

ISSN 0016-7525

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГЕОХИМИЯ

4

2 кв.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

1989

УДК 551.14 : 546.22.027

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА МЕТАСОМАТИЧЕСКИ
ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД МАНТИИ

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

Изучены ксенолиты мантийных пород в кимберлите, представленные образцами гранатовых и шпинелевого вебстеритов. Установлены давления и температура их образования при помощи минеральных геотермобарометров. Породы имеют явные следы метасоматического воздействия флюида, несущего калий, фосфор и летучие, включая углерод. Графит, генетически связанный с флюидом, образует сростки с флогопитом. Определен изотопный состав разных форм углерода в исследованных ксенолитах. Обнаружена обогащенность углерода графита легким изотопом, особенно заметная в образце шпинелевого вебстерита ($-22,72\%$). Предполагается, что наблюдаемые вариации изотопного состава углерода связаны с фракционированием изотопов углерода во флюиде, в процессе продвижения его в мантии. Предполагаемый исходный изотопный состав углерода глубинного флюида — $4,5\%$. На конечных стадиях его эволюции за счет обмена с окружающими породами изотопный состав остаточного углерода флюида может упасть до значений $-20\div-30\%$. Реализация такого механизма предполагает, что углерод во флюиде имеет восстановленный характер, а в породах концентрируется углерод в окисленной (карбонатной) форме. Особую фазу представляет тонкорассеянная форма углерода. Этот углерод, образующий некоторый «фон», во всех образцах всегда обогащен легким изотопом. Вероятно, он представляет реликтовую форму мантийного углерода, не связанную генетически с углеродом флюида.

Обнаружение алмазов, обогащенных легким изотопом углерода (см. статью [1] и библиографию к ней), поставило вопрос о процессах, способных привести к появлению в мантии изотопно-фракционированного углерода. В поисках ответа мы обратились к изучению изотопного состава разных форм углерода в породах мантии, так как в отличие от алмазов условия формирования нодулей мантийных пород могут быть определены с большей детальностью и достоверностью на основе геохимических и петрологических исследований.

Один из механизмов формирования углерода необычного изотопного состава в мантии, возможно, связан с фракционированием изотопов в процессе эволюции флюида [2, 3]. В данной работе мы исследовали образцы мантийных пород, в отношении которых есть основания предполагать, что они подверглись метасоматизирующему воздействию глубинных флюидов [4, 5].

ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ

Исследованные образцы относятся к группе пироксенит-вебстеритов, в состав которой входят шпинелевые, шпинель-гранатовые и гранатовые разновидности. Характерной особенностью этих пород является присутствие крупных кристаллов пироксенов (1,5–10 см), имеющих пластинчатое строение, обусловленное чередованием клино- и ортопироксена, иногда с ламелями шпинели и граната. Пластинчатые кристаллы пироксена несут отчетливые следы деформации, обусловленной одноосевым сжатием. В некоторых случаях наблюдаются контакты между пироксенит-вебстеритами исследованного типа и типичными гранатовыми, шпинелевыми и шпинель-гранатовыми лерцоллитами, гарцбургитами, имеющими признаки реститового происхождения [4].

Образец 3/85. Крупно-гигантозернистый вебстерит отобран из кимберлита в трубке Удачная-Восточная. Модальный минеральный состав: ортопироксен (65–70%), клинопироксен (3–7%), гранат (15–20%), флогопит (3–4%), графит (1–3%), сульфиды (<1%). Порода имеет гранобластовую структуру, состоит из крупных сильно деформирован-

