FUH-376

Академия наук СССР

# ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ В ОФИОЛИТАХ ПОЛЯРНОГО УРАЛА



# ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ В ОФИОЛИТАХ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

Труды, вып. 376



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА" МОСКВА 1983

#### Academy of Sciences of the USSR

# Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

# **ISOTOPE GEOCHEMISTRY IN OPHIOLITES OF POLAR URALS**

Transactions, vol. 376

Геохимия изотопов в офиолитах Полярного Урала / М.И. Буякайте, В.И. Виноградов, В.Н. Кулешов, Б.Г. Покровский, А.А. Савельев, Г.Н. Савельева. – М.: Наука, 1983. (Труды /ГИН АН СССР; Вып. 376).

В монографии описаны комплексные изотопные исследования ( ${}^{87}SI/{}^{86}SI, \delta^{18}O, \delta^{13}C, \delta$  D) в офиолитах. Результаты рассмотрены на фоне мировых достижений изотопной геохимии офиолитов. Подробно охарактеризованы геологические аспекты офиолитовой проблемы. Приведены подробности используемых аналитических методов исследования. Особенно дстально описаны способы выделения и измерения малых концентраций рубидия и стронция с использованием метода изотопного разбавления. Ланы схема и технические детали выделения кислорода из силикатов.

Табл. 44. ил. 60, библиогр.: с. 165-179 (447 назв.).

Релакционная коллегия:

академик А.В. Пейве (главный редактор). В.Г. Гербова, В.А. Крашенинников, П.П. Тимофеев

Ответственные редакторы:

академик А.В. Пейве, доктор геол.-минерал. наук В.И. Виноградов

Editorial boards:

Academician A.V. Peive (Editor-in-chief), V.G. Gerbova, V.A. Krasheninnikov, P.P. Timofeev,

Responsible editor: Academician A.V. Peive, Doctor of geol.-mineral. Sciences V.I. Vinogradov

#### ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1976 г. перед Лабораторией абсолютного возраста и геохимии изотопов Геологического института АН СССР была поставлена задача включиться в тематические работы по изучению пород офиолитовой ассоциации.

Задача эта сложна по целому ряду причин, и в первую очередь в экспериментально-методическом плане, особенно для применения рубидий-стронциевого метода. Достаточно сказать, что до этого в нашей стране подобные исследования не проводились. Содержания рубидия и стронция в ультраосновных породах предельно низки, и нужно было научиться выделять их из пород, не внося при этом существенных загрязнений. Кроме того, нужно было научиться проводить изотопный анализ стронция из очень малых количеств вещества с предельно высокой точностью для сегодняшнего уровня развития экспериментальной техники.

Наконец, и в тематическом отношении эта работа была для лаборатории совершенно новой, и нам предстояло ознакомиться с одной из сложнейших областей современной геологии и принять участие в ее разработке. Нужно было найти взаимопонимание между специалистами по изотопной геохимии и нашими коллегами — специалистами в области геологии и петрологии базит-ультрабазитовых комплексов пород офиолитовой ассоциации. Последнее обстоятельство часто недоучитывается, а между тем оно имеет решающее значение для успешного проведения исследований, и усилия к нахождению такого взаимопонимания должны предприниматься обеими сторонами.

Более трех лет у нас ушло на разработку и освоение новых методов исследований. Мы думаем, что накопленный в этом отношении опыт будет полезен другим, поэтому вторую часть монографии посвятили подробному изложению некоторых методических приемов и разработок.

Первым объектом наших исследований явился Войкаро-Сыньинский массив Полярного Урала. Выбор этот определялся рядом обстоятельств. Массив хорошо обнажен и детально изучен в геологическом и петрологическом отношениях. Он располагается в арктической зоне, где поверхностные процессы выветривания замедлены. Кроме того, значительная часть массива была срезана во время последнего оледенения. Все это обусловило необычную для такого типа свежесть и давало надежду получить представительные данные. Хотя настоящая работа посвящена офиолитам Урала, в ней дается достаточно подробный обзор литературного материала по геохимии изотопов в породах офиолитовой ассоциации, в том числе в современных океанических базальтах. Специальное внимание при этом уделено весьма перспективному для изучения офиолитов самарий-неодимовому методу, необходимость быстрейшего овладения которым очевидна.

Важнейшая роль офиолитов в познании путей геологического развития, и прежде всего эволюции вещественного состава коры и мантии Земли, была осознана сравнительно недавно, поэтому далеко не все особенности геологии офиолитовых комплексов, петрологии и летрографии слагающих их пород выяснены и даже терминология не всегда однозначна. Работа предваряется специальными главами, посвященными детальному рассмотрению этих вопросов и геолого-петрологической характеристике Войкаро-Сыньинского офиолитового массива.

Авторы попытались совместить различные подходы к изучению сложнейшего природного явления и надеются, что степень подобного совмещения будет со временем возрастать.

Настоящая работа была проведена по рекомендации и при постоянном содействии академика А.В. Пейве, и авторы выражают ему свою искреннюю признательность. Мы благодарим также наших коллег, которые помогали нам в проведении этих исследований, — А.Л. Книппера, М.С. Маркова, Л.Д. Сулержицкого, Т.А. Драгавцеву и Н.И. Макарову.

В.И. Виноградов

# ГЕОЛОГИЯ ОФИОЛИТОВ И ИХ ИЗОТОПНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

# ГЛАВА I

# НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ В ИЗУЧЕНИИ ОФИОЛИТОВ

Успехи развития геологических наук в последние десятилетия в значительной мере связаны с разработкой концепций неомобилизма, которые обратили внимание многих геологов на динамику процессов в недрах планеты. Поиски объектов, содержащих глубинную информацию, закономерно превратили в объекты интенсивного и направленного изучения ультрабазит-габбровые комплексы континентов и ложа океанических акваторий. При изучении глубинных пород и их главной группы — ультрабазитов и габброидов — широко используются, в частности, изотопные методы исследования.

В связи с тем, что настоящая публикация отчасти посвящена поведению некоторых изотопов в породах офиолитовой ассоциации, возникла необходимость в кратком обзоре проблем, существующих на сегодня в изучении офиолитов.

#### понятие офиолитовой ассоциации

Задолго до начала глубоководного бурения в океанах при анализе положения некоторых ультрабазит-габбровых массивов в складчатых поясах была установлена их тесная связь с глубоководными осадками [Steinmann, 1906; Brünn, 1940; De Roever, 1957]. Первые же исследования состава, строения и условий залегания ультрабазит-габбровых массивов выявили среди них несколько групп, формирование которых связано с различными тектоническими режимами.

В 1960 г. Т. Тайер [Тhayer, 1960] показал существование двух типов ультрабазитгаббровых комплексов. Один из них – стратиформные интрузии – формируется в условиях платформенного режима развития; другой – альпинотипный – связан с развитием складчатых поясов. Эти представления были углублены Ден Тексом [Den Tex, 1969], который выделил в составе альпинотипных рядов ультрабазитов и габброидов два подтипа. Первый объединяет существенно перидотитовые массивы корневых зон выделения на поверхность в складчатых поясах верхнемантийного материала – "высокотемпературные" перидотиты Д. Грина [Green, 1967]. Другой – офиолитовый – встречается, как правило, в аллохтонных пластинах в ассоциации с габброидами, базальтовыми лавами и глубоководными осадками.

Эти и ряд других исследований, большинство из которых было опубликовано под общей редакцией Вилли [Ultramafic ..., 1967], по сути дела подготовили обоснование очень важного положения. Его формулировка принадлежит А.В. Пейве [1969] и состоит в том, что наиболее полные разрезы офиолитовой ассоциации складчатых поясов сопоставимы с разрезами коры современных океанов. Тем самым офиолитовая ассоциация пород рассматривается как реликт коры древних океанов (или акваторий с корой океанического типа), некогда располагавшихся на месте современных складчатых областей. Это положение было поддержано многими авторами [Dewey, Bird, 1970; Davies, 1971; Coleman, 1971; Moores, Vine, 1971; Church, 1972] и сейчас может считаться общепризнанным. В 1972 г. были опубликованы две статьи, в которых развивались представления Ден Текса. В одной из них [Jackson, Tayer, 1972] обосновывалось существование нового типа ультрабазит-габбровых массивов – концентрических, с промежуточными характеристиками между стратиформными и альпинотипными (массивы Аляски, Платиноносного пояса Урала и им подобные). В группе альпинотипных массивов перидотиты корневых зон характеризовались как лерцолитовые, а офиолитовые перидотиты – как гарцбургитовые. В другой статье [Nicolas, Jackson, 1972] лерцолитовые массивы корневых зон рассматривались как выходы на поверхность неистощенной базальтовым материалом (недеплетированной) мантии, подстилающей континентальную кору, а гарцбургитовые массивы офиолитовых аллохтонов – как фрагменты истощенной (деплетированной) верхней мантии, подстилающей океанические центры спрединга.

Подведение некоторых итогов в изучении офиолитовой проблемы было осуществлено на заседании Пенроузской конференции, собранной по инициативе Геологического общества Америки в 1972 г. [Anonymous, 1972]. Было признано целесообразным как дальнейшее использование термина "офиолиты", так и регламентация его содержания. Принятая на конференции формулировка термина приведена Р. Колманом [1979, с. 14]: термин "офиолиты, используемый этой конференцией, относится к особой ассоциации основных-ультраосновных пород. При картировании его не следует использовать как название породы или литологической единицы. В полной серии офиолитов породы находятся в следующей последовательности снизу вверх.

Ультрамафитовый комплекс, содержащий в различных пропорциях гарцбургиты, лерцолиты и дуниты обычно с метаморфической, тектонической текстурой (в большей или меньшей степени серпентинизированные).

Габброидный комплекс с кумулятивными текстурами, с кумулятивными перидотитами и пироксенитами, обычно менее деформированный, чем ультрамафитовый комплекс.

Комплекс мафических параллельных даек.

Комплекс мафических вулканитов, обычно подушечных.

Ассоциированные типы пород включают: 1) перекрывающий осадочный разрез, который содержит в типичных случаях ленточные кремни, маломощные глинистые пропластки и подчиненные известняки; 2) линзовидные тела хромитов, ассоциированных с дунитами; 3) натровые фельзитовые интрузивные и экструзивные породы.

Между картируемыми единицами обычны сорванные контакты. Полный разрез может быть перемешанным. Офиолиты могут быть неполными, разобщенными, метаморфизованными; в таких случаях их следует называть частично разобщенными или метаморфизованными. Хотя офиолиты истолковываются в целом как океаническая кора и верхняя мантия, использование термина может быть независимым от их предполагаемого происхождения".

Несмотря на достаточную определенность формулировки, этот термин используется до настоящего времени довольно свободно. Для выделения офиолитовой ассоциации часто считается достаточным присутствие в дислоцированных разрезах складчатых поясов только ультрабазитов и габбро. Представляется необходимым подчеркнуть некоторые важные ограничения в использовании термина, которые следуют из самой формулировки и сложились из практики, последовавшей после ее опубликования.

1. Офиолитовая ассоциация континентальных складчатых поясов, сопоставляемая с породами первого, второго и третьего слоев коры в океаническом типе разреза, завершает свое формирование накоплением мафических лав и глубоководных осадков, которые при картировании характеризуют ее верхний возрастной предел. Породы, обнаруживающие интрузивные соотношения с верхними единицами разреза ассоциации, либо метаморфогенные образования как по ним, так и по нижележащим, не могут включаться в состав ассоциации. Породы ассоциации часто несут следы многоэтапного метаморфизма. Иногда могут возникать затруднения в определении относительного возраста метаморфизма, однако в большинстве случаев выделение событий, связанных

6

с формированием офиолитовой ассоциации пород, может быть удовлетворительно обосновано путем тщательного отбора данных.

2. Офиолитовая ассоциация является полигенной. Формирование и становление входящих в нее единиц характеризуется различными термодинамическими и тектоническими обстановками, которые связаны с разными уровнями разреза верхней мантии и коры. Наблюдаемые соотношения между отдельными единицами офиолитового разреза показывают их относительную разновозрастность. Возраст ассоциации следует устанавливать по возрасту ее поздних единиц — мафических лав и ассоциации следует устанавливать по возрасту ее поздних единиц — мафических лав и ассоциации следует устанавливать по возрасту ее поздних единиц — мафических лав и ассоциации следует устанавливать по возрасту ее поздних единиц все интервал формирования — по возрастам всех единиц ассоциации. При таком подходе открывается возможность дифференцированной оценки динамики ее эволюции в разных районах путем выделения эмбриональных, зрелых и редуцированных разрезов ассоциации.

3. В большинстве случаев породы офиолитовой ассоциации встречаются в структуре складчатых поясов в виде аллохтонных тектонических пластин, что является одним из мощных, хотя и косвенных признаков ее выделения. Однако существуют районы, где разрезы офиолитовой ассоциации не обнаруживают признаков значительных субгоризонтальных смещений (например, интеркратонные рифты с прерванной эволюцией – Тихам-Азир в Саудовской Аравии; Байкало-Витимский – в Забайкалье). Известны и другие случаи, когда тектонические пластины базальтоидов островодужной ассоциации прослаиваются ультрабазит-габбровыми интрузиями вдоль надвиговых плоскостей. Поэтому аллохтонность разреза не может в конечном счете являться решающим и достаточным признаком его выделения в качестве офиолитового.

4. Составы магматических выплавок офиолитовой ассоциации иногда обнаруживают наряду с толеитовой и известково-щелочную направленность фракционирования [Myashiro, 1973, 1975]. Появление известково-щелочного тренда некоторые исследователи склонны рассматривать в качестве достаточного критерия для разделения офиолитовой и островодужной ассоциаций пород. Использование такого критерия может игнорировать все другие признаки офиолитовой ассоциации или излишне сузить понятие. Представляется, что изучение вариаций составов магматических членов ассоциации может способствовать расширению представлений о термодинамических режимах ее формирования.

Приведенные ограничения позволяют в значительной мере регламентировать крут вопросов, возникающих при исследованиях офиолитов. В частности, здесь не рассматриваются вопросы тектоники, связанные с палеофациальным, структурным, геофизическим анализами, которые изложены Р. Колманом [1979]. Основное внимание предполагается сосредоточить на оставшихся неосвещенными в его сводке характеристиках отдельных членов ассоциации, их соотношении, структурно-петрологической эволюции каждой единицы.

# ХАРАКТЕРИСТИКА ЧЛЕНОВ АССОЦИАЦИИ

#### Тектонизированные перидотиты

Породы этого комплекса являются наиболее ранними в офиолитовой ассоциации. Изучение многих ее разрезов показало, что тектонизированные перидотиты прорываются породами габброидного комплекса, встречаются среди последних либо в виде дискордантных блоков, либо в виде небольших скринов в междайковых пространствах и (или) перекрываются покровами базальтоидных лав или чехлами осадков [Книппер, 1978].

Среди пород комплекса резко преобладают перидотиты (шпинелевые лерцолиты, гарцбургиты и плагиоклазовые лерцолиты), в подчиненных количествах присутствуют дуниты, пироксениты, габброиды (нориты, габбро-нориты, троктолиты) и хромиты. Отнесение офиолитовых перидотитов к гарцбургитовому подтипу [Jackson, Thayer, 1972; Nicolas, Jackson, 1972], по-видимому, может считаться оправданным тем, что в этой ассоциации гарцбургиты образуют наибольшие скопления.

Латеральная неоднородность состава перидотитового слоя. Относительные количества лерцолитов и гарцбургитов среди перидотитов офиолитовой ассоциации резко меняются в различных массивах и отдельных разрезах. Так, в раннекаледонском складчатом поясе Аппалач, на его северном фланге, лерцолиты описаны в составе некоторых массивов группы Бей-оф-Айлендс Ньюфаундленда [Малпас, Стивенс, 1978]. Южнее, в пределах Аппалач, структура которых испытала наибольшую степень деформации во время раннекаледонской орогении, перидотитовые массы офиолитов представлены только гарцбургитами [Dribus et al., 1976; MacGregor, Basu, 1976; Hahn, Heimlich, 1977; Yurkovich, 1977; Laurent et al., 1979].

Среди офиолитовых перидотитов герцинского складчатого пояса Урала лерцолиты в отдельных массивах либо реэко преобладают, как, например, в массивах Нуралинском [Рудник, 1965] или Кракинском [Соколов, 1948], либо слагают изолированные участки среди гарцбургитов. В мезозойско-кайнозойских складчатых сооружениях присутствие лерцолитов среди гарцбургитовых тел Пьедмонтской зоны отмечалось Г. Ленщем [Lensch, 1971]. Участки лерцолитового состава присутствуют среди офиолитовых массивов Динарид [Pamič, Majer, 1977], складчатых сооружений Турции и других региснов [Колман, 1979]. Похожая картина наблюдается и в пределах современного океана. Так, среди перидотитов Срединно-Атлантического хребта известны и лерцолиты, и гарцбургиты; в пределах хребта Оуэн в Индийском океане драгированы лерцолиты, тогда как на внешнем склоне Марианского желоба в Тихом океане – гарцбургиты [Савельева, 1980]. Приведенных примеров достаточно для признания латеральной неоднородности перидотитового слоя, подстилающего разрезы коры океанического типа в разновозрастных подвижных поясах и в современном океане. Эта неоднородность выражается латеральным чередованием областей (или участков), сложенных преимущественно лерцолитами или гарцбургитами.

Петрологическими моделями предполагается, что переход от гранатового (высокобарического) перидотита через шпинелевый лерцолит к плагиоклазовому (низкобарическому) лерцолиту осуществляется непрерывно в ходе аднабатической декомпрессии [Ramberg, 1971; Йодер, 1979]. Представляются важными случаи нарушения этой последовательности, такие, как нахождение в пределах одного эрозионного сечения массивов и шпинелевых, и плагиоклазовых перидотитов. Иными словами, на уровень формирования последних членов офиолитовой ассоциации могут выводиться блоки верхнемантийного перидотита, значительно охлажденного до того, как слагающие его минеральные ассоциации оказались в неравновесной по общему давлению обстановке.

Противоположный случай показан в офиолитовых массивах Бей-оф-Айлендс [Malpas et al., 1973; Talkington, Jameson, 1979], где блоки высоконагретых перидотитов со шпинелевыми лерцолитами в основании были надвинуты в подводных условиях на морские осадки с образованием высотемпературных контактовых ореолов.

Соотношения перидотитов в массивах. В массивах существенно лерцолитового состава (Нуралинский, Кракинский) лерцолиты слагают центральную часть и окаймлены гарцбургитовой оболочкой, которой они отделены от габброидов. В массивах с подчиненным количеством лерцолитов (Кемпирсайский, Войкаро-Сыньинский на Урале, массивы группы Бей-оф-Айлендс на п-ове Ньюфаундленд, Троодос и Лимасол на о-ве Кипр) эти породы слагают изолированные участки среди гарцбургитов в центральной или нижней части перидотитового массива. Относительное положение гарцбургитов между лерцолитами и породами расслоенного ультрабазит-габбрового комплекса здесь также сохраняется.

Детальные исследования соотношений альпинотипных перидотитов [Manzies, Allen, 1974; Boudier, Nicolas, 1977; и др.] показали, что среди шпинелевых лерцолитов или среди гарцбургитов участки, испытавшие наибольшие высокотемпературные пластические деформации, сложены плагиоклазовыми лерцолитами. В тех и других слу-

8

чаях плагиоклазовые лерцолиты слагают шлирообразные лентикулярные обособления, конформные плоскостям течения. В ряде случаев между гарцбургитами и плагиоклазовыми лерцолитами располагается промежуточная зона, отвечающая по составу дуниту. Образование плагиоклазовых лерцолитов авторы связывают с частичным плавлением цппинелевого перидотита.

В суммированном виде соотношения перидотитов внутри массивов характеризуют последовательный ряд пород (от ранних к поздним образованиям): шпинелевый лерцолит → плагиоклазовый лерцолит → гарцбургит → дунит. П. Хемлин и Е. Бонатти [Hamlin, Bonatti, 1980] в шпинелевых лерцолитах, драгированных в хребте Оуэн в Индийском океане, описали минеральные агрегаты, которые по структурным признакам могли образоваться по гранатовым перидотитам. Наблюдаемые соотношения перидотитов согласуются с петрологической моделью Х. Йодера [1979], предполагающей гранатовые перидотиты в качестве исходного продукта в образовании перидотитов.

Высокотемпературные деформации перидотитов. С конца 60-х — начала 70-х годов пристальное внимание привлекли к себе отмечаемые почти в каждом описании ультрабазитов факты наличия деформационных текстур. Наиболее характерными оказываются признаки течения перидотитов в твердом состоянии. При полевых исследованиях они наблюдаются в виде метаморфической полосчатости, складок течения полосчатости и жил разного состава (часто отмечаются складки нескольких поколений), структур будинажа, закономерных рисунков линейной или плоскостной ориентировки минералов и (или) их агрегатов.

Микроскопические исследования этих пород обнаруживают деформационные структуры в виде закономерных ориентировок кристаллографических элементов минералов, волнистого утасания, полос излома, субзерновых структур, изгибов плоскостей спайности и двойников плагиоклазов, а также в виде перекристаллизации минералов с уменьшением или увеличением размеров их зерен. Эти исследования сконцентрированы, по существу, на двух главных направлениях: деформационные текстуры как отражение менявшихся во времени деформационных режимов и изменение вещественного состава деформированных пород (последовательная смена равновесных минеральных ассоциаций) как отражение термодинамических характеристик этих режимов. Наиболее полной сводкой исследований такого рода, и в первую очередь по ультраосновным породам, явились публикации А. Николя и Ж. Пуарье [Nicolas, Poirier, 1976]; их краткий обзор дан А.А. Савельевым и Г.Н. Савельевой [1980].

Изучение включений перидотитов в кимберлитах и базальтах приводит к единодушному признанию многофазности наблюдаемых деформаций, которые протекают в широком интервале температур, общего и дифференциального давления и эволюции вещественного состава равновесных минеральных ассоциаций, сменяющих одна другую в ходе деформаций.

Аналогичные выводы были получены по ультрабазитовым массивам корневых зон, вскрытых вдоль линии Канавезе в Альпах, а также в массивах Бени-Бушера, Рондо [Nicolas, Boudier, 1975; Etienn, 1971; Boudier, Nicolas, 1977; Nicolas, Poirier, 1976; Steck, Treche, 1976; Buiskool Toxopeus, 1977].

Работы по структурно-вещественному изучению перидотитов офиолитовой ассоциации только начаты, и обстоятельная характеристика их в этом отношении сейчас затруднительна. Вместе с тем признаки деформационных структур течения ультрабазитов в твердом состоянии встречены в ультрабазитах Сибири и Анадырско-Корякского пояса [Пинус, Колесник, 1966; Пинус и др., 1973; Агафонов, 1975; Гончаренко, 1976, 1977; Меляховецкий, 1977], в офиолитах Урала [Павлов и др., 1968; Рудник, 1965; Кашенцев и др., 1971; Савельева, Степанов, 1979; Савельева и др., 1980; Гончаренко, Чернышев, 1980].

