносных эклогитов трубки "Мир" (950 – 1300°C [3, 6]).

В образце изучены следующие формы углерода. Графит отобран визуально. Посредством обработки кислотой выделен в виде CO₂ карбонатный углерод; содержание его составило 0,27 мас.%. Далее, силикатная часть породы удалена путем сплавления при 500°C с NaOH в никелевом тигле в течение 1 ч и последующей обработки холодной и горячей HCl. Остаток отмывали и отфильтровывали. В резуль-

Т а б л и ц а 1

Состав минералов графитового эклогита, мас.%

Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ
Клино-пироксен	56,10	0,28	7,33	0,07	4,83	0,03	10,63	16,12	4,56	0,07	100,02
Гранат	39,17	0,28	21,80	0,07	19,46	0,35	9,49	9,68			100,30

тате получен концентрат аморфного углерода, образующего в породе тонкодисперсную фазу. Содержание этой формы углерода в породе составило 0,005%.

Углерод графита и аморфный углерод при подготовке к масс-спектрометрическому анализу переводились в CO_2 окислением в циркуляционной вакуумной системе в присутствии CuO , нагретой до 800°C , в атмосфере кислорода. Анализ изотопного состава производился на масс-спектрометре "Varian MAT-230". Инструментальная погрешность составляет $\pm 0,05\%$, воспроизводимость результатов анализа, включая процедуру обработки по вышеуказанной методике находится в пределах $\pm 0,3\text{‰}$.

Приводим полученные результаты изотопного состава разных форм углерода из графитового эклогита ("трубка Мир").

Графит из мелких пластинчатых кристаллов в разных участках образца ($\delta^{13}\text{C}$, ‰):

–4,53; –4,47; –4,54; –4,76; –4,92; среднее $-4,52 \pm 0,16$.

Пластинка графита размером 4,5 мм, исследованы пробы из разных частей пластинки ($\delta^{13}\text{C}$, ‰):

–4,50; –4,77; –4,10; –4,32; –4,81; –4,28; –4,61; среднее $-4,48 \pm 0,26$.

Концентрат аморфного углерода, выделенного при растворении силикатной части породы ($C = 0,005 \text{ мас.}\%$): $\delta^{13}\text{C} = -25,19\text{‰}$.

Карбонатный углерод ($C = 0,27 \text{ мас.}\%$): $\delta^{13}\text{C} = -9,93\text{‰}$.

Пробы графита, взятые из разных частей образца, дали близкие значения $\delta^{13}\text{C}$, в среднем $-4,52\text{‰}$. Подобный изотопный состав характерен для глубинного нефракционированного углерода мантии, изотопную характеристику которого представляют алмазы с ультраосновной ассоциацией минеральных включений [7].

Одна из пластинок размером 4 мм была исследована детально. Анализ 9 проб из разных ее частей показал, что величины $\delta^{13}\text{C}$ колеблются от $-4,81$ до $-4,10\text{‰}$. Установленный разброс выходит за пределы возможных погрешностей измерения. Известно, что кристаллизация углерода из расплава не сопровождается заметным изотопным эффектом. Наблюдаемые колебания $\delta^{13}\text{C}$ указывают на то, что кристаллизация графита совершалась скорее всего из флюида. В этом процессе изотопный эффект возможен, а вариации его величины зависят от изменения условий в среде кристаллизации [8].

Углерод карбоната дал значение $\delta^{13}\text{C} = -9,53\text{‰}$. Графит при всех температурах характеризуется величиной термодинамического изотопного фактора, более низкой, чем у карбоната. Поэтому в равновесии графит должен быть изотопно легче карбоната. При температуре $940\text{--}970^\circ\text{C}$, оцененной для гранат-клинопироксенового равновесия в исследованном эклогите, $\alpha_{\text{CO}_2 - \text{C}_{\text{ГР}}}$ составляет 1,0055 [9], а наблюдаемое разделение изотопов отвечает величине 0,995. Таким образом, карбонат в исследованном образце не равновесен с графитом. В то же время он может быть эндогенным, так как присущая ему величина $\delta^{13}\text{C}$ попадает в диапазон значений, характерный для карбонатов кимберлитов и карбонатитов.