Составы минералов изученных пород мантии

Компонент	Гранатовый вебстерит (обр. 4/83)			Гранатовый вебстерит (обр. 3/85)			Шпикелевый вебстерит (обр. 74-1002)	
	гранат	клинопироксен	ортопироксен	гранат	клинопироксен	ортопироксен А	клинопироксен	ортопироксен А
SiO ₂	42,27	55,59	58,00	41,58	54,57	58,91	51,67	54,63
TiO ₂	0,13	0,19	0,06	0,13	0,26	0,08	0,47	0,16
Al ₂ O ₃	22,79	2,73	1,40	21,89	4,03	0,75	5,23	4,03
Cr ₂ O ₃	1,96	1,20	0,33	2,60	1,61	0,25	0,84	0,48
FeO	7,42	1,39	4,77	7,91	1,20	4,76	3,96	11,29
MnO	0,28	0,03	0,07	0,33	0,08	0,11	0,12	0,21
MgO	20,01	15,95	36,12	20,35	13,93	34,41	14,12	28,75
CaO	5,33	21,54	0,19	4,70	19,75	0,20	22,00	0,80
Na ₂ O		1,76			2,63		0,69	0,00
K ₂ O		0,01			0,02		0,00	0,00
NiO							0,01	0,02
∑	100,19	100,39	100,94	99,50	98,09	99,54	99,13	100,35
Si	2,996	1,992	1,965	2,980	1,995	2,017	1,902	1,922
Ti	0,007	0,005	0,002	0,000	0,007	0,002	0,013	0,004
Al	1,903	0,115	0,056	1,850	0,173	0,030	0,227	0,167
Cr	0,110	0,034	0,009	0,147	0,047	0,007	0,024	0,013
Fe	0,440	0,042	0,135	0,474	0,037	0,136	0,122	0,332
Mn	0,017	0,001	0,002	0,020	0,003	0,003	0,004	0,006
Mg	2,114	0,852	1,825	2,175	0,759	1,757	0,775	1,508
Ca	0,405	0,827	0,007	0,361	0,774	0,007	0,867	0,030
Na		0,122			0,186		0,049	0,000
K					0,001		0,000	0,000
Ni							0,000	0,000
∑	7,991	3,990	4,001	8,014	3,981	3,962	3,984	3,984

Примечание. Составы минералов определялись на микроанализаторе М-46 «Сатеса». (аналитик Завьялова Л. Л.)

ных, перемятых кристаллов ортопироксена. Между ними располагается мелкозернистый материал, представленный гранатом, клинопироксеном, флогопитом и графитом. Гранат и клинопироксен присутствуют также в виде тонких экссолюционных пластинок в крупных кристаллах ортопироксена.

Химический состав минералов приведен в табл. 1. Гранат представлен высокомагнезиальным пиропом с содержанием Cr₂O₃=2,6%. Давление и температура, определенные по пироксеновым геобарометру [6] и геотермометру [7], составляют 27–30 кбар и 820°С соответственно.

Графит присутствует в межзерновом агрегате в виде изометричных и неправильных пластинок размером 0,2–1 мм. Встречаются кристаллы в виде гексагональных пирамид и кубоидов с округленными гранями. Отмечаются взаимные прорастания графита и флогопита.

Образец 4/83. Крупнозернистый гранатовый вебстерит. Отобран из трубки Удачная-Восточная. По минералогическому составу близок к образцу 3/85. Порода содержит кристаллы ортопироксена и клинопироксена размером до 0,7–1,5 см. Кристаллы сильно деформированы. Отдельные блоки их отделены от главного зерна. В крупных кристаллах ортопироксена содержится 5–10% пластинчатых вростков клинопироксена, а в крупных кристаллах клинопироксена — до 25% ортопироксена. Межзерновой мелкозернистый агрегат состоит из зерен граната и пироксенов вместе с чешуйками флогопита и единичными розетками графита (0,5–1 мм).

Химический состав слагающих образец минералов представлен в табл. 1. Гранат относится к высокомагнезиальным низкотитанистым пиропам с умеренным (1,96%) содержанием Cr₂O₃. Пироксены имеют состав, характерный для пироксенов вебстеритов. Температура, полученная по Ca–Mg-соотношению в клинопироксене ($-\frac{Ca}{Ca+Mg} \cdot 100$ (ат. % = 49,3) в соответствии с геотермометром Девиса и

Бойда [7], равна 885°C . Давление, оцененное по содержанию Al_2O_3 (%) в ортопироксене в соответствии с геобарометром Мак-Грегора [6], равно 28–30 кбар. По составу клинопироксена с учетом экссолюционных вростков ортопироксена определена температура «горячей» стадии (до появления структур распада): $T=1090^{\circ}\text{C}$ ($[\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})\cdot 100(\text{ат.}\%)]=43,8$). Такая же величина температуры получена по составу «гомогенезированных» кристаллов ортопироксена (геотермометр Бойда и Никсона [8]), включая состав клинопироксена: $T=1050\text{--}1070^{\circ}\text{C}$ ($[\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})\cdot 100(\text{ат.}\%)]=9,2$).