На северном фланге Аппалачского складчатого пояса, в офиолитовых массивах группы Бей-оф-Айлендс Д. Малпасом и Р. Стивенсом [1977] описаны многочисленные следы деформаций в лерцолитах и гарцбургитах, а также деформационные пере-

9

ориентировки жил пироксенитов и дунитов. На южном фланге Аппалач рассмотрены интенсивные деформации и перекристаллизация гипербазитов [Dribus et al., 1976; Hahn, Heimlich, 1977; Yurkovich, 1977]. Полифазные пластические деформации, протекавшие в широком интервале температур субсолидусной области, описаны в гарцбургитах и дунитах массива Вулкан-Пик, юго-западного Орегона [Loney, Himmelberg, 1976], в массивах Новой Каледонии [Rodgers, 1976; Moutte, Paris, 1977; Prinzhofer et al., 1980], Южных Шетландских островов [De Wit et al., 1972] и во многих других.

В этих работах подчеркиваются два факта. Во-первых, пластические деформации в перидотитах включений альпинотипных массивов, в том числе и офиолитовых, не являются эпизодическими, а широко распространены и развиты по всему объему перидотитовых массивов разновозрастных офиолитов. Во-вторых, эти пластические деформации протекают в широком интервале температур, которые охватывают и субсолидусную, и солидусную области. Это позволяет предполагать, что начиная с докембрия и в течение всего фанерозоя верхняя мантия и основание земной коры находятся в динамическом состоянии.

Многообразные деформации альпинотипных перидотитов и сопровождающие их перестройки равновесных минеральных ассоциаций являются документами адиабатической траектории движения перидотитовых масс в верхнемантийной и внутрикоровой областях.

Изменение состава перидотитов, выраженное последовательной сменой равновесных минеральных ассоциаций, которая сопровождает многофазные деформации перидотитов, изучено к настоящему времени на небольшом числе массивов [Mac Gregor, Basu, 1976; Loney, Himmelberg, 1976; Kamatsu, 1975; Dick, Sinton, 1979; Савельева, Степанов, 1979; Савельева и др., 1980].

Результаты исследований перидотитов, полученных при бурении или драгированием со дна современных океанов [Arai, 1978; Hamlin, Bonatti, 1978; Савельева, 1980], показывают последовательную смену минеральных равновесных ассоциаций от высокобарических и высокотемпературных к низкобарическим и низкотемпературным. На примере Войкаро-Сыньинского массива, подробно рассматриваемого в гл. II, показано, что изменение вещественного состава на ранних стадиях преобразования выражено значительным обеднением алюминием и кальцием при малом изменении железистости (известково-щелочной тренд); на поздних стадиях устанавливается широкий интервал изменений железистости при незначительном росте содержания алюминия (толентовый тренд) и увеличении содержания титана и щелочей. Акцессорные и рудообразующие хромшпинелиды при этом изменяют состав от высокоглиноземистых и магнезиальных к высокохромистым и железистым [Савельев, 1977].

Структурно-текстурные изменения, которые сопровождают вещественные преобразования, выражаются на ранних фазах в явлениях распада и перекристаллизации метастабильных минеральных фаз, в появлении порфирокластических зерен в ассоциации с необластическими зернами и мозаичными агрегатами новообразованных минералов. Рост количества необласт сопровождается концентрацией их в цепочки, линейные или планарные агрегаты и далее — в шлиры и полосчатые или лентикулярные обособления. Необходимо обратить внимание на то, что рассматриваемые преобразования касаются только тех стадий эволюции перидотитов, которые наблюдаются в их структурной ткани и характеризуют, таким образом, эволюцию закрытых по валовому составу систем.

# Жильная серия дунитов, пироксенитов, хромитов и габброидов среди перидотитов

Соотношение с перидотитами. Тела преимущественно жильной и реже линзовидной или трубообразной формы известны во многих массивах офиолитовых перидотитов. В наибольших количествах они встречаются среди гарцбургитов и подробно изучены в массивах Анталья [Juteau et al., 1977] и Войкаро-Сыньинском [Путеводитель ..., 1978; Савельева и др., 1980; Савельев, Савельева, 1980]. Наиболее ранние генерации обособлений дунитового и пироксенитового (энстатитовый, вебстеритовый) состава тесно связаны с системой метаморфической полосчатости в гарцбургитах. Здесь они образуют с полосчатостью согласные, прерывистые, пластообразные, линзовидные или лентикулярные обособления. В некоторых из них по простиранию можно видеть изменение состава: дуниты сменяются энстатитами и (или) вебстеритами. Часто наблюдается их ветвление с косым пересечением полосчатости гарцбургитов или ответвление жил того же состава, круто секущих гарцбургитовую полосчатость.

В пределах Войкаро-Сыньинского массива высокая концентрация таких жил приурочена к осевым зонам крупных складок течения гарцбургитов и лерцолитов, где на ограниченных участках приводит к образованию сложно построенных и часто зональных штокверков. Многочисленные жилы дунитов в центральной части штокверка, сливаясь, образуют единое тело, которое на глубине приобретает трубообразную форму. К периферии штокверка появляются жилы энстатитов, вебстеритов и диопсидитов, и далее норитов, габбро-норитов или троктолитов. Пироксенитовые жилы обычно пересекают дунитовые, однако часто можно наблюдать переход дунитовой жилы по простиранию в пироксенитовую и в сложные зональные жилы, в которых клинопироксен чаще всего образуется последним. Вместе с тем можно видеть пересечение жилами пироксенитов центральной, дунитовой части штокверка (столба) и редкие пересечения хромитовых шлиров и пироксенитовых жил дунитовыми прожилками поздних генераций.

На ряде участков массива отчетливо проявлена многократность образования таких жил и их деформации. Ранние энстатитовые и дунитовые обособления на этих участках залегают в системе полосчатости перидотитов. Они будинированы либо смяты в опрокинутые складки. Следующая генерация энстатитовых и вебстеритовых жил пересекает и смещает эти складки параллельно их осевым плоскостям, полого наклоненным к горизонту. Жилы второй генерации также сминаются в складки и, в свою очередь, пересекаются вдоль осевых плоскостей вебстеритовыми жилами последующей генерации. Поздние и наиболее мощные жилы пересекают все предшествующие и включают блоки гарцбургитов (обедненных энстатитом), дунитов к пироксенитов. Дунитовые и зональные энстатит-дунитовые жилы здесь развиваются в системе ранних генерации.

Положение жильной серии в структурной эволюции перидотитов. Приведенные выше сведения по тесной пространственной связи жильных образований с гарцбургитами, испытавшими метаморфическую дифференциацию в пределах Войкаро-Сыньинского массива, дополняются многочисленными материалами по массовым и многоактным пластическим деформациям как самих гарцбургитов, так и жил [Савельева и др., 1980; Савельев, Савельева, 1980; Гончаренко, Чернышев, 1980; Щербаков, 1981].

Пластическое течение перидотитов сопровождается как пластичными (образование полосчатости, складок пластического течения), так и хрупкими (образование жильных полостей) деформациями. При этом хорошо документируется многократность смены режимов деформациями (смятие жил в складки течения, рассечение их новыми жилами и т.д.). Во всех случаях остается несомненным факт, отражающий относительно ранний возраст гарцбургитов, которые, до того как в них появляются жилы, испытывают пластическую деформацию и диффузионно-метаморфическую дифференциацию с образованием полосчатых текстур. Прослеживание пространственных ориентировок полосчатости гарцбургитов, преимущественных простираний жил разного состава и относительного возраста показывает в пределах Войкаро-Сыньинского массива их общую конформность границам с габброидным комплексом офиолитов и генеральным простираниям геологических структур Полярно-Уральского сектора герцинид [Савельев, Самыгин, 1979; Савельев, Савельева, 1980].

В офиолитовом аллохтоне Анталья (Западные Тавриды) охарактеризована похожая ситуация [Juteau et al., 1977]. Здесь полосчатые гарцбургиты деформированы в складки, вдоль осевой плоскости которых располагаются плоскостные ориентировки оливиновых порфирокластов и линейные ориентировки агрегатов зерен хромшпинелида. Параллельно этим элементам и рассекая деформированную полосчатость гарцбургитов, располагаются жилы и прожилки пироксенитов, диопсидового и двупироксенового габбро. Сонахождение и структурное согласие структурных элементов пластического течения перидотитов и обособлений пироксенит-габбрового состава авторы рассматривают как следствие пластического течения перидотитов, сопровождаемого дифференциацией в виде частичного плавления. Важными обстоятельствами являются субгоризонтальная ориентировка и конформность структурных элементов течения тектонизированных перидотитов, ориентировка жил пироксенитов и габбро, а также полосчатости залегающих выше габброидных кумулятов.

Иная картина наблюдается в офиолитах о-ва Новая Гвинея, где аналогичные жильные образования среди полей гарцбургитов не обнаруживают наложенных деформаций, тогда как микроструктура вмещающих перидотитов несет следы рекристаллизации в твердом состоянии [Davies, 1981].

Хромиты. Многие исследования показали, что среди лерцолитов альпинотипных массивов, в том числе и офиолитовых, сингенетические хромитовые руды отсутствуют. В шпинелевых лерцолитах хромшпинелид представлен высокоглиноземистым акцессорием и не образует сколько-нибудь значимых скоплений. Гарцбургиты также не содержат сингенетических рудных обособлений хромита, а встречающиеся среди них хромитовые тела обнаруживают эпигенетическую природу [Thayer, 1964; Павлов и др., 1968; Савельев, 1977; Колман, 1979]. В альпинотипных массивах обособление хромита в рудные тела отчетливо увязывается со стадиями дифференциации перидотитов, в ходе которой происходит образование дунитовых и пироксенитовых жил. Силикатные минералы жил и рудообразующий хромшпинелид формируют равновесные минеральные ассоциации [Савельев, 1977].

Связь образования высокохромистого хромшпинелида с низкобарическими стадиями (< 8 кбар) дифференциации перидотитов подчеркивается его нахождением в равновесной ассоциации с силикатными минералами рудовмещающих жил дунит-пироксенит-габброидного состава среди гарцбургитов. Высокие субсолидусные (около 1000°C) температуры фракционной дифференциации перидотитов, сопровождаемой образованием рудовмещающих жил, показаны на материале Войкаро-Сыньинского и ряда других массивов. Если учесть еще связь рудовмещающих жил с динамометаморфизмом перидотитов и многочисленные признаки метасоматических явлений, которыми сопровождается образование рудовмещающих жил и руд [Заварицкий, 1932; Савельев, 1977], то можно прийти к выводу, что их формирование сходно с анатектоидными явлениями.

## Расслоенный ультрабазит-габбровый комплекс

В пенроузской формулировке объема офиолитовой ассоциации этот комплекс объединялся под названием "габброидного". Впоследствии за ним постепенно закрепилось название "кумулятивного" [Колман, 1979] или "полосчатого". Как представляется сейчас, оба определения неудачны, поскольку первое не учитывает присутствия значительного объема ультрабазитов, а второе исключает его основную — вещественную характеристику. Представляется целесообразным выделять этот комплекс до последующего уточнения в качестве ультрабазит-габбрового. Такое название не противоречит основному принципу первоначальной формулировки и достаточно отражает соотношение слагающих его пород.

В составе комплекса объединяются дуниты (часто включающие рудные обособления хромитов), клинопироксеновые дуниты, верлиты, оливинсодержащие и безоливиновые клинопироксениты (иногда плагиоклазовые), оливиновые габбро, троктолиты, двупироксеновые габбро-нориты, нориты и анортозиты. Сложность состава и строения комплекса подчеркивается наличием взаимопереходов практически между всеми входящими в его состав породами, а также широкими вариациями наборов пород в отдельных разрезах. Не менее характерными являются резкие контакты различных по составу пород (например, дунит – габбро-норит). Несмотря на общую пестроту строения ультрабазит-габбрового комплекса, в его составе отчетливо выделяются две различные подгруппы пород. Одна из них объединяет породы ультраосновного состава, другая — разнообразные по составу габброиды. Породы ультраосновной подгруппы обычно отделяют тектонизированные перидотиты от габброидной подгруппы пород: следуя от перидотитов, мы встречаем вначале дуниты, затем дуниты, насыщенные телами верлитов, клинопироксенитов и троктолитов, а потом полосчатые или массивные габброиды. Известны случаи непосредственного контакта габброидов с перидотитами в виде габброидных апофиз в них либо нахождения среди габброидов ксенолитов перидотитового состава и разного размера.

Подгруппа ультраосновных пород. Она включает дуниты, верлиты, клинопироксениты, троктолиты и анортозиты, обычно связанные постепенными взаимопереходами. Эпизодически среди пород этой группы изредка встречаются лерцолиты, гарцбургиты и ортопироксениты. Общая мощность толщи, слагаемой этими породами, является неустойчивой и колеблется от первых десятков до сотен метров.

Дуниты, внешне однородные и массивные, в разрезах отчетливо тяготеют к контакту с тектонизированными гарцбургитами, образуя вокруг них во многих офиолитовых разрезах отчетливо выраженную оболочку переменной мощности. В зоне, непосредственно примыкающей к гарцбургитам, дуниты довольно однородны по составу и содержат местами изолированные тела хромитов. На некотором удалении от гарцбургитов дуниты насыщены порой многочисленными телами различной формы (облачные, трубообразные скопления с размытыми границами, резкие жильные обособления, шлиры и т.п.), представленными верлитами, клинопироксенитами, габброидами. В этом случае дуниты образуют только общую ткань толщи, в которой хаотично рассеяны тела пород перечисленного состава.

Известны случаи полосчатого суб- и ритмичного строения толщи дунитов в массивах Вуринос (Греция) [Jackson et al., 1975] и Пойнт Сол (Калифорния) [Hopson et al., 1975]. Выражается это в последовательном чередовании полос, обогащенных или обедненных рудообразующим хромшпинелидом или клинопироксеном, при котором в сторону от контакта с тектонизированными перидотитами хромшпинелид постепенно исчезает, а количество клинопироксена нарастает до полного вытеснения оливина. Как правило, пространственная ориентировка полосчатости бывает конформной контакту дунитов с тектонизированными перидотитами и габброидами. Эти наблюдения и некоторые структурные особенности ткани пород приводят многих исследователей к выводу о кумулятивной природе ритмичности, образование которой подразумевает достаточно спокойные условия кристаллизации. При определении кумулятивной природы хромитов, которые образуют среди дунитов полиформные рудные обособления, обычно обращают внимание на идиоморфность хромшпинелида внутри зерен оливина, ксеноморфность в интерстициальных позициях и на полосчатый или лентикулярный рисунок рудных текстур. За рамками обсуждения обычно остаются такие важные особенности, как часто наблюдаемое комбинирование идиоморфных кристаллов хромшпинелида внутри оливинов в цепочки зерен, ориентированные в определенном направлении; закономерно ориентированная лепешковидная или овалоидная форма скоплений интерстициальных ксеноморфных зерен; наличие прямой и обратной градационной полосчатости хромитов, меняющейся от пропластка к пропластку либо по простиранию одного пропластка; и, наконец, широкое развитие в полосчатых рудах текстур пластического течения, таких, как цементация оливинхромитовым агрегатом оскольчатых обломков дунита с хромшпинелидом и без него, дихотомическое и пересекающееся ветвление рудных пропластков, складки ротационно стабильного и нестабильного многофазного пластического течения, сопровождавшегося рекристаллизацией оливина и хромшпинелида. При этом неоправданно опускается вопрос об участии высокотемпературных пластических деформаций и сопряженного массопереноса.

Верлиты, клинопироксениты, троктолиты и анортозиты представляют собой породы с переменными количественными соотношениями оливина, клинопироксена и пла-

гиоклаза, внешне массивные, но неоднородные по структуре и текстуре. Породы этой подгруппы обычно незначительно удалены от тектонизированных перидотитов, от которых, как правило, отделены толщей дунитов. За немногими исключениями поля их развития характеризуются большой пестротой строения, обусловленной мегабрекчиевым обликом структуры толщи в целом. В толщине дробно чередуются широко варьирующие по размерам оскольчатые или плитообразные блоки дунитов, верлитов и клинопироксенитов, цементируемые линзо- и жилообразными телами верлитов, клинопироксенитов, троктолитов, а иногда габброидов. На Войкаро-Сыньинском массиве [Морковкина, 1964, 1967; Путеводитель ..., 1978; Савельев, Савельева, 1980], несмотря на пестроту и некоторую хаотичность пространственной ориентировки границ этих пород, их преобладающие простирания укладываются в общее направление, конформное границам всей ультрабазит-габбровой толщи.

Состав жил, цементирующих блоки, непостоянный. В пределах одной жилы можно видеть смену по простиранию оливинового, двупироксенового, диопсидового габбро и анортозита. Можно также наблюдать переход по простиранию в одной жиле от габбро к клинопироксениту. В ряде случаев выклинивающиеся жилы габброидов и клинопироксенитов продолжаются по простиранию цепочками зерен диопсида или плагиоклаза. Строение цементирующих тел и жил обычно бывает очень сложным. Наиболее часто наблюдается полосчатое строение, как правило асимметричное, обусловленное чередованием пород разного состава. Отмечаются, например, разрезы жил, в которых от висячего контакта к лежачему троктолиты сменяются габбро-норитами, затем диопсидовыми габбро и далее анортозитами. Встречаются жилы, сложенные в центральной части мелкозернистыми разностями, в зальбандовых — пегматоидными. Наряду с массивными текстурами в породах жил часто встречаются порфиробластовые, бластомилонитовые, формирующиеся на уровне устойчивости парагенезиса оливин плагиоклаз.

Довольно разнообразны по строению и контакты жил с цементируемыми блоками. В простых случаях контакт выражен резкой сменой пород без изменения размеров зерен в приконтактовой зоне. Нередко этот тип контактов усложняется укрупнением зернистости пород жил к эндоконтакту вплоть до появления пегматоидных текстур. В других случаях дуниты в экзоконтакте насыщены неравномерной разнозернистой вкрапленностью клинопироксена и (или) плагиоклаза. Эти минералы либо выполняют интерстиции между оливинами или пироксеном в виде ксеноморфных зерен, либо образуют скелетные кристаллы (пойкилобласты) разного размера. Неравномерность распределения этих минералов выражается в образовании неправильных облачных скоплений в дунитах, в образовании цепочек и микропрожилков, субпараллельных контактам жил. Полосчатость внутри цементирующих пород, сопровождающие их прожилки, цепочечные скопления диопсида и плагиоклаза образуют сопряженные системы плоскостной и линейной ориентировок, которые огибают и обтекают цементируемые блоки.

В целом аналогичная картина наблюдается среди пород этой группы в офиолитовых массивах группы Бей-оф-Айлендс. Д. Малпас и Р. Стивенс [1977] рассматривают дуниты, пироксениты и габбро как продукты дифференциации тектонизированных перидотитов вблизи сейсмической границы Мохоровичича. В этих породах они выделяют многочисленные признаки деформаций: дискордантность ориентировки полосчатости в ультраосновных и основных членах разреза, изменчивую протяженность, дихотомическое и пересекающееся ветвление пропластков разного состава, резкие колебания их мощности, прямые и опрокинутые падения пластов, быстрые изменения направления роста зернистости, сравниваемые по образованию с "дифференциацией потока", присутствие текстур типа псевдокосой слоистости.

Большинство офиолитовых массивов пока мало изучено в этом отношении. Однако рассмотренные материалы достаточно четко иллюстрируют наиболее важные закономерности пространственного размещения, основые взаимоотношения и, что особенно важно, большую роль динамических процессов в формировании подгруппы ультраосновных пород ультрабазит-габбрового комплекса. Устойчивая равновесная ассоциация в породах оливина и плагиоклаза показывает, что образование большей их части происходило при давлениях не выше 8 кбар. С другой стороны, многие текстурно-структурные особенности пород допускают признание широкого участия в их генезисе как расплавной, так и флюидной фазы.

Подгруппа габброидов. Эта подгруппа включает гиперстеновые, оливиновые и безоливиновые нориты, диопсидовые, оливиновые и безоливиновые габбро, а также двупироксенвые габбро-нориты и анортозиты с габбровой или субофитовой структурой. В офиолитовых разрезах преобладают габбро-нориты; другие разновидности встречаются в подчиненных количествах или эпизодически. В качестве ксенолитов среди габброидов наблюдаются крупные (до нескольких кубических километров в объеме) дискордантные блоки тектонизированных перидотитов или пород ультраосновной подгруппы рассматриваемого комплекса.

По структурно-текстурным особенностям габброиды этой подгруппы принято подразделять на расслоенные — с кумулятивно-циклическим строением — и массивные со скрытым циклическим или нециклическим разрезом. Взаимоотношение полосчатых и массивных текстур в габброидах изучено мало и на ограниченных участках. Вместе с тем можно отметить, что габброиды с полосчатыми или трахитоидными текстурами залегают обычно между толщами дунит-верлит-пироксенитового состава (или тектонизированными перидотитами) и габброидами с массивными текстурами. Разрезы таких пород очень часто неоднородны по строению и составу как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении.

Массивные габброиды иногда непосредственно контактируют с толщами дунитверлит-пироксенитового состава и тектонизированных перидотитов. Общая вещественно-структурная неоднородность строения габброидных толщ характеризует динамическую обстановку их формирования.

Пространственная ориентировка ранних генераций полосчатости — кумулятивной или динамометаморфической — обычно конкордантна границам всего ультрабазитгаббрового комплекса с тектонизированными перидотитами и, что важно, поздним генерациям текстурных элементов, которые характеризуют пластическое течение перидотитов в твердом состоянии. Внутри тектонизированных перидотитов этим текстурам течения обычно конформны многочисленные жилы дунит-пироксенит-габбрового состава. В некоторых детально изученных разрезах офиолитов, в направлении к контакту с тектонизированными перидотитами наблюдается увеличение выраженности динамометаморфической полосчатости и фаз деформации ранней полосчатости, рост числа поколений складок, нарастание числа поколений жил габброидов того же состава, прорывающих ранние складки, сминаемые в новые и прорываемые последующими поколениями жил.

Один из контактов толщи габброидов, как и всего ультрабазит-габбрового комплекса, в полных и ненарушенных разрезах офиолитов обычно срезается субинтрузивными телами офитовых или субофитовых габбро, габбро-диабазами или диабазами дайкового комплекса либо перекрывается подушечными базальтами или осадками. В связи с этим мощность габброидов часто меняется от разреза к разрезу и колеблется от первых десятков или сотен метров до 3-5 км. Ее резкая изменчивость является, по-видимому, характерной и важной чертой толщ габброидов.

Во многих офиолитовых разрезах (Папуа – Новая Гвинея, Новая Каледония, Оман, Анталья, Кипр, Ньюфаундленд и др.) породы габброидной подгруппы располагаются структурно и гипсометрически выше тектонизированных перидотитов и ультрабазитовой подгруппы пород комплекса. В покрове Анталья детальными структурными наблюдениями показано, что ориентировка элементов кумулятивной и деформационной текстур внутри габброидов конкордантна ориентировке поздних генераций текстур пластического течения гарцбургитов и практически горизонтальна. В обоих случаях габброиды рассматриваются как продукты частичного плавления перидотитов, а общая ориентировка их текстур – как следствие совместного течения от центра спрединга.

# Комплекс субинтрузий и лав ультраосновного, основного и кислого состава

Комплекс субинтрузивных, экструзивных пород и лав ультраосновного, основного и кислого состава присутствует в том или ином виде практически во всех ненарушенных разрезах офиолитов. Он содержит две контрастные по составу группы пород. Наиболее многочисленная объединяет оливин-диопсидовые и диопсидовые габбро, габбро-диабазы и диабазы с офитовыми и субофитовыми структурами, часто преобразованные в амфиболовые такситовые габбро. Значительные объемы пород этой группы слагают лавы (часто с подушечной отдельностью), отвечающие по составу пикритам, коматиитам, оливин-нормативным, гиперстен-нормативным и кварц-нормативным порфиритовым или афиритовым базальтам — толеитам, а также щелочным и высокоглиноземистым базальтам. Подчиненное положение по объему занимает группа субинтрузивных трондьемитов — тоналитов и сопряженных экструзий и лав риолитового или дацитового состава. Р. Колман [1979] оценивает относительный объем кислых выплавок в этой группе пород величиной в первые проценты. Вместе с тем существуют разрезы, где их количество может достигать 40-60%.