Углерод, присутствующий в исследованном образце в рассеянной форме – изотопно легкий. Объяснить столь значительное обогащение этой формы углерода легким изотопом не просто. Равновесные изотопные эффекты между соединениями углерода с максимально различающимся $\beta^{13}\text{C}$ -факторами* не превышают $3\text{--}5\text{‰}$ при $T > 1000^\circ\text{C}$. Аналогично обогащение легким изотопом рассеянного углерода, наблюдаемое в срединно-океанических базальтах, М. Джавой и др. [10] пытались

* Коэффициент фракционирования изотопов α между соединениями А и В определяется отношением их β -факторов ($\alpha = \beta_A/\beta_B$).

объяснить, привлекая механизм рэлеевского истощения. Предполагалось, что в процессе дегазации базальта образуется и удаляется CO_2 , обогащенная изотопом ^{13}C (приблизительно на 4‰). При удалении более 99% исходного углерода остаточный восстановленный углерод должен обогатиться легким изотопом до значений $\delta^{13}\text{C}$, наблюдаемых в базальтах. Такой процесс предполагает присутствие в родоначальном мантийном расплаве углерода в очень высокой концентрации — в среднем превышающей 1%. В то же время ксенолиты мантийных пород, как правило, бедны углеродом ($\text{C} \sim 0,01\%$). Среднее содержание углерода в земной коре составляет лишь 0,5%, хотя последняя образовалась путем выплавления и дегазации многократно превосходящего объема пород мантии. Поэтому модель Джавоя и др. [10] вряд ли реализуется в широких масштабах даже при формировании эффузивов. Еще менее вероятна применимость модели истощающей дегазации по отношению к глубинным породам, в частности к случаю исследованного эклогита. В условиях мантии изотопное фракционирование по механизму рэлеевского истощения реализуется скорее в противоположной по смыслу реакции взаимодействия глубинного восстановленного флюида с более окисленной мантией [11], что может объяснить наблюдаемые вариации изотопного состава углерода в алмазах и обогащения легким изотопом метасоматического графита. Но к образованию рассеянной формы углерода процесс метасоматоза вряд ли имеет прямое отношение.

Следует отметить, что обогащенность легким изотопом рассеянной формы углерода вообще характерна для магматических пород. В породах от ультраосновного до кислого состава, причем не только в земных породах, но и в лунных базальтах и анортозитах, даже в метеоритах углерод, присутствующий в тонкодисперсном состоянии имеет изотопный состав в диапазоне $-20 \div -30\text{‰}$, т.е. на $15-20\text{‰}$ обогащен легким изотопом относительно углерода в концентрированной форме ($\delta^{13}\text{C} = -3 \div -8\text{‰}$). Это дало основание выделить в свое время две генетические линии космогенного и мантийного углерода [12]. По-видимому, тонкодисперсная форма углерода в расплавах обогащается легким изотопом в силу какого-то универсально действующего механизма. Требуемый изотопный эффект мог бы возникнуть, если углерод в рассеянной фазе характеризуется аномально низкой величиной $\delta^{13}\text{C}$ -фактора. Минимальным значением $\beta^{13}\text{C}$ -фактора, равным единице, обладает атомарный углерод. Появление инкрементов, делающих величину β , отличной от единицы ($\beta = 1 + \sum_j^n L_j$, где L_j — изотопное число связи, n — число связей, образуемых данным атомом), обусловлено присутствием химических связей и зависит от их природы [15]. С увеличением температуры до $1000-1200\text{ °C}$ β -факторы разных соединений сближаются между собой, но остаются все еще заметно отличными от единицы. Отождествляя рассеянный углерод (обозначим его C_0) с гипотетически атомно-рассеянной фазой и принимая β -фактор его равным единице, получим изотопный эффект, например в системе $\text{C}_{\text{карбонат}}-\text{C}_0$, равный 1,021 при 950 °C ($\beta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}-(950^\circ) = 1,021$). При изотопном составе исходного углерода $\delta^{13}\text{C} = -4,5\text{‰}$. Это дает для углерода атомно-рассеянной фазы: $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_0} = -4,5 + (\beta^{13}\text{C}_{\text{C}_0}/\beta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - 1) \cdot 10^3 \approx -25\text{‰}$, что практически совпадает с измеренным значением $\delta^{13}\text{C}$ тонкорассеянного углерода в изученном образце. О существовании атомно-рассеянной формы углерода в расплавах и кристаллах сообщалось в работах [14, 15].