Образец 74-1002. Мелкозернистый шпинелевый вебстерит отобран из кимберлита в трубке Обнаженная. Модальный минеральный состав: ортопироксен (85%), клинопироксен (10–12%), шпинель (<0,5%), флогопит (<1%), сульфиды (1–2%). Кроме того, образец содержит некоторое количество (3–5%) основного плагиоклаза.

Химический состав пироксенов приведен в табл. 1. В целом составы пироксенов характеризуются по сравнению с пироксенами гранатовых вебстеритов (обр. 4/83 и 3/85) более высокими содержаниями FeO , MnO , TiO_2 , Al_2O_3 , меньшим содержанием Na_2O .

Графит образует мелкие (0,3–1 мм) гексагональные зерна со штриховкой. Содержание графита составляет 1–3%.

МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА УГЛЕРОДА

Графит, образующий в исследованных образцах хорошо наблюдаемые кристаллические выделения, отбирали визуально. После удаления возможной карбонатной примеси и промывки переводили его в форму CO_2 путем окисления в атмосфере кислорода при 1100°C в установке для подготовки проб к масс-спектрометрическому анализу.

Карбонатным углеродом в данной работе называется углерод CO_2 , выделенный при обработке измельченной породы ортофосфорной кислотой. Пробы для анализа извлекали из внутренней части образца. Минералогически карбонатный углерод не определяли.

Помимо графита и карбонатной формы углерода изучали углерод, присутствующий в зернах минералов в рассеянной форме. С этой целью предварительно обработанные кислотой, отмытые и измельченные зерна минералов смешивали с сухой NaOH в соотношении 1:5 и помещали в никелевый тигель, выдерживавшийся при температуре 500°C в течение 1 ч. Затем плав выщелачивали водой, промывали при центрифугировании и обрабатывали последовательно 2М раствором холодной HCl и 4М горячей HCl . В результате силикатная часть удалялась и концентрировались восстановленные формы углерода. В принципе таким способом могут быть выделены микроскопические зерна алмаза и муассanita. Однако в исследованных образцах они найдены не были. Углерод представлял собой концентрат аморфного углерода, содержащегося, очевидно, в минералах в тонкорассеянном состоянии. Количество выделенного углерода отвечало его содержанию в образцах от 0,006 до 0,09%.

Изотопный состав углерода измеряли на масс-спектрометре Varian-MAT-230. Инструментальная погрешность составляет $\pm 0,03\%$. Воспроизводимость результатов анализа графита и карбоната не хуже $\pm 0,1\%$. Воспроизводимость анализа тонкорассеянной формы углерода составляет $\pm 0,5\%$. Результаты сообщаются, как обычно, в виде величин $\delta^{13}\text{C}$ промилле, отнесенных к стандарту PDB.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем рассмотрение полученных данных с образцов гранатовых вебстеритов. В образце 3/85 графит характеризуется в среднем величиной $\delta^{13}\text{C}=-7,73\%$ при диапазоне вариаций для отдельных частичек от $-7,35$ до $-8,12\%$ (табл. 2). В другом образце (4/83) графит имел $\delta^{13}\text{C}=-10,82\%$. Полученные значения весьма показательны. Они заметно смещены от величины, характеризующей нефракционированный угле-