Наиболее полный обзор проблем, связанных с образованием этих пород, впервые был изложен Т. Тайером [1978], а позднее дополнен А.С. Перфильевым и Н.Н. Херасковым [1980]. До этого было принято считать, что рассматриваемый комплекс непосредственно наращивает разрез ультрабазит-габбрового комплекса, который, таким образом, прямо переходил в толщи основных лав, ассоциирующихся с осадками [Колман, 1979]. А.Л. Книппер [1978], затем Т. Тайер [1978] впервые обратили внимание на то, что породы этого комплекса имеют интрузивные контакты с тектонизированными перидотитами и породами расслоенного ультрабазит-габбрового комплекса, которые к моменту интрудирования имели сформированные кумулятивные текстуры и претерпели метаморфизм. Т. Тайером было замечено существенное несоответствие механизма формирования дайковых тел основным постулатам концещии спрединга. Эти положения были подтверждены другими примерами офиолитовых разрезов [Путеводитель ..., 1978; Семенов и др., 1978; Коптева и др., 1979; Перфильев, Херасков, 1980].

# Породы основного и ультраосновного состава

Основные доказанные положения в изучении этой группы пород сводятся к следующему.

1. Породы основного состава пространственно тяготеют к расслоенному ультрабазит-габбровому комплексу, часто пересекая его и тектонизированные перидотиты.

2. Субинтрузии диопсидовых или оливин-диопсидовых габбро образуют субгоризонтальные силловые залежи (иногда многоярусные и относительно разновозрастные). Апофизы этих силлов в виде многочисленных даек разных поколений, интрудирующих одна другую, ответвляются от силлов как в надкровлевую, так и в приподошвенную область. Надсилловые толщи характеризуются некоторой зональностью строения. Нижняя зона, примыкающая к силлам, часто нацело состоит из многих поколений даек. Выше располагается зона, в пределах которой количество даек сокращается. В междайковых пространствах располагаются блоки (скрины), которые представлены в разных разрезах базальтовыми лавами, породами ультрабазит-габбрового комплекса и тектонизированными перидотитами. В верхней зоне разрезов удается наблюдать переходы от относительно редких даек к лавовым силлам и потокам, которые чередуются с морскими осадками. Расстояние от кровли силлов до первых осадочных пачек измеряется первыми сотнями метров [Перфильев, Херасков, 1980].

3. Однотипные породы рассматриваемого комплекса из офиолитовых ассоциаций фанерозоя и офиолитоподобных ассоциаций докембрия обнаруживают некоторые вариации состава.

В раннедокембрийских зеленокаменных поясах [Федоровский, Грачев, 1980], для части которых можно предполагать рифтогенную природу, среди ритмично построенных вулканогенных разрезов чередуются коматиит-пикритовые вулканиты и базальты. В составе базитовых выплавок в верхах общего разреза часто отмечается смена толеитового тренда известково-щелочным трендом фракционирования. Коматиитовые выплавки в этих толщах играют существенную роль на ранних стадиях формирования магматических шиклов.

В раннепротерозойских рифтогенных структурах (Карелия, Кольский полуостров, Байкало-Витимская горная страна и в ряде других) общая закономерность вещественной эволюции в целом сохраняется. Количество коматиитов вместе с тем либо сокрашается, либо они отсутствуют, и их место знаимают пикриты и (или) оливиновые базальты, которые появляются в разрезе магматитов после толеитов и известковошелочных вулканитов.

В фанерозойских офиолитовых ассоциациях в качестве начальных выплавок преобладают щелочные, высокоглиноземистые базальты и толеиты, а пикриты появляются эпизодически с этого рубежа и позже, часто после базальтов с известково-щелочным типом фракционирования. В составах базальтов офиолитов многих складчатых поясов часто (Аппалачи, Урало-Монгольский пояс) обнаруживаются известково-щелочные тренды фракционирования, практически с начальных поколений выплавок, за которыми следует извержение пикритов или марианит-бонинитов.

В мезозойско-кайнозойских офиолитоподобных и офиолитовых ассоциациях присутствие среди ранних генераций магматитов шелочных базальтов особенно заметно. Обилие щелочных базальтоидов среди продуктов магматизма континентальной стадии рифтообразования прекрасно иллюстрируется разрезами Афарско-Эфиопско-Кенийской зоны [Davidson, Rex, 1980], районов Эль-Бирка и Тихам-Азира красноморского побережья Аравии [Колман и др., 1973]. На ранних стадиях формирования океанической структуры изливались палеоценовые щелочные базальты Аравийского моря [Dmitriev, 1974]. Отмечаются нефелин-нормативные базальты и среди ранних продуктов вулканизма офиолитовых серий пояса Тетис [Колман, 1979].

На примере Тихам-Азира Р. Колман и др. [1979] показали, что на последующей стадии эволюции структуры – при образовании внутриконтинентального рифта Красного моря с корой океанического типа - щелочно-базальтоидный магматизм сменяется излияниями толеитовых и высокоглиноземистых базальтов, формирующих основной объем рассматриваемого комплекса. Образование шелочных базальтов на инициальных стадиях рифтообразования происходило под континентальной корой. Обогащение этих магм рядом некогерентных элементов может быть связано как с направленностью фракционирования, так и с контаминацией за счет фракционного плавления некоторого объема континентальной коры. Выплавление толеитовых и высокоглиноземистых базальтов Р. Колман с соавторами предполагают в гипсометрически выше залегающих очагах магмогенерации, положение которых для районов, находящихся восточнее (хребет Карлсберг в Индийском океане), характеризуется глубинами менее 20 км [Белевцев и др., 1979; Савельева и др., 1980; Цветков и др., 1980].

Кипрское совещание по офиолитам [Ophiolites, 1980] и другие материалы [Echeverria, 1980] показывают, что коматиит-пикритовые выплавки изредка присутствуют среди мезоэойско-кайнозойских офиолитовых субинтрузий и лав, фиксируясь в разрезах относительно позже толеитов, кварц-нормативных и высокоглиноземистых базальтов (острова Кипр, Горгона). Широкое проявление известково-щелочного тренда фракционирования в вещественной эволюции дайково-эффузивных магматитов [Myashiro, 1975] показывает, что соотношение режимов фракционирования магм и структурообразования диктуется спецификой пространственной траектории магмогенерирующих очагов. При недостатке надежного материала возможно отнесение в состав офиолитовой ассоциации продуктов магматизма эмбрионально развитых островодужных серий, которые могут содержать породы близкого к офиолитам состава [Савельев, 1981]. 2. 3ak. 187

#### Породы кислого состава

В детально изученных разрезах дайково-эффузивного комплекса офиолитов дайки или интрузии гранофиров и трондьемит-тоналитов, экструзии и лавы дацитов-риолитов встречаются чаще среди поздних или последних поколений выплавок. Т. Тайер [1978] приводит примеры многократного чередования внедрений основного и кислого состава, однако случаи, в которых формирование комплекса начиналось бы с кислых интрузий и лав, почти неизвестны. Исключением могут служить малоизученные осадочно-вулканогенные разрезы меловой океанической коры в южных Андах (Патагония), которые подстилаются верхнеюрскими кислыми вулканитами, перекрывающими континентальный фундамент [Dalziel et al., 1975].

Остается нерешенным до конца вопрос о принадлежности крупных тел тоналитов, пространственно ассоциирующихся с разрезами офиолитов. Описанное Т. Тайером чередование многих поколений трондьемит-тоналитов и диабазов в составе дайковой серии показывает, что существует определенная часть таких пород в составе офиолитовой ассоциации, которая, по мнению Р. Колмана, является продуктом магматической дифференциации базальтовых выплавок. В офиолитах Кипра трондьемит-тоналиты структурно подстилают часть толщи габбро и диабазовых даек, но пересекают местами границу между двумя этими толщами. Рассматриваемые здесь как остаточные выплавки, они вместе с тем могут быть интерпретированы и как послеофиолитовые внедрения вдоль плоскостей разрывов.

Довольно крупный массив трондьемит-тоналитов формации Литл Порт в офиолитовом комплексе Бей-оф-Айлендс рассматривается в качестве завершающего члена офиолитовой ассоциации на том основании, что он прорывается дайками диабазов и по радиологическому датированию оказывается несколько древнее (504 ± 10 млн. лет) амфиболитов (460–470 млн. лет) из метаморфических ореолов в подошве офиолитовых аллохтонов [Williams, Talkington, 1979]. В офиолитах Тихам-Азира трондьемитовые гранофиры прорывают оливиновые габбро и дайки диабазов и являются, таким образом, среди них наиболее молодыми породами [Колман и др., 1979].

К несколько иной интерпретации приходится прибегать при рассмотрении тоналитовдиоритов, ассоциирующихся с офиолитами Войкаро-Сыньинского разреза. Массив этих пород, сопоставимый по протяженности с выходами пород офиолитовой ассоциации, располагается между разрезами офиолитовой и островодужной ассоциаций. В области, где расположен тоналитовый массив, офиолитовая толща расчленена на различного размера пластины, совмещенные по зонам плагиоклаз-роговообманковых бластомилонитов и плагиогранитных мигматитов. Тоналиты располагаются внутри наиболее крупной зоны амфиболитовых бластомилонитов, окружены оболочкой тоналитовых мигматитов, гнейсов, местами меланотоналитов и габбро-диоритов и содержат ксенолиты офиолитовых пород. Местами тоналиты непосредственно контактируют с перидотитами или габброидами либо проникают в них в виде апофиз. Аналогичные соотношения тоналитов с породами офиолитовой ассоциации можно видеть в разрезах Севано-Акеринской зоны Малого Кавказа, в районе оз. Севан.

Материалы такого рода показывают, что периоду формирования тоналитов предшествовало (или сопровождало его) мощное сдваивание и скучивание разреза офиолитов, между блоками которого происходило формирование тоналитовых гнейсо-мигматитов и тоналитов. Существует еще одна важная деталь. На Войкаро-Сыньинском массиве с полями тоналитов тесно ассоциируют интрузии гиперстен-биотитовых диоритов. Известно [Лупанова, Маркин, 1964], что эти диориты имеют активные контакты с известняками среднего девона, которые переслаиваются с вулканитами островодужной ассоциации силурийско-девонского возраста. Обратимся к некоторым общим вопросам, которые возникают при рассмотрении вещественно-структурных характеристик офиолитовой ассоциации пород.

Как видно из набора пород ассоциации, главными и определяющими ее индивидуальные черты являются ультрабазит-базитовые образования. В настоящее время их глубинная, верхнемантийная природа не вызывает сомнения у большинства исследователей независимо от различия воззрений на механизмы их генерации. Вместе с тем специфичность связи офиолитовой ассоциации пород со складчатыми поясами и ее нахождение в определенной части общего разреза этих структур заставляют ограничивать круг условий и механизмов ее формирования.

Связь образования офиолитовой ассоциации пород с формированием впадин океанического типа, показанная А.В. Пейве [1969], позволила поставить эти явления в зависимость от процессов, протекающих в верхней мантии. Таким образом, была получена возможность расшифровывать динамические процессы, которые протекают в верхнемантийной и подкоровой областях.

Несомненная связь образования офиолитовой ассоциации пород с тектонически активными областями — орогенными поясами континентов или центрами спрединга в структурах океанического типа [Nicolas, Jackson, 1972] — выдвигает в качестве основной причины ее формирования термально-тектоническую активизацию вещества верхней мантии. Присутствие этой ассоциации в складчатых поясах от раннепротерозойского до кайнозойского возраста показывает явную периодичность процесса, постоянство его воспроизведения и, таким образом, отражает аналогию необходимых условий формирования. Рассмотрим наиболее важные из них.

Обязательным членом офиолитовой ассоциации, присутствующим в ее полных разрезах, которые сохранились в складчатых поясах и наблюдаются в современном океане, являются перидотиты. Латерально и по вертикали перидотиты неоднородны. Это выражено в пространственных изменениях их минерального состава (шпинелевые и плагиоклазовые перидотиты, гарцбургиты), в степени их деформированности и вещественной дифференциации в пределах отдельных офиолитовых массивов разновозрастных складчатых поясов и разных участков акватории современного океана. Участки с неоднородным составом перидотитов могут увязываться в системы разной формы: линейной (типа срединно-океанических, окраинноморских или внутриконтинентальных центров спрединга) или изометричной (меж- и внутриконтинентальные впадины с корой океанического типа).

Наиболее ранними среди пород, охарактеризованных на сегодня в офиолитах, являются шпинелевые лерцолиты. Можно полагать, что они, в свою очередь, формировались по гранатовым перидотитам [Hamlyn, Bonatti, 1980]. Шпинелевые и образованные по ним плагиоклазовые лерцолиты слагают либо изолированные блоки, либо остаточные ядра среди облекающих их гарцбургитов. По соотношениям этих пород и в ряду последовательности равновесных минеральных ассоциаций гарцбургиты можно отнести к относительно более поздним образованиям, чем лерцолиты.

Многие исследователи связывают явления высокотемпературной (более 1000°С) твердофазной перекристаллизации и изменение составов сосуществующих фаз с процессами диффузионного массопереноса, который осуществляется сквозьзерновым и (или) межзерновым течением либо перекристаллизацией. Широкое развитие этих явлений говорит о значительных масштабах массопереноса под воздействием дифференциального сжатия общирных перидотитовых масс. Большинство таких явлений хорошо согласуется с эффектами, которые предсказываются механизмами диффузионной дифференциации [Bell, Mao, 1972].

Ранние стадии пластического течения перидотитов характеризуются преобладанием субвертикальных (подобных течению в грифоне), а поздние — субгоризонтальных перемещений. В целом они показывают, что высокотемпературное пластическое течение перидотитов в твердом состоянии и сопровождающий его массоперенос начались до образования ультрабазит-габбрового комплекса и продолжались в ходе его формирования.

Смена равновесных минеральных ассоциаций, наблюдаемая при переходе от гранатового лерцолита к шпинелевым и далее – к ассоциации гарцбургит-плагиоклазовый лерцолит (без образования дунит-пироксенит-габброидных жильных серий) – отражает такой ход вещественной эволюции перидотитов, который сравним с динамически равномерной адиабатической декомпрессией пород в виде петрохимически закрытых систем. Перидотиты, испытавшие в этих условиях наиболее полную структурно-вещественную эволюцию, представлены низкобарическими (менее 8 кбар) плагиоклазовыми лерцолитами.

Часто в офиолитовых перидотитах с плагиоклазовыми лерцолитами тесно ассоциируют на одном латеральном уровне значительные массы шпинелевых лерцолитов. Присутствие в таких разрезах шпинелевых лерцолитов, неравновесных по давлению с сосуществующей плагиоклазовой фацией, по-видимому, отражает нарушение оптимального адиабатического режима за счет значимых изменений отношения скорости подъема и скорости остывания перидотитовых масс.

Оценить скорость движения перидотитов на раннем этапе их перемещения пока затруднительно. Две группы достоверных оценок — радиологическое датирование последовательно сменяющихся в перидотитах равновесных минеральных ассоциаций и скорость деформаций по плотности дислокаций в минералах — находятся в начальной стадии разработки. Очень интересными являются данные по офиолитовым перидотитам Ньюфаундленда, которые показывают, что их начальное деплетирование в отношении Rb и Sr и развитие в качестве замкнутой Rb-Sr системы произошло задолго до образования офиолитовой ассоциации [Jackobson, Wasserburg, 1979]. Эти данные могут быть поняты и таким образом, что процесс, завершаемый образованием офиолитовой ассоциации, подготавливался весьма длительно.

Образование офиолитовой ассоциации путем деплетирования мантийных гранатовых перидотитов принимается сейчас многими петрологами и геологами. Сторонники тектоники плит рассматривают этот механизм в качестве ведущего при образовании базальтов в срединно-океанических, окраинноморских и внутриконтинентальных центрах спрединга. В синтезированных модельных разрезах офиолитов, которые строятся на основе ранее приведенных примеров [Coleman, 1971; Greenbaum, 1967; Колман, 1979], толщу габброидов рассматривают в качестве верхнего члена разреза стратифицированного ультрабазит-габброидного комплекса, а породы ультрабазитовой подгруппы — в качестве ультраосновных кумулятов нижней части разреза. Проводя аналогию с расслоенными ультрабазит-габбровыми плутонами платформенных областей, авторы модели не останавливаются на причинах отсутствия в основании ультрабазит-габбрового комплекса офиолитов характерной части разреза расслоенных плутонов — базальной (закалочной) габброидной толщи. Универсальность модели нарушается еще и случаями непосредственного контакта габброидов с тектонизированными перидотитами (Папуа-Новая Гвинея, Новая Каледония, Войкаро-Сыньинский массив).

Вместе с тем существует большое количество наблюдений, которые показывают наличие ультрабазит-габбрового комплекса структурно ниже тектонизированных перидотитов или одновременно в их подошве и кровле [Mac Kenzie, 1960; Green, 1964; Challis, 1965; Karamata, 1968; Савельева, Савельев, 1970, 1977; Malpas et al., 1973; Буртман и др., 1974; Mannac, Стивенс, 1977; Путеводитель..., 1978; и др.]. Эта модель либо обходит молчанием отсутствие в подошве таких разрезов базальной краевой группы габброидов, обычно подстилающей расслоенные интрузии, либо подразумевает, что они срезаны при тектоническом проскальзывании одного комплекса по отношению к другому. Более того, моделируя таким образом соотношения комплексов, ее авторы разрывают кинетически единый профиль деплетирования – шпинелевые лерцолиты гарцбургиты – дуниты+хромиты – пироксениты+габбро – на разновозрастные стратиграфические единицы разреза профиля магматической дифференциации. Очевидно, что признание процесса деплетирования подразумевает первичность и относительно ранний возраст перидотитов. Такой подход, однако, приводит каждый раз к потере в реальных разрезах источника базитов, который постоянно оказывается за пределами досягаемости прямых наблюдений и домысливается только на основе синтеза.

Д. Малпас и Р. Стивенс [1977] предлагали рассматривать габбро-амфиболиты в подошве тектонизированных перидотитов в качестве метаморфических базальных ореолов офиолитовых аллохтонов, образованных при их надвигании на осадки континентального склона и шельфа. Эта интерпретация хорошо аргументирована для офиолитовых аллохтонов группы Бей-оф-Айлендс, но не может быть распространена на ситуации, в которых тектонизированные перидотиты либо структурно подстилаются неметаморфизованными породами ультрабазит-габбрового комплекса, либо одновременно подстилаются и перекрываются ими.

А.С. Перфильев [1979], а также другие исследователи [Буртман и др., 1974; Ленных и др., 1978] рассматривают такие разрезы на Урале как результат деформации первоначально горизонтальных слоев тектонизированных перидотитов и вышележащей ультрабазит-габбровой толщи в опрокинутую антиклинальную складку, в которой по обе стороны от перидотитового ядра симметрично повторяются выходы пород ультрабазит-габбрового комплекса. Несмотря на логичность и простоту, эта схема не нашла подтверждения периклинальным сопряжением пород ультрабазит-габбрового комплекса из кровли и подошвы перидотитов.

Для Войкаро-Сыньинского массива показано, что породы ультрабазит-габбрового комплекса, которые подстилают тектонизированные перидотиты, являются самостоятельной тектонической пластиной со своей метаморфической и структурной историей эволюции. Существенным недостатком этой интерпретации является противоречие наблюдаемой симметричности залегания пород ультрабазит-габбрового комплекса по отношению к тектонизированным перидотитам.

Новосибирские петрологи во главе с Г.В. Пинусом рассматривают многие из наблюдаемых взаимоотношений ультрабазитов и базитов офиолитовой ассоциации как следствие внедрения расплавов габбро в перидотиты и их активного биметасоматического взаимодействия. Это представление, однако, не охватывает проблем, связанных с режимами и механизмами выплавления базальтов и формированием ассоциации.

На примере перидотитовых массивов корневых зон и офиолитовых аллохтонов в поясе Тетис [Nicolas, Poirer, 1976] показана связь образования габброидных жил с высокотемпературными пластическими деформациями и частичным плавлением перидотитов. Петрологическая сторона этой проблемы при этом не рассматривается.

Петрологические аспекты образования базальтовой магмы в ходе деплетирования перидотитов изучаются многими петрологами. Наиболее полно состояние этой проблемы изложено в последней сводке Х. Йодера [1979], в которой он определенно связывает генерацию базальтовой магмы с адиабатическими преобразованиями, а также с явлениями пластического течения и массопереноса в высоконагретых перидотитах. Условия их структурной эволюции Х. Йодер не рассматривает. Иной подход к проблеме осуществлен на примере перидотитовых массивов Джозефина (штат Орегон) и Рэд Хиллз (Новая Зеландия) [Dick, Sinton, 1979], а также авторами настоящей работы на примере перидотитовых массивов Урала и некоторых перидотитов современного океана. Анализ взаимосвязанных рядов сменяющихся равновесных минеральных ассоциаций и стадий пластического течения перидотитов показал, что ответственными за дифференциацию вещества перидотитов на остаточный рестит и отделяющийся габброидный материал являются многостадийные высокотемпературные пластические деформации перидотитов и вызванный ими массоперенос. Этот вывод хорошо согласуется сэффектами, которые предсказывает петрологическая модель Х. Йодера [1979].

Принимая в качестве постулата модель рестирования перидотитов на конечные продукты – дунит+пироксенит+габбро, следует, по-видимому, признать, что в ассоциации существуют два типа пространственных соотношений перидотитов и пород ультрабазит-габбрового комплекса, которые характеризуют внешне различные вещественно-структурные обстановки единого процесса. Один из типов развивается внутри перидотитовых блоков. Он характеризует зональность расположения и последовательность формирования равновесных минеральных ассоциаций в ряду от вмещающей породы к центру сгустков, шлиров. Здесь прослеживается непрерывный ряд пород: тектонизированный шлинелевый лерцолит → плагиоклазовый лерцолит → гарцбургит → дунит.

Дунит-пироксенит-габбровая серия жильных пород, распространенная среди тектонизированных перидотитов, прямо связана с теми участками тектонизированных перидотитов, где процессы пластической или хрупкой деформации и массопереноса получили наибольшее развитие. По вещественному составу породы дунит-пироксенит-габбровой жильной серии тесно связаны с тектонизированными перидотитами, в целом наследуют их минеральный состав и являются продуктами их дифференциации. Пространственная ориентировка жил дунитов, пироксенитов и габбро обнаруживает общую конкордантность с поздними текстурными элементами высокотемпературного пластического течения перидотитов и внутренними структурными элементами пород ультрабазит-габбрового комплекса.

Смена минеральных равновесных ассоциаций сопровождается многочисленными явлениями вязкого течения перидотитов в твердом состоянии и вызванного им массопереноса при субсолидусных температурах 900–1000°С. По количеству устанавливаемых этапов деформаций тектонизированные перидотиты имеют более сложную и, по-видимому, более длительную историю, нежели породы дунит-пироксенит-габбровых жил среди перидотитов и породы ультрабазит-габбрового комплекса.