Таким образом можно сделать следующие выводы: 1) в исследованном мантийном эклогите присутствуют формы углерода, существенно различные по изотопному составу; 2) они не находятся в изотопном равновесии между собой; 3) обога-

ценность рассеянного углерода легким изотопом удастся объяснить, приписав ему β -фактор, характеризующий свободный углерод, не несущий химических связей; 4) графит вероятнее всего формировался за счет углерода метасоматизирующего флюида.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 III 1988

ЛИТЕРАТУРА

1. Владимиров Б.М., Волянюк Н.Я., Пономаренко А.И. Глубинные включения из кимберлитов, базальтов и кимберлитоподобных пород. М.: Наука, 1976.
2. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974.
3. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Усова Л.В. В кн.: Глубинные ксенолиты и проблемы петрологии верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1983, с. 4–16.
4. Буланова Г.П., Боткунов А.И., Шестакова О. и др. В кн.: Парагенезисы минералов кимберлитовых пород. Якутск, 1981, с. 96–103.
5. Ellis D.J., Green D.H. — Contrib. Mineral. Petrol., 1979, vol. 71, № 1, p. 13–22.
6. Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Ефимова Э.С. — Геол. и геофиз., 1984, № 12, с. 63–79.
7. Галимов Э.М. — Геохимия, 1984, № 8, с. 1091–1118.
8. Галимов Э.М., Прохоров В.С., Федосеев Д.В., Варнин В.П. — Геохимия, 1973, № 3, с. 416–424.
9. Bottinga Y. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1984, № 5, p. 301–307.
10. Javoy M., Pineau F., Delorme H. — Chem. Geol., 1986, vol. 57, p. 41–62.
11. Галимов Э.М. — Геохимия, 1967, № 5, с. 530.
12. Галимов Э.М. — Геохимия, 1968, № 2.
13. Галимов Э.М. — Геохимия, 1982, № 6, с. 767–781.
14. Freund F., Kathrein H., Wengeler H. et al. — Geochim. et cosmochim. acta, 1980, vol. 44, p. 1319–1333.
15. Oberheiser C., Kathrein H., Domortier G. et al. — Ibid., 1983, vol. 47, p. 1117–1129.

УДК 550.23+550.42:[546.42+546.35]02:552.33

ГЕОХИМИЯ

Г.С. ПЛЮСНИН, Е.К. КОЛЯГО, Ю.А. ПАХОЛЬЧЕНКО,
Т.Н. КАЛМЫЧКОВА, Г.П. САНДИМИРОВА

Rb—Sr-ВОЗРАСТ И ГЕНЕЗИС КИЙСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ)

(Представлено академиком Л.В. Таусоном 15 I 1988)

Проблема происхождения щелочных пород является одной из наиболее сложных и остродискуссионных в современной петрологии [1–3]. Интерес к этим породам обусловлен не только экзотическим минеральным составом и многообразием петрографических ассоциаций, которыми они представлены, но и сложностью построения петрогенетических моделей. До сих пор нет единого мнения относительно источника щелочных магматических расплавов и связанной с ними редкометалльной минерализации. Одни приписывают им мантийное происхождение, другие связывают их появление с процессами в земной коре. С этой точки зрения изотопно-геохимическое исследование многофазного Кийского массива, сложенного нефелиновыми сиенитами, породами уртит-якупирангитового ряда, щелочными сиенитами, разнообразными метасоматическими и жильными образованиями [4, 5], представляет безусловный интерес.

Кийский щелочной массив располагается в западной части Енисейского кряжа в центре Чернореченского грабена. Он приурочен к зоне пересечения глубинных