Изотопный состав разных форм углерода в изученных породах мантии

Описание образца	Описание фрагментов, содержащих изученные формы углерода	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Обр. 3/85. Крупнозернистый гранатовый вебстерит с флогопитом, графитом и сульфидами. Трубка Удачная-Восточная, горизонт карьера 165 м	Графит в сростках с флогопитом, отдельные графитовые пластинки, отобранные визуально	-7,80 -7,58 -7,83 -8,12 ----- -7,83 ± 0,27 -7,35
Обр. 4/83. Крупнозернистый гранатовый вебстерит с флогопитом, гранатом и сульфидами. Трубка Удачная-Восточная, горизонт карьера 180 м	Графит из концентрата после растворения силикатной матрицы мелкозернистого агрегата Концентрат аморфного углерода (первично-тонкорассеянного), выделенного при растворении зерен пироксенов (C = 0,09 мас.%) Карбонатный углерод (C = 0,53 мас.%)	-23,94 -3,36
Обр. 74-1002. Мелкозернистый шпинелевый вебстерит. Трубка Обнаженная	Графит, отобранный из межзернового агрегата визуально Концентрат углерода, выделенного при растворении силикатной части породы: а) аморфный б) в составе нерастворимых в кислотах темноцветных кристалликов (неидентифицированных) Суммарное содержание рассеянного углерода (C = 0,014 мас.%) Карбонатный углерод (C = 0,08 мас.%)	-10,82 -26,46 -26,35 -4,56
Обр. 74-1002. Мелкозернистый шпинелевый вебстерит. Трубка Обнаженная	Графит в виде мелких кристаллов, отобран визуально Концентрат аморфного углерода (первично-тонкорассеянного), выделенного при растворении силикатных минералов (C = 0,006 мас.%) Карбонатный углерод (рассеянный) (C = 0,005 мас.%) Карбонатный углерод (корочка карбонат-серпентинитового состава на поверхности ксенолита)	-22,72 -21,96 -3,58 +1,80

род мантии ($\delta^{13}\text{C} \approx -4,5\text{‰}$ [1]). Хотя алмазы с изотопным составом в интервале значений $\delta^{13}\text{C}$ от -7 до -11‰ не относятся к числу аномально обогащенных легким изотопом, они образуют своеобразную группу, выделенную ранее как α_3 [1]. В этих алмазах преобладает эклогитовая ассоциация минеральных включений, встречаются оболочечные кристаллы, нередок кубический габитус.

Углерод соответствующего изотопного состава, встреченный в исследованных гранатовых вебстеритах, находится в определенных соотношениях с другими минеральными фазами, что позволяет высказать соображения о его природе. Как уже отмечалось, графит в ассоциации с флогопитом, гранатом и клинопироксеном входит в состав мелкозернистого агрегата, вклинивающегося в межзерновое пространство между крупными кристаллами пироксенов. При этом графит образует эпитаксиальные сростки с флогопитом, что указывает на сингенетичность этих минералов. В образце 3/85 наблюдаются также вроски графита в краевые зоны кристаллов граната, присутствующего в межзерновом агрегате. Следовательно, поздние стадии перекристаллизации граната шли одновременно с формированием графита. Это обстоятельство вместе с присутствием сульфидов (а в других образцах иногда апатита) свидетельствует о том, что порода подверглась воздействию флюида, несущего калий, фосфор и летучие, включая углерод. Под действием

этого метасоматизирующего флюида сформировался флогопит за счет граната и клинопироксена, а также графит и сульфиды. Таким образом, минералогические соотношения определенно указывают на метасоматическое происхождение углерода графита.

Обращает на себя внимание также тот факт, что изотопный состав отдельных пластинок графита в пределах одного образца колеблется в диапазоне от $-7,75$ до $-8,12\%$. Установленный разброс выходит за пределы возможных погрешностей измерений. Известно, что кристаллизация углерода из расплава не сопровождается заметным изотопным эффектом. Поэтому наблюдаемые вариации лучше согласуются с представлением об образовании графита из флюида. В этом процессе изотопный эффект возможен, а вариации его величины могут зависеть от незначительных изменений условий в среде кристаллизации [9].

Шпинелевый вебстерит из трубки Обнаженная (обр. 74-1002) содержит графит, аномально обогащенный легким изотопом ($\delta^{13}\text{C} = 22,72\%$). Это, вероятно, первое описание собственно мантийной породы, содержащей изотопно-легкий углерод в концентрированной форме. Особенности химического состава, в частности повышенное содержание FeO , Al_2O_3 , пониженное содержание Na_2O , свидетельствуют, по-видимому, о значительно меньшей глубине образования исследованного мелкозернистого шпинелевого вебстерита по сравнению с вышеописанными гигантозернистыми гранатовыми вебстеритами из трубки Удачная. Если бы эти породы образовывали генетически связанную серию магматитов, то изотопно-легкий графит в образце 74-1002 следовало бы рассматривать как продукт относительно поздней стадии эволюции углеродсодержащего флюида.