Формирование ассоциации гарцбургитов, пространственно и вещественно сопряженной с дунит-пироксенит-габброидной жильной серией, фиксирует существенное нарушение замкнутости петрохимической системы перидотитов в целом как для малых, так и для больших объемов (измеряемых кубическими километрами), из которых продукты фракционной дифференциации выводятся за их пределы в виде жил пироксенитового или габбрового состава. Процесс, как и в случае с плагиоклазовыми лерцолитами, происходит в условиях устойчивости оливин-плагиоклазовой ассоциации.

Образование многочисленных жильных полостей в перидотитах, а также многократность деформации вмещающих пород и жил, повторяющееся жилообразование отражают динамически неоднородную картину чередующихся вязких и хрупких деформаций. Такая изменчивость режима может быть только следствием большой пространственной изменчивости отношения скорости деформаций и температуры пород. Кроме того, образование жильных полостей допускает возникновение взрывного режима адиабатической декомпрессии.

В процессе образования плагиоклазовых лерцолитов и дунит-габброидных жил участвуют весьма значительные массы разогретых пород (выше 1000°C) с низкой теплопроводностью, что предполагает значительный исходный запас энергии перидотитов как системы. Если предварительно остывание не зашло слишком далеко, то общирные масштабы пластического течения и массопереноса в перидотитах, испытавших адиабатический подъем в область малых глубин, и возможное участие взрывной декомпрессии должны неизбежно вызвать рост температуры, что должно понижать вязкость пород и как следствие давать новый рост скорости деформации. Такой процесс мог продолжаться до тех пор, пока поддерживался постоянный уровень дифференциального давления (стресса) и оставался неисчерпанным источник высоконагретого материала дифференциации [Shaw, 1969, 1973; Йодер, 1979].

Все сказанное допускает в силу закона сохранения энергии возможность дополнительного разогрева системы до температур выплавления базальтовых котектик с переменным участием оливина, гиперстена, диопсида и анортита. Динамически нестабильный режим в области выплавления базальтоидов допускает также существование повышенной и одновременно неравномерной в пространстве дегазации CO<sub>2</sub> и (или) H<sub>2</sub>O, которые влияют на выплавление базальтов того или иного состава.

Другой тип соотношений ультрабазитов и базитов развивается по периферии перидотитовых блоков и повторяет (в перевернутом виде) зональность и соотношения пород в первом типе: тектонизированный шпинелевый лерцолит — тектонизированный гарцбургит с жилами дунитов, пироксенитов и габброидов — дуниты — толща верлитов, клинопироксенитов и троктолитов — толща оливин-гиперстен-диопсид-плагиоклазовых габброидов. Оба типа близки и характеризуют автохтонный кинетический ряд адиабатического деплетирования с образованием дунитового рестита и габброидной выплавки. Оба ряда характеризуются нарастанием количества этапов и интенсивности деформаций до момента обособления расплавленных фаз габброидов, в которых число деформаций всегда минимальное в сравнении с перидотитами и дунитами.

В рассматриваемой ситуации тектонизированные шпинелевые лерцолиты представляют собой остаточные блоки верхнемантийного материала, окруженные несколькими оболочками. Внутренняя оболочка сложена частично деплетированными перидотитами-гарцбургитами. Промежуточная оболочка состоит полностью из деплетированного вещества — дунитов с телами хромитов. Внешняя оболочка (ранее бывшая промежуточной) сложена дунитами, которые содержат нарастающее от контакта с перидотитами количество тел верлитов, клинопироксенитов и габброидов — фидерных каналов или диффузионных зон проницаемости, по которым дренировались из перидотитов базальтовые выплавки. Дунит-пироксенит-габброидные жилы и их штокверки среди гарцбургитов в этой схеме являются остатками корневой части инфильтрационных каналов. Многофазность пластических и хрупких деформаций находится в соответствии с существованием габброидных жил нескольких поколений, прорывающих и тектонизированные перидотиты, и дуниты, и полосчатые или массивные габброиды.

Непосредственные контакты габброидов и тектонизированных перидотитов в периферии крупных перидотитовых блоков представляют в этой схеме случаи взаимодействия базальтоидных выплавок, вытесненных внешним воздействием из аккумулятивного бассейна в перидотиты. Указанием на участие таких механизмов являются апофизы габброидов в перидотиты, перидотитовые ксенолиты среди габброидов, а также случаи биметасоматического взаимодействия между перидотитами и габброидами.

Многочисленные примеры офиолитовых разрезов в разных районах мира и в разновозрастных структурах показывают, что образование пород жильной серии среди тектонизированных гарцбургитов и расслоенного ультрабазит-габбрового комплекса достигает наибольших масштабов в поле устойчивости безводной минеральной ассоциации оливин+плагиоклаз ( $An_{60-98}$ ). В лабораторных экспериментах, моделирующих образование базальтовых магм [Иодер, 1979; Jaques, Green, 1980; Stolper, 1980; и др.], этот процесс устойчиво протекает при общем давлении, не превышающем 6–8 кбар, т.е. в интервале глубин не более 20–25 км. С этими данными находятся в соответствии мощности разрезов офиолитовой ассоциации, достигающие 8–15 км. Переменное участие энстатита в равновесных минеральных ассоциациях пород жильной серии среди гарцбургитов и ультрабазитовой подгруппы расслоенного комплекса, вероятно, отражает низкое парциальное давление паров воды и периодическое преобладание  $CO_2$ . Вместе с тем устойчивость гиперстена в породах габброидной подгруппы, по-видимому, должна показывать, что в пределах участков аккумуляции базальтового расплава равновесие между флюидами сдвигается в сторону преобладания паров воды.

Массовые и многофазные пластические деформации, сопровождающие образование низкобарических ассоциаций пород тектонизированных перидотитов и расслоенного ультрабазит-габбрового комплекса, показывают, что формирование их текстурноструктурного облика происходило в условиях сжатия при ведущей роли сдвиговых деформаций. Если считать первичную ориентировку ритмов в габброидных кумулятах субгоризонтальной, то субгоризонтальные ориентировки текстур пластического течения низкобарических перидотитов и их конформность кумулятивной полосчатости габброидов, наблюдаемые в ряде офиолитовых разрезов, должны отражать значительную роль субгоризонтальных движений, сопровождающих сжатие (скучивание) этих пород. Обычно это связывают с растеканием материала от центра спрединга. Однако нахождение пород расслоенного ультрабазит-габбрового комплекса структурно выше и (или) ниже пластин тектонизированных перидотитов показывает возможность неоднократного чередования в вертикальном разрезе пластин перидотитов и габброидных масс.

Возможность обособления базальтоидных расплавов в магматических камерах обсуждалась при рассмотрении образования офиолитов Кипра [Moores, Vine, 1971], Ньюфаундленда [Малпас, Стивенс, 1977] и других районов. Формирование таких камер авторами связывалось с условиями спредингового растяжения без учета данных по явлениям сжатия и, в частности, роли сдвиговых деформаций.

Широкое участие сдвиговых деформаций при формировании офиолитовых ультрабазитов и габбро вытекает из наблюдений над текстурами их пластического течения. Пространственная неоднородность поля напряжений, порождающая сдвиговые деформации, допускает чередование участков относительного растяжения и сжатия в анизотропных средах. В связи с этим допустимо предположение, что участки растяжения могут быть зонами декомпрессии и в силу явлений фильтр-прессинга – центрами аккумуляции базальтоидных выплавок или, иными словами, первичными магматическими камерами. Участки относительного сближения блоков (пластин) даже при относительно небольших значениях величины дифференциального сжатия (стресса) будут создавать достаточные условия для выбросов базальтовых магм за пределы зон генерации или первичных магматических камер в виде апофиз, даек либо извержений. Чередование периодов нарастания напряжений и их разрядки будет выражаться образованием сколовых трещин, рассеянных зон проницаемости или каналов истечения базальтовых выплавок, что обеспечит необходимые и достаточные условия периодичности внедрений или извержений.

Субинтрузивные породы офиолитовой ассоциации образуют системы параллельных даек. Они могут быть конформными границам ультрабазит-габбрового комплекса (Войкаро-Сыньинский массив), круто пересекать его границы и структуру тектонизированных перидотитов (массивы Бей-оф-Айлендс и Бетс-Коув), образовывать мозаичный рисунок с разными простираниями даек на сопредельных участках либо формировать штокверковые поля с закономерным или хаотичным рисунком размещения даек (Передовой хребет Кавказа, Южный Урал, Монголия) [Хаин, 1979; Перфильев, Херасков, 1980].

При обсуждении механизма внедрения офиолитовых субинтрузий и даек в качестве основного и часто единственного соображения используется очевидная необходимость раздвижения стенок вмещающих пород для внедрения базальтового расплава. Ряд фактов, однако, показывает, что образование, например, мозаичных рисунков дайковых полей или их штокверковая структура не укладывается в предсказываемый теорией рисунок дивергентного растяжения в центрах спрединга. В ряде случаев параллельные дайки вообще ориентированы вкрест предполагаемой оси спрединга (Кипр, Ньюфаундленд). Объясняют такие ситуации механизмами вращения ультрабазит-габбровых блоков, что, как справедливо отмечает Т. Тайер [1977], в динамических моделях должно быть обусловлено участием сжатия.

Известны случаи размещения габбрового силла (промежуточной камеры) вдоль надвиговой зоны между сдвоенными блоками ультрабазит-габбрового состава. От силла в верхнюю пластину ответвлялись системы параплельных даек. Присутствие субгоризонтальных промежуточных камер описано в ряде разрезов Урала и Монголии А.С. Перфильевым и Н.Н. Херасковым [1980]. Эти данные указывают на существование сопряженных систем проницаемости, заполняемых базальтовыми расплавами, одна из которых ориентирована субгоризонтально, а другая – субвертикально. Показана также неоднократность подновления таких систем в одном разрезе.

Все сказанное позволяет объяснить одновременность растягивающих и сжимающих усилий при формировании дайковых полей дифференциальным смещением блоков вмещающих пород в субгоризонтальной плоскости.

Из приводимых данных по относительному возрасту пород трондьемит-тоналитового состава и их аналогов — дацит-риолитовых экструзий и эффузивов — вытекает отчетливая связь кислых пород с относительно поздними стадиями формирования магматических расплавов. Во многих случаях с проявлением кислого магматизма синхронизируется и появление в базальтоидных расплавах известково-щелочного тренда фракционирования [Мyashiro, 1973, 1975].

Приведенный анализ вещественно-структурной эволюции пород офиолитовой ассоциации позволяет высказать несколько общих замечаний.

Из соотношений пород ассоциации вытекает, что в ее формировании участвует несколько мощно проявленных событий. Наиболее раннее из них состоит в подъеме значительных объемов перидотитовых масс из верхней мантии в подкоровую область, где подъем сменяется субгоризонтальными движениями. Адиабатическое изменение температуры перидотитов, выраженное в последовательной смене слагающих их равновесных минеральных ассоциаций, оказывается во многих случаях достаточным для того, чтобы обеспечить однородное высокотемпературное вязкое течение пород и вызванный им массоперенос, при которых перидотиты эволюционируют, скорее всего, как петрохимически закрытые системы.

Неоднородность остывания верхнемантийного материала при движении его на последующем этапе в подкоровую область (с общим давлением не более 8 кбар) обусловливает нестабильность отношения температуры и скорости деформации. Возникающее вследствие этого дифференциальное движение различно охлажденных масс является достаточным для создания в толще мантийных перидотитов участков относительного растяжения или сжатия и возрастания, таким образом, роли сдвиговых деформаций. Значительные запасы тепла, вынесенного перидотитами из глубин в силу их низкой теплопроводности, приводят к лавинообразному (а местами – взрывному) адиабатическому росту температуры, что обеспечивает набор необходимых условий для фракционного выплавления базальтов из перидотитов, которые оказываются здесь в качестве петрохимически открытых систем.

Вариации режима выплавления и удаления базальтовых выплавок при подъеме мантийного диапира допускают создание необходимых условий для образования различных составов выплавок, разной степени и направленности их фракционирования. Очевидными следствиями относительно длительного функционирования обусловленной системы будут: 1) вырождение деплетирования в перидотитовых массах, испытавших охлаждение при подходе к подкоровой области; 2) перемещение их и отмерших магматических камер на уровень, расположенный выше очагов плавления; 3) пронизывание ранних генераций пород выплавками из очагов поздних генераций; 4) быстрое выведение в верхние горизонты коры горячих, но не деплетированных или частично деплетированных перидотитов. Кроме того, быстрое и полное охлаждение может приводить к выведению в высокие горизонты коры недеплетированных перидотитов.

Поддержание стационарного подъема мантийного диапира – структуры гравитационно неустойчивой – требует выполнения одного из альтернативных условий: либо адиабатического разуплотнения и всплывания некоторого объема верхнемантийного материала [Ramberg, 1972], либо выдавливания верхнемантийного материала избыточным давлением, порождаемым или конвекцией [Lux et al., 1979], или дифференциальным сжатием в верхней мантии [Karig, 1971; Toksöz, Bird, 1977; Packham, Falvey, 1971]. Прекращение действия каждого из этих условий должно прерывать подъем диапира (сдвигать его динамическое равновесие) и нарушать, таким образом, стационарность процесса вышлавления базальта, т.е. формировать офиолитовую ассоциацию. За этим должно следовать восстановление динамического равновесия: частичное опускание всей структуры и вмещающих толщ.

Последним значительным событием в формировании офиолитовой ассоциации является образование пород трондьемит-тоналитовой серии. Образование части из них тесно связано с отделением и дифференциацией базальтовых выплавок на поздних стадиях предшествующего этапа. При внедрении мантийного диапира в континентальную кору некоторые из таких выплавок могут формироваться за счет частичного фракционного плавления и последующего удаления материала континентальной коры. Образование другой части этих пород обусловлено скучиванием разреза офиолитовой ассоциации, что, по-видимому, характеризует вспышку термально-тектонической активности в начале формирования структуры с островодужным типом строения коры.

Время, разделяющее каждое из перечисленных событий в образовании офиолитовой ассоциации, остается неизвестным для многих офиолитовых разрезов. Интервалы времени, разделяющие эти события, и протяженность каждого из них для разных районов могут существенно различаться. Каждое из этих событий не могло не оказывать влияния на поведение изотопных систем. Учитывая их масштабы, можно допустить стирание следов развития систем на предшествующих этапах, фракционное обогащение или обеднение систем отдельными изотопами, их контаминацию за счет взаимодействия с вмещающими толщами или водонасыщенными осадками океанских или внутриконтинентальных акваторий. Сложность термально-тектонической эволюции мантийного материала может создавать пеструю и на первый взгляд противоречивую картину поведения изотопных систем.

Проблема поведения стабильных изотопов в геологических системах и радиологическое датирование событий формирования офиолитовой ассоциации должны решаться на основе углубленных исследований и тщательного отбора материала. Именно тем, что многие радиологические датировки основываются на данных, полученных в отрыве от надежных материалов полевой геологии и структурно-петрологического изучения, объясняется существенный скептицизм в отношении результатов таких исследований. Широкий интерес к этим проблемам позволяет, однако, думать, что многие из них будут успешно решены в недалеком будущем.

#### ГЛАВА II

# СТРУКТУРА И ПЕТРОЛОГИЯ ОФИОЛИТОВ ВОЙКАРО-СЫНЬИНСКОГО МАССИВА

#### СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ОФИОЛИТОВ

Войкаро-Сыньинский горный массив объединяет систему водораздельных хребтов в Полярном секторе Урала. В пределах массива офиолиты и палеозойские толщи Уральского складчатого пояса обнажаются на территории протяженностью около 200 км и шириной 50-80 км. Тектоническая структура района рассмотрена в ряде работ [Савельев, Савельева, 1977; Савельев, Самыгин, 1979; Петрология..., 1977; Путеводитель..., 1978]. В современной геологической структуре района породы докембрийского и палеозойского возраста слагают сложный пакет пластин, который структурно перекрывает автохтон окраины Восточно-Европейской платформы (рис. 1).

В автохтонных разрезах платформенной окраины рифейские и вендские карбонатно-терригенно-вулканогенные толщи фундамента погружены на глубину до 10 км, но в ряде поднятий выведены на дневную поверхность. Фундамент перекрыт мощным чехлом (до 7 км) шельфовых терригенно-кремнисто-карбонатных фаций (O-C<sub>1</sub>), который венчается терригенно-флишевым комплексом отложений (C<sub>2</sub>-P) [Войновский-Кригер, 1945, 1962; Херасков, 1967; Перфильев, 1968, 1979; Пучков, 1975].

В системе аллохтонных пластин сближены и частично перекрыты различные формационные комплексы. Эти комплексы с запада на восток представляют собой ряд следующих конседиментационных структур — Елецкую, Лемвинскую, Центрально-Уральскую, Салатимскую, Западно-Тагильскую и Войкарскую (рис. 2), история развития которых детально рассмотрена А.А. Савельевым, С.Г. Самыгиным [1979] и С.Г. Самыгиным [1980].

В Елецкой зоне терригенно-карбонатные отложения (O-C<sub>1</sub>) накапливались в мелководной области шельфа Восточно-Европейского континента. Существенно сланцевый комплекс (O<sub>1</sub>-C) Лемвинской зоны формировался в глубоководном краевом бассейне, состоящем из ряда некомпенсированных впадин, которые с востока были огра-



Рис. 1. Структурная карта северной части Войкаро-Сыньинского массива [Савельев, Савельева, 1980]

l – серпентинитовые милониты и меланжи; 2 – тоналиты, диориты; 3 – антигорит-оливиновые породы; 4 – амфиболиты гранатовые, плагиоклазовые, цоизитовые; 5 – плагиогранитные жилы; 6 – долериты, габбро-диабазы; 7 – габбро-нориты, флазер-габбро; 8 – дуниты, верлиты, троктолиты, клинопироксениты полосчатой серии; 9 – дуниты; l0 – гарцбургиты и залегание полосчатости в них с падениями  $70-40^{\circ}$  (a) и  $40-5^{\circ}$  (b); l1 – разрывные нарушения (штрихом показано направление падения)

Рис. 2. Схема отбора проб в северной части Войкаро-Сыньинского массива (на основе схемы тектонического районирования)

Структурно-фациальные зоны [Савельев, Самыгин, 1980]: 1 – Елецкая, 2 – Лемвинская, 3 – Центрально-Уральская, 4 – Салатимская; покровы Войкарской зоны: 5 – Хойлинский, 6 – Пайерский, 7 – Лагортинский; 8 – амфиболиты в подошве покровов; 9 – место отбора пробы и ее номер

ничены поднятиями Центрально-Уральской зоны. В этой зоне в нижнем палеозое на байкальском фундаменте накапливались мелководные осадочные отложения и вулканиты преимущественно андезито-дацитового состава, формировались серии даек, гипабиссальных тел габбро-диабазов. Салатимская структура представляла собой глубоководный бассейн восточнее Центрально-Уральского поднятия, в котором отлагались черные кремнистые сланцы, диабазы, базальты. Эта зона, так же как и следующие к востоку, сложена типично эвгеосинклинальными разрезами, формировавшимися на коре океанического типа, с габброидами и ультрабазитами в основании разреза [Пейве и др., 1972].

Пластины, сложенные породами офиолитовой ассоциации Запално-Тагильской и Войкарской зон, перекрывают аллохтоны сланцевых разрезов. В основании осадочно-вулканогенного разреза (О<sub>3</sub>-D<sub>2</sub>) Западно-Тагильской зоны располагается толша спилитизированных толентовых базальтов с прослоями кварцевых альбитофиров, которая сменяется толщей андезито-базальтов известково-шелочной серии. Разрез венчается трахибазальтами, андезито-трахитами, туфами, переслаивающимися с кремнистыми осадками (S<sub>2</sub>-D). В Войкарской зоне располагается габбро-ультрабазитовый комплекс Войкаро-Сыньинского массива, диабазы дайковой серии и тоналиты. Все эти породы слагают серию пластин, "сваренных" преимущественно породами амфиболитовой фации метаморфизма. Разрез меланократового фундамента надстраивается стратифицированными толщами (S<sub>2</sub>-D<sub>3</sub>) подушечных спилитов, сменяющихся андезитобазальтами и их туфами с прослоями алевропелитов, кремнистых осадков и линзами рифовых известняков. Этот разрез параллелизуется с разрезами Магнитогорской зоны Урала. Анализ вулканогенно-осадочных разрезов показывает, что в пределах Западно-Тагильской и Войкарской зон в силурийское время развивались островодужные поднятия.

Таким образом, ультрабазиты, габбро и диабазы Войкаро-Сыньинского массива представляли собой фундамент, на котором накапливался нижне-среднепалеозойский разрез. Существенно габбро-ультрабазитовые серии офиолитов Войкаро-Сыньинского массива, нижнепалеозойские комплексы глубоководных окраинных бассейнов и среднепалеозойские островодужные комплексы находятся в аллохтонном залегании на шельфовых разрезах Восточно-Европейской платформы. Консолидация фундамента платформы в Полярно-Уральском регионе закончилась в течение венда-кембрия [Тектоника Урала...,1977], однако байкальская гранитизация проявилась локально и не затронула ряд восточных участков платформы. В связи с этим породы древнего (довендского) меланократового основания, не переработанные калиевой гранитизацией, сохранились на участке от восточной окраины платформы вплоть до Тимана. Оформление новой континентальной окраины началось на рубеже кембрия и ордовика, и рассмотренные выше конседиментационные структуры уже маркируют положение океанической окраины, заложившейся в раннем палеозое.

Тектонический срыв и выведение пород меланократового фундамента на более высокие уровни разреза коры начались до формирования островодужных верхнесилурийских поднятий и продолжались одновременно с их ростом. Движение покровов было направлено с востока на запад. Появление в коре габбро-ультрабазитовых покровов в ходе эволюции палеозойской океанической структуры доказывалось многими исследователями и явилось основанием для отнесения их к раннепалеозойской океанической коре [Пейве, 1974; Буртман и др., 1974; Дергунов и др., 1975; Тектоника Урала..., 1977; Савельев, Савельева, 1977; Путеводитель..., 1978; Перфильев, 1979; и др.].

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЗРЕЗА ОФИОЛИТОВ

Габбро-ультрабазитовые, тоналитовые и диоритовые массивы Полярного Урала изучались А.Н. Алешковым [1929], Г.Д. Падалкой [1937], А.Н. Заварицким [1932], Ю.Е. Молдаванцевым [1960] и другими исследователями, которые рассматривали их как разновозрастные интрузивные формации [Петрология..., 1977]. Ю.Е. Молдаванцев подчеркивал связь длительно существовавшей зоны магматизма с глубинным разломом на границе мио- и эвгеосинклинальной структур палеозоид Урала. Принципиально иное объяснение природы значительной части ультраосновных и основных пород выдвинула В.Ф. Морковкина [1967], показавшая широкое развитие метасоматических образований в районе. Последующее развитие теоретической геологии, идеи А.В. Пейве [1969] о заложении эвгеосинклиналей на коре океанического типа и сходстве офиолитовых разрезов континентов с разрезами коры в современных океанах позволили на основе детального картирования и петролого-тектонического анализа установить принадлежность габбро-ультрабазитовых серий к породам офиолитовой ассоциации.

В геологической структуре массива выделено три крупных, сложно построенных покрова, наклоненных к юго-востоку под углами 5-60° и спаянных амфиболитами. Нижний, самый западный, покров – Хулгинский – сложен в основном гранатовыми и цоизитовыми амфиболитами с блоками габбро-норитов, средний – Пайерский – ультрабазитами, габбро и диабазами, а верхний – Лагортинский – амфиболитами и тоналитами, перекрытыми формациями вулканического поднятия окраины океанической области.

Хулгинский покров относительно полно вскрывается в средней и южной частях массива, где его наибольшая мощность достигает по геофизическим данным 3-4 км. Он подстилается эффузивными толщами Лемвинских покровов, превращенных в подошве в катаклазиты и хлорит-актинолит-альбитовые очковые сланцы.

Основной объем пород разреза представлен гранатовыми, цоизитовыми амфиболитами, габбро-амфиболитами, превращенными в зонах тектонических нарушений в альбит-актинолитовые породы. В западной части разреза габбро-амфиболитов присутствуют крупные тела (5 х 20 и 10 х 20 км) двупироксен-плагиоклазовых бластомилонитов по габбро-норитам. Они имеют автономную структуру, резко дискордантную к структуре вмещающих габбро-амфиболитов. В южной части массива (р. Хулга) среди гнейсовидных бластомилонитов сохранились участки, сложенные массивными габбро-норитами (плагиоклаз – Ал<sub>58,77</sub>) с крупно- и среднезернистыми структурами. От массивных габбро-норитов к полосчатым бластомилонитам наблюдаются постепенные переходы. и при возникновении полосчатости плагиоклаз частично замещается гранатом. Габбронориты и крупнозернистые бластомилониты в линейных зонах высокотемпературного пластического течения преобразованы в роговиковоподобные линзовидно-полосчатые породы (гиперстен+диопсид+плагиоклаз+гранат+роговая обманка). Среди них содержатся редкие тела дунитов с оторочкой апотроктолитовых пород гранат-шпинель-пироксенового состава. Габбро-нориты и двупироксеновые бластомилониты по химическому составу близки нормальному толеиту и отличаются от габбро Пайерского покрова большей железистостью и титанистостью. Переход этих пород в габбро-амфиболиты выражается в первую очередь замещением моноклинного пироксена и плагиоклаза парагенезисом: роговая обманка+гранат+кварц.

На южном фланге Хулгинского покрова среди гранатовых габбро-амфиболитов с реликтовыми участками габбро-норитов залегает линзовидное тело мраморизованных известняков (10 x 600 м), вытянутое согласно с простиранием полосчатости амфиболитов. В контакте с габбро-амфиболитами мраморизованные известняки полосами обогащены форстеритом, диопсидом, гроссуляром или апатитом и магнетитом, содержат шлиры эпидота, магнетита и роговой обманки. Эти образования рассматривались как известняки (ксенолит?), метаморфизованные изофациально с вмещающими породами.

К кровле покрова (восточная часть разреза) габбро-амфиболиты обогащаются амфиболизированными ультрабазитами, представляющими собой тектонические отторженцы вышележащего Пайерского покрова.

В целом в составе и структуре пород Хулгинского покрова отражены стадии высокотемпературных пластических деформаций массивных габбро-норитов с образованием полосчатых гранатовых бластомилонитов габбрового состава и дробление их на блоки, которое сопровождалось преобразованием габбро в амфиболиты со структурами пластического течения.

Пайерский покров, расположенный восточнее Хулгинского, перекрывает его на общирных площадях и соприкасается участками с эффузивами западных аллохтонов. На контакте покрова с эффузивами в его подошве располагается толща (до 200 м) хлорит-лавсонитовых, глаукофановых и гранат-глаукофановых сланцев с хлормеланитом, фенгитом [Добрецов, 1968, 1974; Путеводитель..., 1978 и др.], которые развивались как по диабазам, так и по габброидам. Эта толща сменяется вверх по разрезу гранатовыми, цоизитовыми габбро-амфиболитами, участками насыщенными плагиомигматитами и жилами плагиогранитов [Савельева, Шляхова, 1970]. Контакты толщи амфиболитов и границы метаморфических фаций конформны контакту ультрабазитов и пересекают реликтовую слоистость пара- и ортоамфиболитов. Полосчатость амфиболитов падает к юго-востоку и очерчивает линейные складки течения, наклоненные или опрокинутые к северо-западу. Подобный разрез хорошо сохранился на севере массива (реки Средний и Левый Кечыпель), где устанавливается пологое (10–40°) погружение метаморфических пород под ультрабазиты. На границе с амфиболитами дуниты, верлиты и гарцбургиты также амфиболизированы и обладают ярко выраженными деформационными очково-полосчатыми текстурами. Таким образом, в этих разрезах оба покрова оказываются "спаянными" амфиболитами.

Большая часть разреза покрова сложена гарцбургитами. В наиболее полных разрезах они структурно подстилаются пироксенитами, верлитами, дунитами. К востоку от гарцбургитов, вверх по разрезу также располагаются дуниты, верлиты, пироксениты и габбро-нориты, сменяющиеся роговообманковыми габбро, габбро-диабазами и диабазами. Рои диабазовых даек с редкими жилами альбитофиров, метадацитовметариолитов имеют преимущественные северо-восточные простирания, конформные границе гарцбургита с габбро. Верхняя граница покрова проходит по подошве амфиболитовых или тоналитовых бластомилонитов вышележащего Лагортинского покрова. Общая мощность Пайерского покрова по геологическим и геофизическим данным на разных участках составляет от 0,5 до 6 км, нарастая к востоку.

Гарцбургиты слагают цепь линзовидных тел, подошва которых наклонена на юговосток. Внутренняя структура гарцбургитов установлена картированием полосчатости (см. рис. 1), линейности и плоскопараллельных ориентировок минералов, а также наблюдениями над морфологией и распределением дунитовых и пироксенитовых тел (жил), залегающих в гарцбургитах. Полосчатость очерчивает крупномасштабные желобовидные структуры общего северо-восточного простирания; падение полосчатости на крыльях наклонено к внутренней части, от контактов тела. Эти структуры осложнены многопорядковыми линейными складками течения, флексурами. Вдоль приосевых зон наиболее крупных складчатых структур располагаются тела дунитов, границы которых секут полосчатость гарцбургитов. Дуниты часто окружены ореолом дунитовых и пироксенитовых жил. Анализ структурного рисунка жил показал, что они формировались синхронно с крупномасштабными складками в гарцбургитах и маркируют сколы (сдвиги), сопровождавшие пластические деформации пород в субсолидусных условиях.

По гарцбургитам и дунитам в линейных зонах развиты ультраосновные метаморфиты — преимущественно оливин-антигоритовые породы и пегматоидные дуниты. Залегание линейных зон конформно подошве Пайерского покрова; мощность их достигает 400 м. Ярко выраженные деформационные макро- и микроструктуры ультраосновных метаморфитов наряду со структурным положением зон показывают, что они образовались вдоль поверхностей относительного проскальзывания тектонических чешуй гарцбургитов на этапе выведения их в кору.

Породы расслоенного ультрабазит-габбрового комплекса, сменяющие гарцбургиты к востоку (вверх по разрезу пластины), часто отделены от гарцбургитов зоной тектонического несогласия. В пределах этой зоны гарцбургиты, дуниты, пироксениты и габбро метаморфизованы в амфиболитовой либо зеленосланцевой фации. Доамфиболитовые соотношения пород сохранились лишь на отдельных участках. Падение плоскости контакта, так же как и полосчатости верлитов, пироксенитов и габбро, преимущественно восточное – юго-восточное, в редких случаях – западное. В общем случае непосредственно за гарцбургитами следует дунитовый "горизонт" мощностью до 500 м; по удалении от контакта с гарцбургитами дуниты обогащаются клинопироксеном, переходя в верлиты, дробно чередуются с ними и далее с клинопироксенитами, троктолитами.

Все породы связаны как постепенными, так и резкими переходами и образуют эшелонированные линзы, пропластки, будинированные жилы и тела неправильной формы разнообразных размеров. Породам присуща неравномерная зернистость, пятнистость и резкая изменчивость количественных соотношений породообразующих минералов. Апофизы пород полосчатой серии в виде жил габбро, троктолитов и пироксенитов проникают не только в дунитовый "горизонт", но и далеко в глубь гарцбургитового тела. Полосчатость в локальных зонах (особенно на границе дунит—габбро) интенсивно деформирована с образованием складок течения нескольких генераций при температурных условиях гранулитовой фации метаморфизма и давлениях, не превышающих значений для поля устойчивости оливин-анортитового парагенезиса. В целом для Пайерского покрова установлено отчетливое азимутальное совпадение и резкое угловое несогласие структур одного из ранних этапов высокотемпературной деформации гарцбургитов и габбро.

Ритмично-полосчатые габбро-нориты по удалении от гарцбургитов сменяются массивными разновидностями; их общая мощность превышает 1000 м. Габбро-нориты содержат тела гарцбургитов и дунитов, окаймленные верлитами, клинопироксенитами и троктолитами. Последовательность в расположении этих пород по отношению к контактам с габбро аналогична как генеральной зональности полосчатой серии в офиолитовом разрезе, так и зональности габбровых жил в гарцбургитах, что позволяет предполагать существенную роль высокотемпературных метасоматических процессов на границе гарцбургит-габбро.

Значительная часть габброидов в разрезе Пайерского покрова превращена в актинолит-анортитовые (An<sub>90-99</sub>) породы, сохранившие псевдоморфную структуру габброноритов и основные черты их химизма.

Комплекс диабазов, габбро-диабазов и альбитофиров занимает либо крайнее восточное положение в офиолитовых разрезах, либо образует рои в габбро-норитах. Помимо габброидов, в междайковых пространствах встречаются пироксениты, верлиты и гарцбургиты, как правило, превращенные в серпентиниты. Диабазы в дайках обладают симметричными или односторонними зонами закаливания; в нижней части дайкового разреза локально развиты средне- и крупнозернистые субофитовые габбро-диабазы. В дайковых роях ранние поколения даек внедрены по одной системе трещин, преимущественно северного, северо-восточного простирания. Наиболее древние диабазы представлены афировыми разновидностями; их пересекают плагиоклаз-пироксеновые диабазовые и плагиоклазовые порфириты; самые поздние и редкие дайки представлены афировыми альбитофирами. Значительная часть диабазов метаморфизована в амфиболитовой фации, часто с последующими диафторическими изменениями. Химизм диабазовых даек ранних поколений меняется от кварц-нормативных до оливин-нормативных толеитов [Язева, 1978], в поздних поколениях появляются дайки состава высокоглиноземистых базальтов.

Пагортинский покров надвинут с востока на породы офиолитовой ассоциации. В его подошве располагается зона тонкополосчатых бластомилонитов плагиоклаз  $(An_{30-60})$ -роговообманкового состава с мигматитами, жилами и линзами плагиогранитов. Бластомилониты содержат тектонические блоки ультрабазитов, габбро и диабазов, количество которых убывает по направлению на восток. В этом же направлении бластомилониты сменяются крупнозернистыми амфиболитами  $(An_{50} + pоговая об-манка + кварц + магнетит)$ , переходящими к тоналитам через зону дробного переслаивания амфиболитов, лейко- и меланократовых тоналитовых мигматито-гнейсов полосчатого или артеритового облика. В некоторых участках тоналиты непосредственно контактируют с габбро и диабазами Пайерского покрова. Судя по ороговикованию диабазов на контакте с тоналитами, присутствию остроугольных ксенолитов диабазов, габбро и пироксенитов с ороговикованными контактами в тоналитах и апофизам тоналитов в диабазы и габбро, последние представляли собой интрузию в породы офиолитовой ассоциации.

Крупнозернистые тоналиты состоят из кварца (15-30%), зонального плагиоклаза An<sub>70-60-20</sub> (40-50%), роговой обманки и биотита в переменных соотношениях (15-20%), иногда – ортоклаза (до 5%), акцессорных количеств магнетита, апатита. Тоналиты содержат линзовидные резорбированные ксенолиты андезин-роговообманкового состава; в зоне западного контакта тоналиты часто имеют полосчатые гнейсовидные структуры, в которых полосчатость наклонена на юго-восток (до 60°) и образует складки течения, опрокинутые к северо-западу.

Таким образом, геологическое строение разреза офиолитовой ассоциации Войкаро-Сыньинского массива, последовательность в формировании пород и их метаморфизм сопоставимы с разрезами крупнейших офиолитовых аллохтонов мира (см. гл. I). Отсутствие органических остатков в полярноуральских разрезах подушечных лав, перекрывающих диабазы, затрудняет геологическое датирование толщ, которыми завершилось формирование офиолитовой ассоциации. В то же время в ультрабазитах и габброидах развиты северо-восточные (уральские) простирания в структурах пластических деформаций, образование которых связано как с формированием габбро-ультрабазитов, так и с субгоризонтальным движением их тектонических пластин.

Течение вещества на этом этапе было ориентировано с востока-юго-востока в направлении к окраине Восточно-Европейской платформы, оформившейся на рубеже кембрия и ордовика. Конформность перечисленных структурных элементов очевидна, и в связи с этим возможно предположение, что жесткий край платформы определял ориентировку деформационных структур. В этом случае формирование ультраосновных жил, габбро, синдеформационных гранатовых амфиболитов, а также двупироксеновых габбровых бластомилонитов в восточной части разреза, которые пересекаются недеформированными диабазами, начиналось не раньше позднего кембрия — раннего ордовика. Альтернативой этому может служить допущение, что ориентировка структурных элементов была предопределена тектоническими событиями в подкоровой области в допалеозойское время.

#### ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ, СТРУКТУРА И ПЕТРОЛОГИЯ ПОРОД ОФИОЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ

В этом разделе приведены возможно полная характеристика и условия формирования пород, по которым проводились изотопные исследования. Все породы отобраны в северной части массива, в бассейнах рек Левая Пайера, Хойла, Лагорта (см. рис. 2), где наиболее полно представлен разрез офиолитовой ассоциации.

#### Ультраосновные тектониты

Гарцбургиты являются наиболее древними породами в разрезе офиолитовой ассоциации. На массиве это однозначно установлено прямыми геологическими наблюдениями и картированием. До появления дунитов, разнообразных пироксенитовых и габбровых жил гарцбургиты испытали многофазные высокотемпературные пластические деформации с образованием полосчатости, которую пересекают все остальные ультраосновные породы массива. Состав гарцбургитов весьма выдержан как в химическом, так и минералогическом отношении — типичен устойчивый парагенезис: оливин (Fa<sub>9-10</sub> — 70-75%), энстатит (Fs<sub>8-10</sub> - 20-25%), диопсид (Fs<sub>3-4</sub>, En<sub>45-50</sub>, Wo<sub>46-51</sub> - до 5%), глиноземистый хромшпинелид (около 1,5%). Стабильность состава гарцбургитов в различных массивах мира послужила в свое время одним из доводов в пользу представлений об их внекамерной кристаллизации в условиях верхней мантии. Посчедующее изучение состава минералов с учетом их петроструктурной позиции в гарцбургитах массива позволило установить неоднородность состава энстатитов (скрытую зональность) и наличие нескольких равновесных ассоциаций энстатита и диопсида, а также наметить определенные закономерности в эволюции состава первичных минералов [Савельева, Степанов, 1979].

Участки детального изучения гарцбургитов приурочены к различным уровням разреза гарцбургитового тела, что позволяет установить возможные вариации их состава и структуры в наиболее мощном разрезе Войкарской пластины (всего пять участков).

Участок с пробами 671, 672, 673 располагается в 4 км от западного контакта гарцбургитового тела на водоразделе рек Средняя Лагорта – Лагорта-Егарт и в структурном от-32 ношении представляет собой наиболее низкий (из изученных) уровень его разреза (см. рис. 2). Гарцбургиты насыщены крупными дунитовыми телами и имеют массивную или неяснополосчатую текстуру; полосчатость часто обусловлена чередованием крупно- и мелкозернистых разновидностей (мощностью 0,1-0,5 м) и прослоев дунита с энстатитовыми оторочками; реже полосчатость представлена сгущением и разрежением энстатита. Полосчатость субгоризонтальна, и слабо выраженные линейные энстатитовые агрегаты располагаются в системе полосчатости так же, как и будинированные жилы пегматоидных энстатитов. Гораздо меньше распространены пегматоидные вебстериты и энстатитовые жилы, секущие полосчатость. Характерно отсутствие или крайне незначительное количество диопсида в дунит-энстатитовых прослоях и в самих гарцбургитах.

Под микроскопом в гарцбургите обр. 671 установлена уплощенная форма оливиновых и энстатитовых зерен и разнозернистая структура – размеры оливина составляют 3-5 мм, энстатита – 0,5-2,5 мм, единичных зерен диопсида – 0,3-0,5 мм, хромшпинелида – 0,02-0,2 мм (см. табл. 15). В полосах, обогащенных энстатитом, его размеры увеличиваются, оливина – уменьшаются. Энстатит с неровными извилистыми очертаниями образует глубокие затеки между оливиновыми зернами, создавая участками цементную структуру. Крайне редко в ядрах энстатитовых зерен встречастся ламеллярная структура распада. Идиоморфный непрозрачный хромшпинелид включен в оливин, субидиоморфный красновато-бурый тяготеет к краям энстатитовых зерен. Вторичные изменения выражаются в равномерной петельчатой серпентинизации оливинов и в меньшей степени энстатитов. Образование бледно-зеленого криптоволокнистого хризотила не сопровождается выделением магнетита.

Следы деформаций проявлены только в редких полосах излома в оливинах; однако пластическое течение вещества гарцбургитов отражено в существовании агрегатной линейности, уплощенности минералов, а также в присутствии будинированных жил в системе полосчатости.

Силикаты в гарцбургитах имеют относительно высокую железистость, варьирующую как в различных образцах, так и в пределах отдельных зерен (рис. 3,4; табл. 1, 2, 3\*; обр. 671, 278). В крупных зернах энстатита железистость увеличивается от центра (f = 9,5) к краю (f = 10,8) и в этом же направлении уменьшается содержание Al и Cr, достигая крайне низких значений (см. табл. 2 и рис. 3). Такими же низкими содержания Al и Cr обладают мелкие ксеноморфные энстатиты. В обр. 278 рост железистости не сопровождается изменением содержаний Al<sup>IV</sup>; в обр. 219 вариации содержаний Al<sup>IV</sup> также незначительны. Содержание Ca в энстатитах не поднимается выше 0,64%, причем распределяется он очень равномерно по всему объему зерен, за исключением редких случаев с ламеллями диопсида в ядрах энстатита. Хромшпинелиды отличаются от акцессориев других участков массива повышенной железистостью и хромистостью (табл. 4), а среди них наиболее хромистыми являются шпинелиды, включенные в оливин.

Участок с пробами 659, 660 и 661 располагается в центральной части массива гарцбургитов (в 12 км от его западного и в 7 км от восточного контактов), на водораздельном плато левого борта долины р. Хойла. В структурном отношении он характеризует более высокие горизонты разреза гарцбургитов в приосевой зоне крупномасштабной желобовидной структуры (см. рис. 1, 2). Здесь вскрывается тело дунитов (площадь выходов более 5 км<sup>2</sup>), окруженное ореолом дунитовых жил, секущих гарцбургитовую полосчатость. Дуниты пересекаются пегматоидными вебстеритовыми и энстатитовыми жилами мощностью до 5 м; вебстериты преобладают.

Проба 659 отобрана в 100 м от контакта с дунитовым телом. Гарцбургиты обладают четкой полосчатой текстурой (рис. 5): содержание энстатита в полосах мощностью 2– 30 см колеблется от 10 до 80%; встречаются практически мономинеральные прослои энстатита или оливина, сменяющие друг друга по простиранию. Повсеместно проявле-

<sup>•</sup> Пробы, приведенные в табл. 1–10, отобраны на участках, показанных на рис. 2: 215, 225, 1118 – совместно с пробами 663, 666; 219, 278, 1228 – совместно с пробами 671, 672, 673; 267 – в 3 км к западу от участка отбора проб 659–661; 223 – в районе отбора пробы 676; 1200 – совместно с пробой 615; 75 – в южной части массива.

Компо- нент	Гарцбургиты и лерцолиты									
	278	671	215-6	215-7	666	651	267	645		
ŚiO,	40,43	41,00	40,74	40,84	40,68	41,34	40,69	41,86		
TiO,	0,01	0,00	0,01	0,03	H.a.	0,01	0,00	H.a.		
Al,Ô,	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	H.a.		
Cr, O,	0,00	0,03	0,10	0,09	0,00	0,01	0,01	0,10		
FeO	10,78	9,16	9,70	8,01	9,69	10,14	9,32	9,92		
MnO	0,15	0,14	0,10	0,10	0,13	0,09	0,15	0,16		
MgO	48,08	49,24	46,68	48,37	47,23	49,73	48,57	51.07		
CaO	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01		
NiO	0,43	0,33	0,32	0,37	0,36	0,37	0,35	0,29		
Сумма	99,88	99,90	97,72	97,81	98,13	101,69	99,10	103,41		
Fa, %	11,2	9,4	10,4	8,5	10,3	10,2	9,7	9,8		

Таблица 1 Химический состав оливннов в ультраосновных породах, вес. %

Примечание. FeO – суммарное железо. Анализы в табл. 1-4, 6, 7, 9 выполнены в Геологическом институте АН СССР на микроанализаторе "Камебакс"; аналитики С.С. Степанов, Г.В. Карпова.

Н.а. - не анализировано.

#### Таблица 2 Химический состав энстатитов из гарибургитов и лерцолитов, вес. %

Konmo	278		671		659		215-7	
нент	ц	к	ц	к	ц	М	ц	к
SiO.	56.99	56.99	55.19	55.91	55.46	55.64	55.14	55.47
TiO.	0.01	0.02	0.05	0.02	0.03	0.03	0,03	0.01
Al.O.	0.90	0.73	2,72	2,17	2,72	2,10	3,15	2,75
Cr.O.	0.33	0,23	0,61	0,35	0,60	0,37	0,57	0,47
FeO	6.28	7,14	6,02	6,50	5,82	6,05	6,50	6,43
MnO	0.16	0,12	0,14	0,17	0,12	0,13	0,11	0,07
MgO	33,46	33,59	33,13	33,57	33,30	33,54	32,24	32,43
CaO	0,64	0,37	0,41	0,43	0,44	0,37	0,53	0,68
NiO	0,01	0,01	0,09	0,05	0,03	0,08	0,19	0,02
Na, O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
к,о	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00
Сумма	98,81	99,25	98,39	99,20	98,56	98,35	98,46	98,33
f	9,5	10,7	9,3	9,8	8,9	9,2	10,2	10,0
Fs	9,47	10,57	9,20	9,70	8,84	9,10	10,07	9,88
En	90,06	88,72	90,02	89,48	90,27	90,18	88,88	88,76
Wo	0,47	0,71	0,78	0,82	0,88	0,72	1,05	1,36
		_		-			· .	· · · · ·

Примечание. Ц-центральная часть зерна первой генерации, К-краевая часть зерна первой генерации; М-мелкое зерно второй генерации; f-железистость минералов 100 Fe''/(Fe'' + Mg'')

на агрегатная линейность энстатита и хромшпинелида, ориентированная параллельно осевой плоскости желобовидной структуры и круто наклоненная к горизонту. Текстурные элементы гарцбургитов здесь также отчетливо иллюстрируют следы их многофазного и интенсивного пластического течения.