В принципе возможно изменение изотопного состава углерода в процессе эволюции флюида [2]. Для этого необходимо выполнение двух условий: во-первых, в углероднесущей системе должны существовать по крайней мере два разных углеродсодержащих компонента, между которыми имеет место изотопный обмен, сопровождающийся ощутимым изотопным эффектом. Таковыми могут быть сосуществующие восстановленная и окисленная форма углерода, например метан и CO_2 (карбонат). Во-вторых, для того чтобы небольшой при высоких температурах изотопный эффект между ними мог привести к прогрессирующему обогащению флюида легким изотопом углерода, необходимо чтобы существовал механизм разделения восстановленной и окисленной формы. Например, если предположить, что метан имеет большее сродство к флюиду, а карбонат к твердой фазе, то остаточный флюид будет непрерывно обогащаться легким изотопом в процессе продвижения его через породы литосферы.

Оценка температуры по пироксеновому геотермометру дает для исследованных образцов, как указывалось выше, величины $820-880^\circ\text{C}$. Температура «горячей» стадии существования гранатовых вебстеритов, предшествовавшей появлению структур распада, оценена по восстановленным составам ортопироксена и клинопироксена в диапазоне $1050-1090^\circ\text{C}$. Наблюдаемые структурные соотношения в породе указывают, что эта стадия предшествовала появлению деформаций в кристаллах и развитию наложенной ассоциации графита с флогопитом. Следовательно, воздействие метасоматизирующего флюида на породу имело место в интервале $850-1100^\circ\text{C}$. Изотопный эффект в системе $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ в этом интервале температур изменяется от $\alpha = 1,0076$ до $1,0052$. Расчет по модели релейевского исчерпывания показывает, что, для того чтобы при этих условиях восстановленный углерод флюида обогатился легким изотопом до значений $\delta^{13}\text{C} = -22,7\%$ (образец 74-1002), флюид должен потерять в виде карбонатной составляющей кристаллизующиеся фазы $\sim 88-95\%$ содержащегося в нем первоначально углерода (принимая в качестве первичного значения $\delta^{13}\text{C}$ величину $-4,5\%$). Это условие представляется реалистичным, если иметь в виду, что столь существенное обогащение легким изотопом кристаллических форм мантийного углерода (алмазов и графитов) встречается редко. Обогащение при тех же

условиях графита легким изотопом до значений $\delta^{13}\text{C}$, характерных для образцов 3/85 ($-7,7\%$) и 4/83 ($-10,8\%$), требует утраты с фракционированием 30–38% углерода флюида в первом случае и 54–67% во втором.

Таким образом, если при движении флюида часть углерода переходит в расплав и удерживается в расплаве или в кристаллизующейся породе в карбонатной форме, то углерод флюида может обогащаться легким изотопом до наблюдаемых в природных образцах значений $\delta^{13}\text{C}$.

Следует отметить, что при температурах $>1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ коэффициенты фракционирования становятся $<1,004$. При этом обогащение до величин $\delta^{13}\text{C}\simeq-25\%$ требует слишком высокой степени исчерпания флюида ($>99\%$). Поэтому углерод, существенно обогащенный легким изотопом, в том числе типичные для Северной Якутии изотопно легкие алмазы группы γ [1], по-видимому, могли сформироваться лишь в результате сравнительно низкотемпературной ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$) эволюции флюида.