В микроструктурах пластические деформации проявлены многочисленными полосами излома в оливинах, растаскиванием энстатитовых таблиц вдоль агрегатной линей-

	Дуниты		Вебстериты						
663	664	1118	215-144	225-32	225-33	225-35	225-36		
40,63	40,56	41,20	40,70	39,89	40,17	39,89	39,74		
0,00	0,00	H.a.	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00		
0,00	0,00	**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
0,00	0,01	0,12	0,07	0,00	0,00	0,03	0,00		
8,98	8,80	7,85	7,89	13,64	13,96	14,61	14,32		
0,14	0,11	0,11	0,10	0,19	0,22	0,21	0,11		
47,12	47,49	50,18	49,27	45,81	45,79	45,30	45,40		
0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02		
0,27	0,28	0,41	0,33	0,18	0,17	0,26	0,29		
97,14	97,25	99,88	98,39	99,72	100,33	100,30	99,88		
9,7	9,4	8,1	8,2	14,3	15,2	15,4	15,0		

666		651		267		645	
ц	к	ц	к	ц	к	ц	к
54,17	55,29	55,75	57,45	54,83	54,75	55,57	56,33
0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00
3,42	2,73	3,37	1,26	3,18	2,56	2,40	1,67
0,68	0,39	0,77	0,09	0,55	0,37	0,74	0,34
6,29	6,38	6,70	6,76	6,28	6,52	6,48	6,66
0,12	0,16	0,11	0,14	0,16	0,17	0,19	0,15
31,79	32,02	33,39	34,58	32,44	32,28	34,38	34,90
0,39	0,39	0,34	0,27	0,58	0,53	0,54	0,49
0,05	0,06	0,10	0,03	0,10	0,0 <b>5</b>	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0;00
96,91	97,42	100,56	100,61	98,18	97,29	100,30	100,54
10,0	10,1	10,1	9,8	9,8	10,2	9,6	9,7
9,94	9,98	10,01	<b>9,</b> 77	9,69	10,08	9, <b>46</b>	9,60
89,27	89,93	89,36	89,73	89,16	88,88	89;53	89,51
0,79	0,89	0,63	0.51	1,04	1.04	1,01	0,90

ности и параллельно удлинению оливиновых зерен; реже наблюдается грануляция (рекристаллизация) периферических участков крупных энстатитов и оливинов с образованием мелкозернистого агрегата. В целом разнозернистость гарцбургитов выражена слабо: ткань породы составляют оливиновые зерна (4-6 мм), среди которых располагаются агрегаты из трех-четырех энстатитовых таблиц (2-3 мм) с мелкими ксеноморфными зернами диопсида и хромшпинелида. Отдельные идиоморфные зерна хром-
Компо- нент	2 78	671	659	215-6	215-7	666	666-1	651	651-1	267	645
SiO.	53.60	51,97	51,82	52,17	52,18	49,96	49,81	52,00	54,64	51,25	52,00
TiO,	0,06	0,09	0,04	0,14	0,09	H.a.	H.a.	0,10	0,15	0,09	0,00
Al, Ó,	0,56	2,23	2,11	2,42	3,07	4,08	3,51	2,64	2,44	2,40	2,64
Cr. 0,	0,57	0,68	0,73	0,50	0,69	1,00	1,06	0,76	0,62	0,7 <b>6</b>	1,08
FeÓ	1,74	1,90	1,89	2,07	2,46	2,20.	1,93	2,04	2,19	1,92	2,38
MnO	0,08	0,07	0,07	0,04	0,12	0,07	0,06	0,05	0,06	0,07	0,10
MgO	17,17	16,70	16,88	16,62	16,32	15,66	15,57	16,70	17,53	16,35	17,29
CaO	24,21	23,74	23,85	23,59	23,37	23,92	24,03	23,83	22,82	23,91	24,11
NiO	0,05	0,06	H.a.	0,09	0,26	0,05	0,02	0,02	0,02	0,07	H.a.
Na, O	0,43	0,11	0,10	0,14	0,21	0,20	0,20	0,39	0,27	0,09	0,33
к,о	0,04	0,03	0,04	0,00	0,09	H.a.	H.a.	H.a.	H.a.	0,04	H.a.
Сумма	98,51	97,58	97,53	97,78	98,86	97,14	96,19	98,53	100,74	96,95	99,93
f	5,4	6,0	5,9	6,5	7,8	7,2	6,5	7,4	6,5	5,9	7,2
Fs	2,76	3,05	3,02	3,33	4,01	3,61	3,18	3,77	3,51	3,09	3,71
En	48,29	47,96	48,05	47,87	47,31	45,97	45,91	47,49	49,84	47,24	48,14
Wo	48,95	48,99	48,92	48,80	48,68	50,42	50,91	48,74	46,65	49,66	48,14

Таблица 3 Химический состав диопсидов из гарцбургитов и лерцолитов, вес. %

Таблица 4

Химический состав хромшпинелидов из ультраосновных пород, вес. %

Kongo	Гарцбургиты, лерцолиты									
нент	278	671	671	215-6	215-7	666	651	267	267	645
SiO <sub>2</sub>	0,03	0,03	, v 0,04	0,07	0,03	0,00	0,03	,0,04	، 0,91	i H.a.
TiO,	0,14	0,04	0,07	0,05	0,08	H.a.	0,04	0,03	0,03	H.a.
Al, Ö,	14,78	37,98	33,88	43,27	41,86	46,79	42,70	40,56	43,08	27,62
Cr, 0,	47,00	28,57	32,64	24,76	27,00	21,79	25,85	26,38	24,63	35,88
FeO	28,31	18,50	20,07	17,11	16,34	15,81	16,73	18,36	17,38	23,46
MnO	0,49	0,27	0,35	0,21	0,19	0,19	0,17	0,26	0,22	0,40
MgO	7,36	14,43	13,05	14,96	15,40	16,01	16,87	14,67	15,48	12,54
NiO	0,07	0,09	0,01	0,13	0,20	0,19	0,20	0,09	0,16	H.a.
Сумма	98,18	99,91	100,11	100,56	101,10	100,78	102,59	100,39	101,89	<sup>.</sup> 99,90
								Колич	ество	ионов
Al	4,656	10,264	9,366	11,474	10.995	12,058	10.858	10,799	11.248	7.846
Cr	9,921	5,180	6,056	4,339	4,754	3,770	4,415	4,708	4,313	6,832
Fe <sup>3+</sup>	1,359	0,528	0,549	0,160	0,228	0,172	0,706	0,483	0,429	1,317
Ti	0,032	0,014	0,014	0,013	0,013	_	0,013	0,005	0,005	_
Fe <sup>3+</sup>	0,032	0,014	0,014	0,013	0,013	_	0,013	0,005	0,005	
Fe <sup>2+</sup>	4,934	3,003	3,3 <b>6</b> 6	2,995	2,799	2,718	2,361	2,985	2,787	3,416
Mn	0,112	0,055	0.070	0,039	0.040	0,034	0,026	0,054	0.036	0.087
Mg	2,938	4,932	4.563	4.938	5.116	5.215	5.570	4.938	5.111	4,502
Ni	0,016	0,014	_	0.026	0.040	0.033	0.039	0.012	0.026	_
XFe	62,73	37.8	42.45	37.8	35.4	34.3	31.7	37.7	35.3	43.1
x <sub>Cr</sub>	68,06	33,54	39,27	27,4	30,2	23,8	28,9	30,2	27,7	46,5

 $X_{Fe} = 100$  Fe "/(Fe" + Mg") – железистость хромшпинелидов;  $X_{Cr} = 100$  Cr"/(Cr" + Al") – хромистость хромшпинелидов.

шпинелида включены в оливин. В отличие от гарцбургитов предыдущего участка (обр. 671) здесь чаще встречаются энстатиты с ламеллями диопсида в ядрах. Степень и характер вторичных изменений пород аналогичны рассмотренным выше. Некоторое отличие заключается в большей (и неравномерной) баститизации энстатита и присутствии редких тальковых и карбонатных прожилков, секущих серпентинитовые петли.

По содержанию Сг и Al в пироксенах и по составу идиоморфного хромшпинелида рассматриваемые породы близки обр. 671. Отличие заключается в более высокой магнезиальности силикатов и более высоком содержании Са в энстатите в пробе 659, а главное — в иной направленности вариаций отношения Al<sup>IV</sup> и железистости в ряде сменяющихся поколений энстатитов. Так, в обр. 659 резкое уменьшение количества Al<sup>IV</sup> от центра к краям зерен сопровождается незначительным ростом их железистости, тогда как в обр. 671 уменьшение количеств Al<sup>IV</sup> небольшое, а рост железистости очень резкий (см. табл, 2 и рис. 3, 4). Подобные различия, очевидно, отражают разные режимы формирования минеральных парагенезисов при пластических деформациях ультрабазитов массива.

Участок с пробами 663 и 666 располагается в 2 км южнее предыдущего и в 4 км восточнее контакта гарцбургитов с габброидами, в пределах той же структурной зоны. Структура участка представляет собой штокверк дунитовых жил. От его центра к периферии количество и мощность жил дунитов убывают, появляется много жил энстатитов, вебстеритов, диопсидитов, которые во времени и латерально последовательно сменяются одни другими. Жилы выполняют систему трещин, развитие которых соп-

	Дуниты			-	Пиро	ксениты		
664	664-1	215-144	1228	75	673	225-32	225-33	225-35
0,00	0,00	0,07	0,04	0,07	0,23	0,13	0,09	0,02
0,25	0,34	0,00	0,09	0,14	0,10	0,07	0,09	0,07
23,67	21,26	33,22	7,91	9,68	6,88	47,85	47,29	42,34
32,43	31,76	33,88	53,00	52,30	54,54	18,99	18,74	22,76
31,25	35,76	19,99	33,27	30,82	31,72	20,34	1 <b>9,</b> 89	23,09
0.36	0,43	0.25	0,53	0,51	0,48	0,24	0,25	0,27
10.01	9,16	13,17	5,13	5,86	5,27	13,66	13,81	12,49
0.21	0,30	0,06	H.a.	H.a.	0,01	0,09	0,15	0,12
98,18	99,01	100,64	99,97	99,38	99,23	101,37	10 <b>0,3</b> 1	101,16
в пер	есчете	на 24 ка	тиона					
7.026	6.358	9.161	2.565	3,121	2,213	12,416	12,380	11,287
6.466	6.374	6.267	11.574	11,302	11,797	3,306	3,282	4,061
2.423	3.141	0.572	1.829	1,513	1,958	0,256	0,312	0,610
0.045	0.061	-	0.016	0,032	0,016	0,011	0,013	0,014
0.045	0.061	_	0.016	0.032	0,016	0,011	0,013	0,014
4,119	4.391	3.334	5.818	5,534	5,690	3,475	3,371	3,736
0.076	0.091	0.056	0.116	0.115	0,114	0,040	0,050	0,054
3,755	3.461	4.595	2.102	2.382	2.213	4,483	4,463	4,210
0.045	0.060	0.014	_	_	_	0,017	0,027	0,014
52.3	55.9	42.0	73.5	69.9	72,0	43,7	43,0	47,0
47,9	50,1	40,6	81,9	78,4	84,2	21,0	21,0	26,5



Рис. 3. Диаграмма корреляции Сг и Al с железистостью энстатитов в ультраосновных породах Войкаро-Сыньинского массива

Гарцбургиты: 1 - oбр. 214, 2 - oбр. 219-1, 3 - oбр. 223, 4 - oбр. 1118, 5 - oбр. 645, 6 - oбр. 278;лерцолиты: <math>7 - oбр. 3331, 8 - oбр. 274, 9 - oбр. 651, 10 - oбр. 267, 11 - oбр. 215-7; 12 - метагарцбургит; 13 - энстатит-диопсидовый шлир в системе полосчатости гарцбургита, обр. 215-144; энстатититы: 14 - оторочка дунитового шлира, обр. 1228, 15 - жила в системе полосчатости, обр. 75;вебстериты: 16 - с преобладанием энстатита, обр. 218-3, 17 - с преобладанием диопсида, обр. 219-9,18 - с зональным распределением пироксенов, обр. 225-33-36; 19 - направление вариаций составаэнстатитов в пределах одного образца, от ранних генераций к поздним; 20 - направление вариацийсостава энстатитов из вебстеритов зональных породах, от гарцбургитов к вебстеритам; 21 - поле составаэнстатитов из вебстеритов зональный жилы поздней генерации



Рис. 4. Тренды эволюции составов энстатитов в ультраосновных породах Условные обозначения см. на рис. 3; штрих-пунктирная линия соединяет начальные составы энстатитов в гарцбургитах и лерцолитах перед дифференциацией перидотитов на втором этапе

ровождало образование желобовидной структуры в гарцбургитах, и весь комплекс представляет собой сопряженную систему пластических и хрупких деформаций [Савельева и др., 1980]. Вмещающие породы меняются по составу: от лерцолитов – с 10–15% диопсида до гарцбургитов – с 1–3% диопсида. Массивные лерцолитовые включения довольно четко выделяются среди резко полосчатых гарцбургитов и тяготеют к участкам, удаленным от крупных дунитовых жил.

В микроструктурах гарцбургитов особенно сильно выражены пластические деформации, осуществлявшиеся внутрикристаллическим скольжением и частично рекристаллизацией с образованием новых генераций всех минералов. Структура породы разнозернистая (рис. 6,a): на фоне крупнозернистой оливиновой матрицы видны таблитчатые зерна (2-3 мм) энстатита, окруженные более мелкими зернами энстатита, диопсида, оливина и хромшпинелида. Удлиненная форма этих агрегатов подчеркивается цепочечным расположением ксеноморфных зерен хромшпинелида. В ядрах крупных энстатитовых зерен постоянно присутствуют энстатитовые ламелли (рис. 7,a, 6). Петельчатые прожилки желтовато-зеленого хризотила равномерно пронизывают оливин; степень изменения оливина значительно меньше, чем в гарцбургитах предыдущих участков; энстатиты не затронуты низкотемпературными изменениями (с образованием водосо-держащих минералов).

Состав минералов изучен в двух образцах: 663, 215 -лерцолите и 1118 -гарцбургите. Силикаты гарцбургитов здесь имеют наиболее низкую железистость (из всех изученных на массиве образцов) – для энстатитов f = 7,5-8; в лерцолитах железистость оливина и энстатита поднимается до 10,4. Содержание A1, Cr и Ca более высокое в энстатитах лерцолита. Закономерности в вариациях количеств этих компонентов одинаковы в обоих образцах: центральные части крупных зерен обогащены A1, Cr и Ca в сравнении с их периферическими частями и поздней мелкозернистой генерацией. В пределах каждого образца в этом же направлении резко уменьшается количество



Рис. 5. Полосчатость и шлиры в гарцбургитах на левом берегу р. Хойла (место отбора проб 659, 660, 661)

Al <sup>IV</sup> при крайне слабом (обр. 663) или отсутствующем (обр. 215) изменении железистости. Аналогичную структуру, состав и закономерности в его изменении имеют крупнозернистые деформированные лерцолиты—гарцбургиты (обр. 274, 223), отобранные восточнее рассмотренного участка (см. рис. 2). Таким образом, ядра энстатитовых зерен обогащены теми элементами, которые на поздних этапах формирования породы обособлялись в самостоятельные минеральные фазы.

Следовательно, в составе минеральных фаз перидотитов отражена последовательная дифференциация вещества, которая начиналась на раннем этапе с образования структур распада в энстатите и заканчивалась кристаллизацией мелкозернистых диопсида, энстатита, хромшпинелида, а также краевых зон крупного энстатита. Использование Cr-Al распределения в пироксенах [Mysen, 1976] и закономерных изменений Al<sup>VI</sup> позволило установить, что температура распада твердого раствора энстатит-диопсид в рассматриваемых образцах составляла 930–1090°С, равновесие в мелкозернистой генерации устанавливалось при 880–950°С и относительно более низком давлении. Дифференциация вещества, сопровождающая деформации, прослеживается на всех структурных уровнях – от вариации состава в пределах зерна пироксена, через образование линейных агрегатов пироксенов и хромшпинелида и до формирования мономинеральных дунитэнстатитовых (диопсидовых) тел и обособлений хромитов. В хромшпинелидах лерцолитов содержится относительно высокое количество Al и низкое – Ca; его железистость и хромистость возрастают по мере увеличения степени деформационной перестройки породы (степени дифференцированности).

Участок с пробами 651, 652, 653, 654, расположенный в верховьях р. Левая Пайера, занимает особое структурное положение. В этой части массива гарцбургиты разбиты на серию чешуй, наклоненных к юго-востоку. Верхняя часть разреза каждой из них сложена полосчатыми серпентинизированными гарцбургитами, нижняя — оливин-антигоритовыми, тальк-оливиновыми, амфибол-оливиновыми породами, образовавшимися по гарцбургитам. В разрезах этих метаморфических зон резко преобладают оливин-антигоритовые породы, массивные в кровле зон и сланцеватые в подошве. Среди массивных оливин-антигоритовых пород содержатся небольшие тела лерцолитов, практически не серпентинизированных и лишенных каких-либо других вторичных минералов (обр. 651). В лерцолитах на контакте с оливин-антигоритовыми породами развиваются прожилки последних и тальк-оливиновых пород. В подошве зон среди оливинантигоритовых сланцев содержатся тела перекристаллизованных пегматоидных дуни-



## Рис. 6. Микроструктуры гарцбургитов

а – серпентинизированный гарцбургит (обр. 663). В верхней части снимка – крупное зерно оливина с прожилками хризотила, слева внизу – крупное зерно энстатита с ламеллями диопсида в ядре, справа внизу – мелкозернистый агрегат энстатита, хромшпинелида, оливина и диопсида второй генерации; николи +; б – несерпентинизированный лерцолит (обр. 651); между полигональными зернами оливина располагается ксеноморфный энстатита (Еп); николи +



Рис. 7. Микрофотографии распределения Са (светлое) в энстатитах (структуры распада твердого раствора)

Обр. 215-144: пластинчатые (а) и зерновые (б) выделения диопсида; обр. 645: ламелли диопсида в ядре энстатитового зерна (в), деформация ламеллей диопсида (г)

тов, также бессерпентиновых, с кливажированным оливином. Кливаж (спайность) оливина в нескольких направлениях наблюдается и в оливин-антигоритовых породах.

Л е р ц о л и т ы обладают средне- и крупнозернистыми массивными текстурами; наряду с преобладающими равномернозернистыми разновидностями распространены лерцолиты с порфировидными зернами энстатита и оливина и сгустковым, неравномерным распределением минералов. Рисунок структуры полигональнозернистый (см. рис. 6,  $\sigma$ ), полосчатые текстуры и линейность отсутствуют, что отличает эти породы от гарцбургитов, рассмотренных выше. В лерцолитах развиты маломощные жилы и шлиры ярко-зеленых диопсидитов (обр. 653), вебстеритов (обр. 654) и энстатитов (обр. 652).

Состав минералов (обр. 651–211 и 267, см. табл. 1, 2, 3 и рис. 3, 4) лерцолитов обладает следующими характерными особенностями. Железистость оливина меняется в пределах 10,2–10,4, энстатита – 9,8–9,2, диопсида – 6,5–7,4. Количество  $Al_2O_3$  и 42

 $Cr_2O_3$  в энстатитах варьирует, поднимаясь соответственно до 3,37 и 0,77% – наиболее высоких значений среди всех изученных энстатитов. Вариации содержаний  $Al^{IV}$  сопровождаются незначительным изменением железистости (отрицательная корреляция), т.е. здесь наблюдаются те же тенденции, что и в остальных образцах восточной части массива (см. рис. 4). СаО в энстатитах содержится в незначительном количестве – 0,27–0,58% и распределена весьма равномерно в пределах зерен энстатитов; ламелли отсутствуют. Хромишинелид лерцолитов резко отличается от акцессория гарцбургитов высокой магнезиальностью, высоким содержанием  $Al_2O_3$  (до 43%) и низким –  $Cr_2O_3$  (до 24%) (см. табл. 4).

Структурная приуроченность лерцолитов к зоне ультраосновных метаморфитов, рассмотренные особенности макро- и микроструктур, удивительная свежесть минералов именно в тех телах, которые облекаются низкотемпературными динамометаморфитами, позволили рассматривать эти породы как продукт прогрессивного термального метаморфизма – десерпентинизации и рекристаллизации гарцбургитов, предшествующего образованию оливин-антигоритовой ассоциации. Однако состав минералов лерцолитов, особенно хромшпинелида, скорее говорит в пользу первично мантийной природы минерального парагенезиса. В то же время отсутствие полосчатости, сгустковая, иногда хаотическая неравномерность в распределении минералов (диопсид в отдельных телах совершенно исчезает) и гранобластовая структура пород, очевидно, отражают явления перекристаллизации (режим восстановления) и перераспределения вещества на высокотемпературном уровне.

Подобные процессы могли происходить в условиях верхней мантии. В этом случае формирование регрессивного ряда оливин+энстатит → оливин+амфибол → оливин+ +тальк → оливин+антигорит и зарождение зон относительного проскальзывания ультраосновных пластин начиналось на ранних стадиях выведения пород в кору. Для решения вопроса о природе этих пород, несомненно, требуется дальнейшее исследование их минеральных парагенезисов и структуры. Сейчас ясно, что оливин-антигоритовые породы наследуют состав гарцбургитов с сохранением RO/SiO<sub>2</sub> = 1,7 и общей железистости, равной 10 (табл. 5). Преобладание FeO над Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и относительно пониженное количество воды отражают более высокотемпературные условия их образования в сравнении с петельчатой лизардит-хризотиловой серпентинизацией гарцбургитов. Образование устойчивой ассоциации оливин+антигорит+магнетит± ±клинопироксен, близкой к равновесной, отвечает условиям метаморфизма хлоритоилной субфации зеленых сланцев. Десерпентинизация и перекристаллизация дунитов, залегающих в оливин-антигоритовых породах, происходили в тех же условиях при температуре 450-500°C, превышавшей температуры устойчивости хризотила и брусита серпентинизированных дунитов. В ходе этого процесса железистость оливина дунитов резко снижалась, железистость и хромистость хромшпинелида возрастала при одновременном росте степени окисленности железа.

Типичный образец: оливин-антигоритовой породы представлен пробой 675, отобранной в верховьях р. Правая Пайера, пегматоидного дунита— пробой 672, отобранной в истоках руч. Лагорта-Егарт.

Пробы гарибургитов 645 и 643 отобраны южнее всех рассмотренных участков, в 2 км от восточного контакта гарцбургитового тела. Наиболее интересна проба 645, представляющая собой серпентинизированные гарцбургиты рудного хромитового участка в верховьях руч. Кэршор. Это крупнозернистые полосчатые породы с линейным расположением агрегатов энстатита и хромшпинелида. Микроструктура аналогична описанной для обр. 663; характерно наличие тонких, нередко деформированных ламеллей диопсида в ядрах крупных энстатитовых таблиц (см. рис. 7, e, e). Железистость силикатов стандартна (см. табл. 1), пироксены отличаются высоким содержанием и широкими вариациями  $Cr_2O_3$  при умеренном количестве  $Al_2O_3$  (см. табл. 2, 3). Также весьма высока хромистость шпинелида; железистость в нем достигает максимальных значений для акцессориев гарцбургитов, степень окисленности железа максимальна среди изученных образцов (см. табл. 4).

Компонент		Гарцб	ургиты		Лерцолиты				Антигорит- оливиновая порода
	671	659	215-7	676	663	666	651	645	675
SiO <sub>2</sub>	39,85	39 <b>,</b> 07	42 <b>,26</b>	39,19	42,11	40,87	43,37	41,57	41,27
TiO₂	0,02	0,11	0,02	0,06	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
$Al_2O_3$	1,17	1,20	1,23	0,75	0,73	1,12	1,34	1,13	1,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,40	0,42	0,36	0,41	0,38	0,32	0,50	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,80	3,39	1,89	2,98	1,57	2,84	0,63	1,72	1,27
FeO	4,79	3,32	6,77	3,76	5,53	5,60	7,12	5,83	6,23
MnO	0,20	0,17	0,11	0,19	0,17	0,21	0,17	0,17	0,20
MgO	42,07	40,14	42,42	41,88	44,00	43,31	41,98	41,60	43,22
CaO	0,86	0,98	0,69	0,49	1,38	1,10	2,62	1,50	0,61
Na <sub>2</sub> O	0,11	0,11	0,02	0,11	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11
K <sub>2</sub> O	0,11	0,11	0,04	0,11	0,05	0,11	0,17	0,11	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00
H₂O⁺	6,72	8,90	3,12	8,83	3,57	3,80	1,73	5,25	5,02
H₂O⁻	0,44	0,88	0,58	0,85	0,33	0,47	0,14	0,27	0,32
Сумма	99,94	99,34	99,58	<b>99</b> ,57	<b>99</b> ,96	99,93	99,71	99,78	100,2
f	8,8	6,9	10,1	8,0	8,2	9,4	9,3	9,1	8,8

Таблица 5 Химический состав гарцбургитов и лерцолитов, вес. %

Примечание. В пробах 659, 671, 675 в сумму включено количество  $CO_2=0,55,0,40$  и 0,25% соответственно; в пробе 215-7, кроме того, определены NiO = 0,47; CoO = 0,06,  $V_2O_5$  = 0,01,  $CO_2$  = = 0,52 и S = 0,03%. Все анализы, приведенные в табл. 5, 8, и 10, выполнены в химической лаборатории ГИН АН СССР.

Во всех образцах, рассмотренных до этого случая, наблюдалась обратная корреляция содержания  $Cr_2O_3$  в пироксенах и шпинелидах. Высокое содержание  $Cr_2O_3$  в энстатитах обр. 645 наряду с высокой хромистостью акцессорного шпинелида позволяет предполагать аномально высокое содержание хрома на этом участке ко времени формирования раннего из наблюдаемых парагенезисов. Следовательно, вероятно существование первичной неоднородности в распределении хрома в мантийном веществе, и, таким образом, особенности состава минерального парагенезиса могут в определенной степени служить критерием для поиска обогащенных хромом участков. Общую картину эволюции вещества гарцбургитов—лерцолитов дополняет характеристика жил в этих породах.

Энстатиты, вебстериты, диопсидиты присутствуют в виде жил среди гарцбургитов и лерцолитов совместно с жилами дунитов. Мощность, морфология и структура жил весьма разнообразны. Преобладают прямолинейные жилы с пегматоидными и неравномернозернистыми структурами, с резкими границами. Крупность зерна от центра жил к контактам, как правило, не меняется, иногда увеличивается. В дунитовых жилах на контакте с гарцбургитами встречается рассеянная вкрапленность, шлиры энстатита, диопсида. Нередки зональные жилы: дунитовые, с оторочками пироксенитов переменного состава или диопсидовые, энстатитовые, с дунитовыми зальбандами (рис. 8). Маломощные жилы всех составов сменяют друг друга по простиранию. В это же время преобладание пересечений дунитовых жил энстатитовыми, вебстеритовыми, а последних – диопсидовыми показывает, что образование жильного комплекса начиналось с развития дунитов и заканчивалось диопсидовыми жилами. В более редких случаях пироксениты пересекаются жилами габбро-норитов.

Закономерности взаимоотношений жильных пород со структурами вмещающих



Рис. 8. Зональные дунит-диопсидовые жилы в гарцбургите пересекает жила пегматоидного вебстерита; правый берег р. Хойла, место отбора проб 663, 666, 225-5 и 215-144

гарцбургитов особенно отчетливы в ореолах вокруг дунитовых тел, где установлено сопряженное развитие высокотемпературных пластических и хрупких деформаций в гарцбургитах. Анализ этих закономерностей и петрографических соотношений пород показывает, что с деформациями связана дифференциация субстрата; таким образом, появление жил знаменует собой этап структурной и минеральной перестройки мантийного вещества. Образование систем жил не было одноактным: первыми формировались дунит-энстатит-диопсидовые обособления в системе полосчатости гарцбургитов, и только на следующем этапе — жилы, секущие полосчатость, которые, вероятно, также представлены несколькими генерациями. Состав минеральных парагенезисов в жилах существенно дополняет картину эволюции мантийного вещества.

В самих ранних, еще нерезких обособлениях пироксенов в системе плосчатости гарцбургитов и рассеянных вкраплений пироксена в дунитовых жилах (обр. 215-144) энстатиты и диопсиды таблитчатой формы имеют равномерное распределение всех элементов в пределах зерна. Железистость для энстатита составляет 10,0, для диопсида – 6,6; содержание  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  также сопоставимо с количествами этих элементов в поздних генерациях пироксенов в гарцбургитах. Однако уже четко проявлена тенденция роста железистости при постоянном значении  $Al^{IV}$  (табл. 6, 7, см. рис. 3, 4).

В крупных шлирах пегматоидного энстатитита в гарцбургитах (обр. 75) и в энстатитовых оторочках вдоль дунитовых "прослоев" в гарцбургитах (обр. 1228) в энстатите резко уменьшается содержание  $Al_2O_3 - дo 0,60\%$  и  $Cr_2O_3 - дo 0,28\%$ ; железистость не превышает 10,5. Одновременно резко возрастает хромистость и железистость шпинелида (см. табл. 4). Распределение всех элементов в минералах весьма равномерное.

В жилах пегматоидных вебстеритов, секущих гарцбургитовую полосчатость (обр. 637, 219-9), содержание  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  в пироксенах остается постоянно низким аналогично предыдущему образцу; рост железистости энстатита прямо коррелируется с увеличением количества диопсида в породе. В диопсидах обр. 673 заметно увеличивается содержание  $Na_2O$  (до 1,68%). Хромшпинелид, так же как и в энстатитах, содержит большое количество  $Cr_2O_3$  (54,5%) и имеет высокую железистость.

Особый состав имеют пироксены из самой поздней жилы вебстеритов (обр. 225-33-

Компонент	Диопсид- энстатито- вый шлир	:	Энстатитит	ы	Вебстериты пегматондные				
	225 - 144	1228	1228	75	673	673	219-9	219-9	
SiO,	ı ، 54,95	56 <b>,49</b>	56,53	55,88	56,88	57,00	55,96	55,60	
TiO,	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,37	0,60	0,63	0,61	0,37	0,23	0,60	0,66	
Cr, O,	0,59	0,28	0,32	0,35	0,23	0,12	0,23	0,28	
FeO	6,48	7,17	7,02	6,15	8,27	8,18	8,81	8,58	
MnO	0,15	0,17	0,18	0,15	0,20	0,19	0,23	0,23	
MgO	32,82	34,27	34,11	33,44	33,94	33,15	31,84	31,91	
CaO	0,54	0,58	0,37	0,32	0,43	0,29	0,59	0,44	
NiO	0,00	H.a.	H.a.	H.a.	0,03	0,03	0,08	0,04	
Na <sub>2</sub> O	0,00	**	"	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	
K,O	H.a.	**	"	0,03	H.a.	H.a.	0,03	0,03	
Сумма	97 <b>,94</b>	99,57	99,19	96, <b>9</b> 4	100,37	99,20	98,38	97,80	
f	10,0	10,4	10,3	9,4	12,3	12,4	13,5	13,1	
Fs	9,85	10,33	10,22	9,29	12,18	12,34	13,31	12,99	
En	89,12	88,62	89,08	90,10	87,08	87,15	85,58	86,15	
Wo	1,03	1,05	0,70	0,61	0,75	0,51	1,12	0,86	

Таблица б . Химический состав энстатитов из жил пироксенитов и габбро-норитов, вес. %

Таблица 7 Химический состав диопсидов из жил пироксенитов и габбро-норитов, вес. %

Компо- нент	Диопсид-энста- титовый шлир		Энста- тит	Вебстериты		Вебстериты в зональной жиле			Габбро-нориты		
нент	215- -143	215- -144	75	673	219-8	219-9	225-33	225-35	225-36	656-1	620
SiO <sub>2</sub>	52,28	52,60	52,11	53,50	52,87	52,48	52,25	1 51,87	51,70	50,86	50,80
TiO,	0,09	0,08	0,01	0,01	0,01	0,02	0,21	0,18	0,14	0,47	0,2 <b>9</b>
$Al_2O_3$	2,38	2,23	0,55	0,60	0,84	0,86	2,85	2,64	2,96	3,01	3,54
Cr, 0,	1,08	0,81	0,49	0,74	0,61	0,76	0,48	0,59	0,48	0,71	0,07
FeO	2,03	1,80	1,76	2,61	2,73	2,67	3,26	3,08	2,96	7,58	7,26
MnO	0,07	0,07	0,06	0,12	0,08	0,13	0,12	0,13	0,00	0,19	0,20
MgO	16,18	16,54	16,94	17,35	16,72	16,75	16,24	16,12	16,45	14,78	14,22
CaO	23,73	24,18	23,53	23,23	22,82	22,79	23,33	23,68	23,55	21,26	21,76
NiO	0,09	0,06	H.a.	0,02	0,08	0,02	/00,0	0,00	0,00	0,00	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,21	0,22	0,22	1,78	0,40	0,40	0,26	0,17	0,16	0,38	0,84
K <sub>2</sub> O	H.a.	H.a.	0,02	H.a.	0,04	0,03	0,05	0,04	H.a.	0,05	0,01
Сумма	98,14	98,59	95,69	99,96	97,20	96,91	<b>99</b> ,05	98,50	98,40	99,29	<b>99</b> ,00
f	6,6	5,7	5,5	<b>8,0</b> ·	8,4	8,2	10,0	9,7	9,5	22,32	22,25
Fs	3,31	2,86	2,84	4,25	4,44	4,32	5,21	4,97	4,88	12,38	12,11
En	47,08	47,37	48,63	49,04	48,24	48,38	46,90	46,22	46,49	43,08	42,32
Wo	49,61	49,77	48,53	46,71	47,31	47,30	47,89	48,81	48,63	44,54	45,57

Вебстер	эиты в зоналы	ной жиле	Жил	ьные габбро-н	ориты	Габбро-нориты	
225-33	225-35	225-36	223-1	656-2	656-ì	620	
54,55	55,12	54,23	53,93	53,70	54,06	53,54	
0,08	0,05	0,05	0,03	0,17	0,16	0,09	
2,47	2,30	2,60	2,71	1,57	1,61	2,09	
0.27	0,35	0,47	0,00	0,02	0,02	0,04	
8,94	9,71	9,35	15,65	16,67	16,70	17,36	
0.23	0,23	0,14	0,27	0,34	0,37	0,29	
31,29	31,51	31,40	26,69	26,14	26,38	26,23	
0,56	0,60	0,47	0,44	0,78	0,99	0,68	
0,02	0,05	0,00	0,03	0,03	0,00	0,01	
0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,06	0,00	
0,04	0,04	H.a.	H.a.	0,05	0,06	0,02	
98,45	99,96	98,72	99,77	99,47	100,41	100,35	
13.8	14.7	14.3	24,8	26,3	26,2	27,0	
13.68	14,56	14,20	24,53	25,85	25,70	26,68	
85,24	84,27	84,88	74,58	72,62	72,37	72,00	
1,08	1,17	0,92	0,89	33, 1	1,93	1,32	

225-36) зонального строения, с мелкозернистой порфировидной структурой, в которой удлинение зерен ориентировано вдоль контактов жилы. Железистость энстатита поднимается до 14,7, диопсида — до 10,0, оливина — до 15,4. Вместе с тем повышается количество  $Al_2O_3$ , которое остается стабильным при вариациях железистости, т.е. сохраняется прежний тренд кристаллизации (аналогичный рассмотренному во всех жилах). Количество  $TiO_2$  в диопсидах увеличивается до 0,48%,  $Na_2O$  — до 0,28%. Хромшпинелид — низкохромистый, высокоглиноземистый, с высокой железистостью и степенью окисленности железа (см. табл. 4).

Таким образом, от ранних генераций жил к поздним в силикатах последовательно возрастает железистость при постоянном содержании Al и Cr в пироксенах. Существуют два скачка в изменении содержаний этих компонентов; резкое снижение их при переходе от рассеянных сегрегаций в системе полосчатости к четко обособленным шлирам и жилам и затем новое возрастание в жилах самой поздней генерации с максимально высокой железистостью. Валовые химические составы пироксенитов отражают рассмотренные особенности их минералов (табл. 8).

Шлиры и жилы пироксенитов тесно ассоциируются с дунитовыми, и совершенно определенно устанавливаются системы дунит-пироксенитовых тел, формировавшихся в едином поле напряжений, на разных этапах высокотемпературной деформации гарцбургитов.

Ранние деформации (до образования жил) приводят к формированию неоднородности – полосчатости и, как показано выше, сопровождаются последовательной дифференциацией вещества в пределах отдельных зерен и минеральных агрегатов в породе, Дальнейшее усиление неоднородностей приводит к появлению моно- и биминеральных пород, и здесь четко видно, что состав минералов поздней генерации в гарцбургитах, в том числе в краевых зонах крупных зерен энстатитов в гарцбургитах, а также ранних шлировых обособлений одинаков. Конечные температуры устанавливающегося равновесия этих парагенезисов определены в 880–950° С. Чрезвычайно важно, что центральные части крупных зерен энстатитов и, вероятно, отдельные целые зерна сохраняют при

Ком-		Ду	ниты		Эн	статитит	ы	Вебстериты			
понент	672	664	655	629	673	661	652	660	665	225-33	657
SiO.	37.29	37.52	37.52	34.27	55.00	54.62	55.41	53.35	51.95	45.18	50.76
TiO,	Сл	Следы	Следы	0,12	0,08	Следы	0.08	0.13	0.09	0.22	0,21
Al, Ö,	2,18	0,67	0,80	1,31	0,31	1,25	1,80	2,14	1,70	3,09	1,10
Cr, 0,	0,58	0,40	0,48	0,30	0,26	0,30	0,32	0,30	0,28	0,46	0,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56	2,32	3,25	6,52	3,44	2,53	0,93	0,73	2,11	1,86	0,46
FeO	4,62	4,82	4,94	2,89	4,20	4,45	5,27	4,22	3,95	8,06	5,98
MnO	0,20	0,20	0,19	Следы	0,20	0,15	0,17	0,15	0,17	0,18	<b>0,16</b>
MgO	46,64	46,63	45,88	42,67	32,88	33,91	32,70	22,98	21,09	29,68	21,29
CaO	0,49	0,49	0,49	0,05	1,73	2,12	2,01	14,48	17,23	8,68	18,35
Na <sub>2</sub> O	0,33	0,11	0,11	0,07	0,10	0,10	0,11	0,23	0,29	0,36	0,38
K <sub>2</sub> O	0,17	0,11	0,11	0,09	0,05	0,05	0,17	0,11	0,05	0,08	0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Следы	0,01	0,01	Следы	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,22	5,64	5,36	10,11	0,50	0,17	0,43	0,49	0,54	1,45	0,42
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,66	0,60	0,44	0,72	0,28	0,16	0,09	0,22	0,10	0,20	0,13
Сумма	98,94	100,02	99,98	100,02	100,14	99,83	99,52	100,05	99,57	100,24	99,53
f	7,7	7,6	8,8	10,3	9,2	10,1	9,6	8,1	13,4	15,6	14,4

Таблица 8 Химический состав дунитов и жильных пироксенитов, вес. %

Примечание. В пробах 664, 655, 673 и 660 в сумму включено количество  $CO_2$ , равное 0,50; 0,40; 1,10 и 0,50% соответственно. В пробу 225-33 определены и включены в сумму NiO = 0,35; COO = 0,05;  $V_2O_5 = 0,06$  и  $CO_2 = 0,26\%$ .

этом свой состав, несущий информацию о ранних этапах формирования породы. Диопсид в гарцбургитах, очевидно, образован вместе с поздней генерацией энстатита при выносе Са из ранних энстатитов и перекристаллизации (переотложении) возможных первичных диопсидов, о чем свидетельствуют его состав, а также тесная ассоциация с мелкозернистым энстатитом и хромшпинелидом в линейных агрегатах. Тренд эволюции состава пироксенов на этом этапе имеет известково-щелочной (щелочной) характер: узкий интервал изменения (роста) железистости при широком интервале изменений (снижении) содержагия Al<sup>IV</sup>, т.е. при возрастании кремнекислотности.

В каждом из рассмотренных образцов изменения минералов начинаются с различных стартовых составов, зафиксированных в ядрах крупных энстатитов: наиболее обогащены  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  относительно железистые энстатиты лерцолитов, наименее — магнезиальные энстатиты из гарцбургитов. Следовательно, слабому росту железистости в условиях падения температуры предшествовала еще более ранняя дифференциация — вещества, представляющая собой процесс рестирования — образования магнезиального остатка (гарцбургита). Пироксены реститового гарцбургита обеднены  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ , а шпинелид имеет более высокохромистый, низкоглиноземистый железистый состав. Судя по увеличению магнезиальности силикатов, эта дифференциация проходила при увеличении температуры, а снижение содержания  $Al_2O_3$  отражает падение общего давления.

Наиболее деплетированы гарцбургиты западной части массива (нижнего структурного горизонта); ту же степень деплетирования имеют деформированные гарцбургиты восточной части массива, содержащие лерцолитовые: блоки. В целом количество лерцолитов увеличивается в восточной части массива, вверх по разрезу пластин, хотя крупные лерцолитовые тела встречаются в приосевой зоне массива, т.е. в средней части разреза. Таким образом, в разрезе тела перидотитов сохранились свидетельства одного из самых ранних этапов дифференциации мантийного вещества.

Жилы, синхронные формированию складок в гарцбургитах, частично развивались 48 вдоль раскрывавшихся трещин за счет мобилизации вещества деформировавшихся лерцолитов. Переотложение вещества лерцолитов, очевидно, происходило при участии флюидов, и наиболее вероятным механизмом формирования жил являлся инфильтрационный метасоматоз. Выщелачивание  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , CaO приводило к образованию дунитов на месте лерцолитов (гарцбургитов) с последующим отложением вынесенных компонентов в виде минеральных ассоциаций пироксенитовых и, реже, габброидных жил. При локальном разогреве могло происходить частичное плавление лерцолитов, следы которого, возможно, зафиксированы в жилах пироксенитов глиноземистого состава, а также в шлирах и жилах троктолитов, оливиновых габбро-норитов и плагиоклазовых дунитов среди гарцбургитов.

Судя по закономерности вариаций состава минералов в жилах от энстатититов через вебстериты к диопсидовым жилам, их образование шло при общем падении температуры с толеитовым трендом фракционирования, с широким интервалом роста железистости и стабильным содержанием Al<sup>IV</sup>, т.е. и кремнекислотности.

#### Породы полосчатой серии

Породы дунит-верлит-пироксенит-габбровой серии и габбро-нориты изучались на двух участках, расположенных восточнее (структурно выше) гарцбургитового тела. Они включают жилы пироксенитов и габбро в дунитах и верлитах, а также расслоенные габбро-нориты. Первый участок расположен в долине р. Левая Пайера, где вскрывается дунитовый горизонт между гарцбургитами и верлитами, пироксенитами.

Жилы габбро (мощностью до 2 м) в дунитах ориентированы в основном согласно с контактом габбро-гарцбургит. Встречаются жилы, круто секущие это направление, а также ветвящиеся. В пределах одного жильного тела выделяются оливиновое, двупироксеновое, диопсидовое габбро и анортозиты. Эти породы либо чередуются полосами с образованием асимметричной или симметричной зональности, либо сменяют друг друга по простиранию. Наблюдаются линейно-плоскостная ориентировка минералов, параллельная контактам жил, и массивные пегматоипные структуры в их зальбандах; в крупных жилах присутствуют угловатые блоки дунитов. Контакты жил с дунитами также весьма разнообразны: резкие или постепенные, выражающиеся в появлении ореолов рассеянной вкрапленности диопсида или плагиоклаза вдоль контактов, жилок этих минералов или гигантских пойкилитовых диопсидов в дуните. Между сближенными жилами появляются участки троктолитов неправильной формы, с нерезкими границами. Рассмотренные взаимоотношения между жильным габбро и вмещающими дунитами, скорее всего, могли возникнуть при магматическом внедрении габбро в существенно магнезиальные ультрабазиты и при следующих за внедрением метасоматических процессах при температуре 750-1000°С - мощной диффузии Са, Al и Si в магнезиальный субстрат.

Состав минералов габбровых жил (обр. 656, 658) аналогичен составу минералов полосчатых габбро-норитов более высокого структурного горизонта. В пределах одной жилы (обр. 656) железистость энстатита и диопсида слабо нарастает от среднезернистого мезократового прослоя (обр. 656-1) к крупнозернистому лейкократовому (обр. 656-2, см. табл. 6, 7); содержание анортита в плагиоклазе слабо увеличивается (табл. 9). Валовый химический состав жильных габброидов (обр. 626) ничем не отличается от состава габбро-норитов (табл. 10, обр. 620), что позволяет рассматривать эти породы как сингенетичные образования.

Второй участок расположен на водоразделе рек Лагорта-Ю – Труба-Ю и охватывает зону контакта дунитов с габбро-норитами, а также часть разреза полосчатых габбро-норитов. В дунитах (обр. 629) вблизи контакта с габбро наблюдается неправильное чередование верлитов с линзовидными слоями клинопироксенитов и редкими габбровыми слоями. При переходе к массивным пироксенитам количество пироксена в верлитах постепенно нарастает: сгущаются порфиробластовые, "оспенные", прожилковые выделения клинопироксена.