Анализ изотопного состава карбонатной формы углерода показывает, что она обогащена ^{13}C относительно графита в том же образце (см. табл. 1). Минералогически карбонатная форма не определялась. Доказательства ее первично-магматической природы отсутствуют. Поэтому не известно, можно ли рассматривать ее как находившуюся в изотопно-обменном равновесии с графитом из того же образца. Однако если принять гипотезу о существовании такого равновесия, то для двух образцов гранатовых вебстеритов из трубки Удачная получаются согласованные оценки равновесных температур: $T\simeq 850^\circ\text{C}$ для пары $\delta^{13}\text{C}_{\text{графит}} = -10,82\%$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = -4,56\%$ (обр. 4/83) и 1050°C для пары $\delta^{13}\text{C}_{\text{графит}} = -7,73\%$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = -3,36\%$ (обр. 3/85), т. е. более изотопно-легкому графиту соответствует более изотопно-легкий углерод карбоната и более низкая температура. Оценки температур в целом находятся в разумных пределах. Следует отметить, что для карбонатного углерода отсутствуют данные о коэффициентах фракционирования изотопов при температуре $>700^\circ\text{C}$. Поэтому вместо термодинамических изотопных факторов карбоната ($\beta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$) использовались величины $\beta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. В об-

разце шпинелевого вебстерита из трубки Обнаженная (обр. 74-1002) изотопный состав карбоната явно не соответствует равновесию с графитом. Либо карбонат, сингенетичный с графитом, отсутствует в этом образце, либо он контаминирован изотопно-тяжелым гипергенным карбонатом. Последний на поверхности ксенолита входит в состав корочки карбонат-серпентинитового состава и имеет $\delta^{13}\text{C} = +1,80\%$. Примесь этого вторичного карбоната могла легко изменить изотопный состав собственно магматического карбоната, если учитывать к тому же крайне низкое содержание карбонатного углерода в образце ($0,005\%$).

Наконец существенный интерес представляет изотопный состав тонкорассеянной фазы аморфного углерода, выделенного из образцов. Во всех случаях он характеризуется низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ ($<-20\%$). В образце шпинелевого вебстерита (74-1002) изотопный состав рассеянного углерода ($\delta^{13}\text{C} = -21,96\%$) практически совпадает с изотопным составом графита ($\delta^{13}\text{C} = -22,72\%$). Этот пример, взятый в отдельности, мог бы навести на мысль о генетической общности этих двух форм углерода. Однако наблюдаемая близость изотопного состава, на наш взгляд, случайна. Рассеянная форма во всех исследованных породах образует некоторый фон изотопно-легкого углерода. Это позволяет предполагать существование в магматических системах еще одного механизма фракционирования изотопов, практически совершенно не связанного с рассмотренным выше механизмом обогащения легким изотопом углерода флюида. Обогащенность рассеянного углерода легким изотопом может быть обусловлена однократным термодинамическим изотопным эффектом при условии, что рассеянный углерод образует фазу, которая по своей характеристике приближается к атомно-рассеянной. В предельном случае, когда углерод не образует химических связей, величина его термодинамического изотопного фактора тождественно равна единице.

С увеличением температуры величины β -факторов разных соединений сближаются между собой, но все еще заметно отличаются от единицы (коэффициент фракционирования изотопов α соединений A и B определяется соотношением их β -факторов: $\alpha = \beta_A / \beta_B$). Поэтому углерод, находящийся в среде в виде уединенных, не образующих химических связей атомов, мог бы быть заметно обогащен легким изотопом по отношению к любой химически связанной форме углерода. Об открытии атомно-рассеянной формы углерода в кристаллах утверждалось в работах Фрэнда с соавт. [10, 11]. Хотя высказанные этими исследователями представления о высоких концентрациях и необычных свойствах атомно-рассеянной формы углерода не оправдались [12, 13], сам факт существования углерода в такой форме, по-видимому, реален.

В соответствии с нашим предположением изотопный состав рассеянного углерода формируется в результате изотопного обмена с углеродом в химически связанной агрегированной форме, находящимся в той же среде. В качестве такового в общем случае нельзя рассматривать графит, кристаллизующийся из флюида. Вероятно, при высоких давлениях (> 25 кбар), свойственных среде формирования исследованных образцов гранатовых вебстеритов, доминирующей формой химически связанного углерода в расплаве является карбонатная форма. Для CO_2 величина $\beta^{13}\text{C}$ -фактора для высоких температур известна. В интервале $850\text{--}1050^\circ\text{C}$ она изменяется от 1,023 до 1,017. Величина $\beta^{13}\text{C}$ рассеянного углерода в предельном случае должна быть близка единице. Отсюда обогащение рассеянного углерода легким изотопом относительно равновесного с ним карбонатного может составить 17–23‰. Если измеренные значения $\beta^{13}\text{C}$ карбонатов в гранатовых вебстеритах отвечают изотопному составу первичного карбонатного углерода, находившегося в равновесии с тонкорассеянной фазой, то величины обогащения последнего легким изотопом получаются равными 21–22‰, т. е. попадают в указанные пределы. Можно проделать обратную операцию — оценить равновесные температуры. Тогда для пары $\delta^{13}\text{C}_o = -23,94\text{‰}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = -3,36\text{‰}$ (обр. 3/85) получится значение 900°C , а для пары $\delta^{13}\text{C}_o = -26,40\text{‰}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = -4,56\text{‰}$ (обр. 4/83) значение 870°C . Эти величины находятся в согласии с другими оценками равновесных температур, полученными для этих образцов, что можно рассматривать как свидетельство в пользу рассмотренного механизма фракционирования изотопов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галимов Э. М. // Геохимия. 1984. № 8. С. 1091.
2. Галимов Э. М. // Геохимия. 1988. № 2. С. 259.
3. Галимов Э. М., Слодкевич В. В. Геохимия. 1988. № 8. С. 1178.
4. Соловьева Л. В., Владимиров Б. М., Семенова В. Г. и др. // Геология и полезные ископаемые Восточной Сибири. Новосибирск, 1985. С. 123.
5. Soloujeva L. V. // Extended Abstracts. 4th Intern. Conf. Kimberlites. Perth., 1986. P. 340.
6. MacGregor J. D. // Carn. Inst. Wash. Yearb. 1965. V. 64. P. 126.
7. Davis B. T. C., Boyd F. R. // J. Geophys. Res. 1966. V. 1. № 14. P. 3567.
8. Boyd F. R., Nixon P. H. // Phys. Chem. Earth. 1975. V. 9. P. 431.
9. Галимов Э. М., Прохоров В. С., Федосеев В. Д., Варнин В. П. // Геохимия. 1973. № 3. С. 416.
10. Freund F., Kathrein H., Wengele H. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. V. 44. P. 1319.
11. Oberheuser C., Lathrein H., Domortier G. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. V. 47. P. 1117.
12. Mathez E. A., Dietrich V. J., Irving A. J. // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. V. 48. P. 1849.
13. Tingle T. N., Green H. W., Finnerty A. A. // Proc. 4th Intern. Conf. Kimberlites. Perth. 1986. P. 349.

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

Поступила в редакцию
1.VII.1987

CARBON ISOTOPIY OF METASOMATICALLY ALTERED MANTLE ROCKS

GALIMOV E. M., SOLOV'eva L. V., BELOMESTNYKH A. V.

Mantle rocks' xenoliths in kimberlite represented by samples of garnet and spinel websterites have been studied. Using mineral geothermobarometers the pressures and temperatures of their formation have been determined. The rocks have evident traces of metasomatic action of the fluid bearing potassium, phosphorus and volatiles including carbon. Graphite related genetically with the fluid forms intergrowths with phlogopite. Isotopic composition of various forms of carbon in the xenoliths under study has been determined. Enrichment of carbon of graphite in light isotope especially prominent in the sample of spinel websterite (-22.72‰) has been observed. The observed variations of isotopic composition of carbon are supposed to be related with fractionation of carbon isotopes in the fluid in the process of its movement in the mantle. Initial isotopic composition of carbon of the depth-derived fluid is supposed to be -4.5‰ . At the terminal stages of its evolution at the expense of exchange with the country rocks isotopic composition of the residual carbon of the fluid can be decreased down to -20 to -30‰ . Realization of this mechanism supposes that carbon in the fluid is in the reduced form while in the rocks carbon in the oxidized (carbonate) form is being concentrated. A special phase is represented by the finely dispersed form of carbon. This carbon forming some «background» in all samples is enriched in light isotope always. It represents probably the relic form of mantle carbon not related genetically with carbon of the fluid.