4. Зак. 187

## Таблица 9

Kongouard	222.1	222	6	56-2		1.54	(00	620-1
KOMHOHEHT	223-1	223	центр	край	050-1	030	620	620-1
SiO <sub>2</sub>	43,42 ·	43,23	45,18	45,26	44,27	45,29	44,60	45,10
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,09	34,43	32,04	32,57	32,27	32,42	33,43	33,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,00	0,00	0,00	0,35	0,09	0,01	0,00
FeO	0,00	0,00	0,34	0,33	0,36	0,42	0,36	0,34
MnO	0,02	0,01	0,03	0,02	0,00	0,08	0,01	0,01
MgO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01
CaO	19,57	19,54	18,04	18,10	17,36	18,05	18,89	17,72
Na <sub>2</sub> O	0,50	0,23	1,34	1,27	1,37	1,31	2,51	2,83
K <sub>2</sub> O	0,06	0,05	0,05	0,07	0,11	0,08	0,02	0,02
Сумма	96,71	97,54	97,03	97,65	96,11	97,77	99,85	99,11
An	95,35	97,64	87,87	88,43	86,96	87,98	80,35	76,44
АЪ	4,36	2,06	11,84	11,19	12,35	11,54	19,65	23,56
Or	0,29	0,30	0,29	0,38	0,69	0,48	-	-

Химический состав плагиоклазов из жильных габбро в гарцбургитах (обр. 223-1), дунитах (656-2, 65-1) и из габбро-норитов (обр. 620), вес. %

Таблица 10 Химический состав габбро, диабазов и тоналитов, вес. %

	Жил	вное габб	po:	Габ	бро-нори	ты	Диабазы		Тоналиты	
Компонент	656	658	625	620	623	637	617	614	615-A	1200
SiO,	46,96	45,41	44,10	46,55	46,14	47,40	52,96	50,16	60,50	57,12
TiO	0,17	0,08	0,11	0,27	0,16	0,84	0,62	0,60	0,40	0,40
Al, Ó,	23,03	26,02	22,20	22,50	24,42	19,50	16,50	15,10	16,20	17,29
Cr. 0,	0,12	0,08	0,12	0,09	0,07	0,01	0,02	сл.	H.a.	H.a.
Fe, 0,	1,10	1,99	1,05	4,43	1,39	4,21	2,97	2,58	2,00	3,73
FeO	4,92	2,54	2,82	4,15	4,18	5,65	6,63	6,71	5,05	4,39
MnO	0,14	0,07	0,08	0,11	0,09	0,14	0,43	0,17	0,09	0,17
MgO	7,72	4,73	10,76	0,14	7,83	11,92	6,00	8,20	3,21	3,67
CaO	13,82	17,01	15,98	13,69	13,97	6,45	7,09	10,90	5,99	8,33
Na. O	1.01	1.35	0,56	1,61	0,68	2,84	5,39	2,80	3,26	2,55
к.О	0,05	0.10	0,11	0,05	0,05	0,39	0,15	0,15	1,93	0,80
P.O.	0.01	0,01	0,04	H.a.	H.a.	0,02	0,08	0,06	0,19	0,26
H.O⁺	0,44	0,95	1,60	0,50	0,67	0,16	1,31	2,21	H.a.	1,47
H.O-	0.04	0.12	0,22	0,08	0,22	0,14	0,15	0,29	"	0,09
Сумма	99,53	100,46	99,75	100,17	99,87	99,67	100,30	100,07	98,82	100,27
f	30,00	33,3	16,3	42,5	28,1	30,6	46,6	38,1	54,6	53,6
_					a - 0	140 0		- 615 A	mainen	

Примечание. В пробе 614 в сумму включен С = 0,14%. Состав пробы 615-А приведен по данным Р.Г. Язевой [1978]. Жилы габбро-норитов и оливиновых габбро (обр. 625, 626), сменяющиеся по простиранию ик зальбандам троктолитами и плагиоклазовыми дунитами, развиты в верлитах и пироксеновых дунитах. Сегрегации анортита наблюдаются также и между субпараллельно ориентированными габбровыми телами. Чередующиеся прослои и жилы габброидного состава, как правило, будинированы, смяты в складки; разрывы между будинами "залечены" дунитовой или верлитовой массой со следами обтекания относительно жестких блоков.

Петрографическая характеристика дунитов и жильных габбро приведена в табл. 15. Железистость оливина последовательно повышается от дунитов –  $f_{on} = 9-10$ , через верлиты –  $f_{on} = 13-15$  к габбро –  $f_{on} = 25-27$ ; химизм пироксенов в этой серии пород изучен слабо. Состав жильного габбро (обр. 625) отличается весьма низкими содержаниями TiO<sub>2</sub> (0,11%) и Na<sub>2</sub>O (0,56%), высокими глиноземистостью и кальциевостью.

Габбро-нориты, сменяющие по разрезу верлиты с жилами габбро, имеют четкую ритмически-полосчатую текстуру, обусловленную чередованием меданократовых (плагиоклаз+диопсид+оливин±гиперстен±роговая обманка) и мезократовых (плагиоклаз+ +гиперстен±роговая обманка) разновидностей с маломощными прослоями анортозитов в верхней части некоторых ритмов. Лейкократовые (существенно анортитовые) прослои, как правило, имеют наиболее крупнозернистую структуру. Иногда заметна субпараллельная ориентировка призм плагиоклазов и пироксенов, уплощенных в плоскости полосчатости. Составы пироксенов и плагиоклазов меняются от лейкократовых к меланократовым ритмам в следующих пределах: железистость ортопироксена в этом направлении увеличивается от 27,0 до 35,9, клинопироксена - от 22,2 до 28,0, содержание анортитовой молекулы соответственно увеличивается от 76,4 до 94,0% (см. табл. 9). Эта закономерность в изменении состава силикатов габбро аналогична наблюдаемой во многих расслоенных массивах габброидов, при формировании которых большое значение имела магматическая кристаллизационная дифференциация вещества. В целом химический состав габбро-норитов обр. 620, 623, 624 характеризуется устойчиво высокой глиноземистостью и кальциевостью, низким содержанием TiO<sub>2</sub> (до 0,27%) и чрезвычайно низким – щелочей, особенно K<sub>2</sub>O (0,4–0,6%; см. табл. 10).

Габбро-нориты на многих участках разреза замещены актинолит-анортитовыми породами, среди которых сохранились реликтовые блоки неизмененных габбро. Эти блоки пересечены тонкими миллиметровыми прожилками актинолита и цоизита, развивающихся вдоль зонок дроблений, что позволяет предполагать ограниченную подвижность волы при метаморфизме, лимитированную наличием зон проницаемости. Аноргит в метаморфических породах остается высококальциевым (Ang1-99), однако обычно следы катаклаза и рекристаллизации по краям зерен. Амфиболы ряда актинолит-тремолит псевдоморфно замещают пироксены, образуя несколько поколений минералов. В поздних генерациях амфиболов нарастает железистость, увеличивается количество Al, Na, одновременно появляется хлорит, цоизит (обр. 621, 658). Химический состав этих пород практически такой же, как у габбро-норитов; в ряде случаев отмечено падение кремнекислотности и железистости и увеличение количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO. Петрографический состав, структура и химизм пород, замещающих габбро-нориты, аналогичны характеристикам метаморфизованных габроидов океанического дна [Миясиро, 1974; Колман, 1979; и др.]. Преобразования габбро-норитов проходили в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма при ограниченной подвижности воды и малой подвижности всех породообразующих элементов, включая щелочи.

Пробы габбро-норитов (обр. 647 и 649), отобранные на руч. Кэршор (правом притоке р. Малая Лагорта), структурно принадлежат тому же уровню разреза, что и рассмотренные выше обр. 620–624. Отличием геологии Кэршорского участка является широкое развитие зон высокотемпературных бластомилонитов по габбро-норитам с образованием мелкозернистых гранобластовых пород плагиоклаз-гиперстен-диопсидового состава и присутствие даек диабазов, секущих деформированые габброиды. Петрографическая характеристика обр. 647 и 649 приведена в табл. 15.

#### Диабазы

Диабазы отобраны на р. Лагорта-Ю (обр. 614) и на р. Малая Лагорта (обр. 617). На первом участке они прорывают метаморфизованное габбро с блоками серпентинизированных гарцбургитов и пироксенитов, на втором — амфиболовое габбро и амфиболизированные пироксениты вблизи контакта с тоналитами. Оба разреза метаморфизованы в амфиболитовой фации низких давлений; на р. Лагорта-Ю установлены интенсивные динамометаморфические преобразования диабазов в амфиболитовой и зеленосланцевой фациях.

Проба 614 представляет собой плагиоклазовый порфирит с реликтовой офитовой структурой, в которой частично сохранились первичные минералы: зональные плагиоклазы (Ап <sub>70-36</sub>) и единичные зерна клинопироксена, замещаемого буро-зеленой ж роговой обманкои. В основной массе развиты роговая обманка и плагиоклаз (Ап<sub>40-30</sub>), незначительное количество титаномагнетита и вторичные минералы (актинолит, клиноцоизит, хлорит (см. табл. 15)).

В диабазе (обр. 617) реликты первичной структуры полностью отсутствуют: порода представляет собой мелкозернистый плагиоклаз-роговообманковый кристаллосланец (амфиболит). Химический состав этих образцов почти идентичен, за исключением относительно высокого содержания Na<sub>2</sub>O в обр. 617 (5,39%), что коррелируется с более кислым составом плагиоклаза в большей части диабазовых даек на р. Малая Лагорта и несколько повышенным содержанием кремнекислоты в том же образце (см. табл. 10). В химическом отношении диабаз (обр. 614) отвечает оливин-нормативному низкотитанистому толеитовому базальту.

#### Тоналиты

Пробы тоналитов отобраны на двух участках Лагортинского покрова, вблизи его подошвы: на северном фланге покрова, на р. Малая Хараматалоу (обр. 615, 696, 770 и 771), и в 100 км южнее, на р. Малая Лагорта (обр. 615). Северный участок представляет собой внешнюю зону тоналитового массива, где широко развиты плагиоклаз-роговообманковые амфиболиты (бластомилониты), насыщенные мигматитовыми инъекциями тоналитов. Шлирово-полосчатый амфиболит-тоналитовый комплекс содержит будинированные тела пироксенитов, габбро и диабазов. Структура тоналитов на этом участке всегда гнейсовидная, катакластическая, с очковыми выделениями деформированного кварца. Среди темноцветных минералов, как правило, преобладает роговая обманка, однако встречаются и изолированные шлиры существенно биотитовых тоналитов.

На южном участке проба обр. 615 представляет собой интрузивную фацию тоналитов, прорывающих породы офиолитовой ассоциации, с образованием зон ороговикования на контактах с диабазами, пироксенитами и габбро. Структура тоналитов здесь крупно- и среднезернистая, с элементами предпочтительной ориентировки минералов. Кварц (25-30%) сильно деформирован; в плагиоклазе сохраняется прямая зональность ( $An_{70-60-20}$ ), биотит и роговая обманка содержатся примерно в равных количествах, встречаются отдельные зерна ортоклаза. Биотит часто хлоритизирован, а глагиоклазы пелитизированы. Относительно высокие содержания K<sub>2</sub>O (до 1,93%, см. табл. 10) в тоналитах позволяют отделять их от плагиогранитов офиолитовой ассоциации.

В истории формирования офиолитовой ассоциации Войкаро-Сыньинского массива наиболее ранний период представлен глубинной эволюцией вещества верхней мантии (перидотитов). Определенные этапы этой эволюции характеризуются сменой минеральных парагенезисов (или изменением состава отдельных минеральных фаз) и взаимосвязанным изменением структуры пород.

Наиболее ранний из фиксируемых этапов представляет собой деплетирование верхнемантийного вещества, в ходе которого были образованы значительные массы гарцбургитов. Этот процесс был неравномерным в пространстве: среди гарцбургитов сохрани-52 лись тела относительно слабо деплетированных лерцолитов. В процессе деплетирования в образующемся гарцбургите увеличивались магнезиальность силикатов, хромистость и железистость шпинелида; уменьшалось содержание Na, Ca, Cr и Ti в пироксенах; количество минеральных фаз в системе (оливин+энстатит+диопсид+хромшпинелид), как правило, не изменялось. Процесс деплетирования происходил при возрастании температуры и снижении общего давления. Текстурно ранний этап выразился зарождением метаморфогенной полосчатости в гарцбургитах.

Последующий этап эволюции характеризуется иной направленностью: в новообразующихся энстатитах происходит резкое падение количества Al<sup>IV</sup> и слабое увеличение железистости (известково-щелочной тренд дифференциации) с уменьшением содержаний Al, Cr; одновременно образуются новые диопсиды и хромшпинелиды. Формирование новых минеральных агрегатов происходит при высокотемпературных пластических деформациях пород с образованием либо разобщенных лентикулярных шлиров, либо четкой полосчатости вплоть до моно- или биминеральных прослоев, т.е. дальнейшей дифференциации вещества. Все эти процессы протекают в условиях сжатия. Новые минеральные равновесия устанавливаются в условиях падения температуры и давления, что, возможно, отражает либо выведение деплетируемых перидотитов в подкоровую область, либо удаление части продуктов деплетирования за пределы системы.

Поздний этап мантийной истории ультрабазитов представлен появлением жил дунитов и пироксенитов вдоль сколов, образование которых сопровождало складчатые деформации гарцбургитов. На этом этапе вновь резко меняется тренд эволюции все того же минерального парагенезиса (оливин+энстатит+диопсид+хромшпинелид): от ранних генераций к поздним возрастает железистость пироксенов при постоянном содержании Al<sup>IV</sup> (толентовый тренд дифференциации), растет железистость хромшпинелида и степень окисленности железа в нем.

Габброиды в целом имеют толеитовые составы и парагенезис (оливин+гиперстен+ +плагиоклаз+диопсид), что отражает низкобарические (малоглубинные) условия их выплавления. Взаимоотношения пород расслоенного комплекса показывают сложную динамическую обстановку и многофазность их становления.

Метаморфические преобразования офиолитов – формирование ультраосновных метаморфитов, двупироксеновых бластомилонитов, гранатовых габбро-амфиболитов и анортит-актинолитовых пород по габбро-норитам – происходили при выведении габбро-ультрабазитовых пластин в коровую область.

Образование тоналитов связано с дальнейшим скучиванием пород офиолитовой ассоциации и сопряжено, таким образом, с новой вспышкой термально-тектонической активности в начале этапа формирования коры островодужного типа.

# ГЛАВА III

# ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СТРОНЦИЯ В ПОРОДАХ ОФИОЛИТОВЫХ АССОЦИАЦИЙ СКЛАДЧАТЫХ ПОЯСОВ КОНТИНЕНТОВ И ОКЕАНИЧЕСКИХ БАЗАЛЬТОВ

## ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ

Во второй половине 70-х годов были преодолены основные экспериментальные трудности исследований изотопного состава стронция в породах основного—ультраосновного ряда. Интерес к ним понятен. И породы офиолитовой ассоциации, и современные океанические базальты представляют собой вынесенное на поверхность вещество мантии. Изучение изотопного состава элементов этого вещества открывает путь к познанию состава мантии, условий ее развития, образования земной коры и взаимодействия вещества коры и мантии, т.е. фундаментальных вопросов современной геологической науки. Конечно, основное внимание уделялось и уделяется собственно океаническим базальтам. Связано это отчасти с общей увлеченностью в последние годы изучением пород океанического дна, отчасти с тем, что базальты — относительно более легкий в экспериментальном отношении объект для изучения. Ультраосновные породы офиолитов содержат крайне малые количества рубидия и стронция, что создает большие трудности в их определении и, кроме того, служит причиной относительно легкого нарушения Rb-Sr системы в них. Поэтому количество изотопных исследований, посвященных собственно офиолитам, пока невелико.

В настоящем разделе сделана попытка обобщить наиболее интересные из доступных авторам данных по офиолитам и базальтам, с тем чтобы показать основные проблемы, стоящие перед изотопными исследованиями и выделить некоторые спорные или неясные вопросы. Хотя основной упор делается на рубидий и стронций, нам придется обратиться и к другим изотопным парам, расширяющим возможности изучения этих проблем.

#### Офиолиты массива Троодос

Массив Троодос (о-в Кипр) относится к наиболее изученным офиолитовым массивам как в геологическом, так и в геохимическом отношении [Колман, 1979]. Верхняя возрастная граница офиолитового комплекса определяется как кампан по хемогенным и кремнистым отложениям, перекрывающим кровлю подушечных лав. Образование офиолитового покрова связано с позднемеловыми орогеническими событиями.

Основание массива сложено серпентинизированными перидотитами, над которыми залегают породы полосчатого комплекса, переходящие вверх по разрезу в габбро. В кровле габбро спорадически развиты плагиограниты. Подчеркивается, что зона развития плагиогранитов имеет неправильные очертания. Зоны закалки в их контактах отсутствуют. Выше габбро и гранофиров залегает дайковый комплекс мощностью до 1,4 км, переходящий в подушечные лавы. Мощность подушечных лав составляет около 800 м. И дайки, и лавы испытали метаморфизм зеленосланцевой фации. Нижележащие габбро метаморфизованы в амфиболитовой фации.

Наиболее подробные изотопные исследования выполнены Е. Спунером с соавторами [Spooner et al., 1977a, b]. В девяти проанализированных самых свежих образцах габбро и плагиоклазовых фракций из них значения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr (в порядке возрастания): 0,70344, 0,70348, 0,70356, 0,70356, 0,70357, 0,70362, 0,70365, 0,70381 и 0,70386. Таким образом, разброс изотопных отношений стронция в пределах даже этих, наиболее свежих пород значительно превышает ошибку определения (в среднем ±0,0001).

Видимо, столь большой разброс проще всего объяснить загрязнением пород чужеродным, более радиогенным стронцием морской воды. Е. Спунер с соавторами [Spooner et al., 1977a, b] исключают возможность такого загрязнения в образцах свежих габбро и считают, что полученные по ним изотопные отношения отвечают истинным начальным отношениям <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в условиях закрытой системы. Тогда наблюдаемые вариации <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в образцах свежих габбро им приходится объяснять локальной гетерогенностью магматического источника. В то же время образец габбро и плагиоклаз из него с наиболее высокими отношениями <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0,70381 и 0,70386) свидетельствуют, по мнению Спунера с соавторами, о небольшой контаминации стронцием морской воды.

Таким образом, здесь видна явная непоследовательность в суждениях. Признавая возможность контаминации в одном из образцов, нельзя исключить ее и для других. Наоборот, наблюдаемый разброс изотопных отношений скорее свидетельствует именно о контаминации морским стронцием всех рассматриваемых проб. Нижнее из известных отношений <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr для свежих габбро (0,7034), видимо, ближе других подходит к начальному неизмененному отношению, но значительно выше равновесного с отношением Rb/Sr в породе. Последнее равно 0,005, и если предполагать развитие закрытой системы в течение 4,5 млрд. лет с начальным отношением (<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr)<sub>0</sub> = 0,699, то сегодня оно составило бы в этой породе всего 0,700. Еще отчетливее эта контаминация видна в измененных породах офиолитового комплекса Троодос. В метабазальтах цеолитовой фации метаморфизма <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr меняются от 0,70377 до 0,70760. Последнее значение почти в точности отвечает составу стронция морской воды в меловое время. В метабазальтах и метадолеритах зеленосланцевой фации <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr изменяются от 0,70338 до 0,70521, а в трондьемитах и метагаббро амфиболитовой фации метаморфизма – от 0,70420 до 0,70483. Можно предполагать, что взаимодействие породы с проникающей морской водой происходило до глубин с температурами амфиболитовой фации метаморфизма, а может быть, и с базальтовыми расплавами магматического очага.

Нетрудно подсчитать, каково должно быть минимальное объемное соотношение вода-порода(w/r) для получения наблюдаемых сегодня в офиолитах Троодоса изотопных отношений <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, Для этого Е. Спунер с соавторами принимают:  $R_1 = {}^{87}$ Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,7034 — в исходной магматической породе;  $R_2 = {}^{87}$ Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,7076 — в воде мелового моря;  $R_m = {}^{87}$ Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,7049 — среднее значение в измеренных базальтах;  $m_1 = 120$  мкг/г — среднее содержание Sr в породах;  $m_2 = 8$  мкг/г — то же в морской воде;  $\beta = 3$  — отношение плотности базальта к плотности воды.

По уравнению смешения

$$w/r = \frac{R_m - R_1}{R_2 - R_1} \cdot \frac{m_1}{m_2} \beta \cong 15:1.$$

Если же за исходное отношение  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr принять более низкое, например 0,7020, то w/r возрастает до23 : 1.Это означает, что объем морской воды при условии полного извлечения из него стронция должен по крайней мере в 25 раз превышать объем породы. При неполном извлечении объем воды должен соответственно возрасти. Ясно, что взаимодействие таких объемов воды с породой возможно только при участии активной циркуляции вод, т.е. в условиях гидротермальных систем. Реальное существование конвективных гидротермальных систем на океаническом дне можно считать доказанным [Palmasson, 1967; Lister, 1972; Hydman et al., 1976; и др.].

В действительности даже минимальное соотношение вода—порода в условиях проточных систем оказывается намного больше. Мощность гидротермально переработанных пород массива Троодос превышает 2 км, или  $2 \cdot 10^5$  см. Значит, если через нижние части колонны прошел. 15-кратный объем воды, то через верхние ее части должен был пройти объем в  $2 \cdot 10^5$  раз больший, т.е.  $2 \cdot 10^5 \cdot 15 = 3 \cdot 10^6 : 1$ . Расчеты, выполненные Е. Спунером с соавторами, показывают, что в этом случае ( $w/r = 3 \cdot 10^6 : 1$ ) при условии полного уравновешивания изотопного состава стронция в элементарном объеме вода—порода по мере движения исходной морской воды вниз вся колонна пород до глубины около 400 м приобретает изотопный состав стронция, равный составу его в морской воде. В интервале глубин 400–1000 м он будет почти линейно меняться от 0,7076 до 0,7050, а в основании колонны уменьшится примерно до 0,7042.

Однако такой глубокой переработки в породах массива Троодос нет. Не видно также и зависимости степени этой переработки от глубины. Это означает, что обмен стронцием в системе вода-порода не равновесен и предполагает, следовательно, значительно бо́льшие (на порядки) соотношения вода-порода в проточных гидротермальных системах. При таком быстром просачивании только очень небольшая часть стронция морской воды взаимодействует с породой, и вода с почти неизменным исходным отношением может опускаться на километровые глубины.

Важно отметить, что концентрация стронция в разной степени измененных (по изотопным отношениям) породах остается практически неизменной. Это указывает на отсутствие прямого элементного извлечения и потери стронция и свидетельствует о малой скорости его изотопного обмена в системе вода-порода.

## Офиолиты массива Бей-оф-Айлендс

Офиолиты Бей-оф-Айлендса [Колман, 1979] представляют собой серии тектонических пластин, надвинутых на ордовикские осадки континентальной окраины Босточной части Северо-Американской плиты. В основании комплекса осадочные породы испытали ореольный контактовый метаморфизм от амфиболитовой до зеленосланцевой фации. Выше контактового метаморфического ореола, составляя собственно офиолитовый разрез, залегают перидотиты и дуниты. Над ними располагается толща пород дунит-пироксенит-троктолит-анортозитового ряда, которая вверх сменяется габброидами с небольшими и редкими телами плагиогранитов. Разрез завершается толщей параллельных даек, диабазов и перекрывающих подушечных лав основного состава.

Изотопный состав стронция и неодима в породах комплекса был изучен С. Джекобсоном и Д. Вассербургом [Jacobsen, Wasserburg, 1979b]. Работа эта имеет. принципиальное значение в связи с тем, что это первый случай применения самарий-неодимового метода к классическому району развития офиолитов. Сочетание Sm-Nd и Rb-Sr исследований позволяет хорошо увидеть возможности и ограничения каждого из этих методов в применении к таким сложным объектам, как офиолиты.

В советской литературе основные особенности Sm-Nd метода были рассмотрены С.Ф. Карпенко [1980]. Здесь мы кратко напомним их, приняв те обозначения, которые используются в американской литературе [McCulloch, Wasserburg, 1978; Jacobsen, Wasserburg, 1979].

Основные положения Sm-Nd метода. Родительский радиоактивный изотоп <sup>147</sup>Sm, испытывая  $\alpha$ -распад, превращается в дочерний радиогенный изотоп <sup>143</sup>Nd. Величина постоянной распада  $\lambda = 6,54 \cdot 10^{-12}$  1/год означает, что за всю историю планеты, т.е. за 4,5 млрд. лет, распалось только 3% исходного количества изотопа <sup>147</sup>Sm. Основное уравнение Sm-Nd метода определения радиологического возраста аналогично уравнению радиоактивного распада для Rb-Sr метода:

$$({}^{147}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_T = ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_0 + {}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd} \times x$$
  
x  $(e^{\lambda T} - 1) \cong ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_0 + \lambda T {}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd}.$ 

Здесь по аналогии с обозначениями в Rb-Sr методе  $({}^{143} \text{ Nd}/{}^{144} \text{ Nd})_0$  — начальное отношение в системе, а  $({}^{143} \text{ Nd}/{}^{144} \text{ Nd})_T$  — отношение в системе спустя T лет. Однако применительно к Sm-Nd методу в литературе приняты другие обозначения, что связано с особенностями Sm-Nd системы. Ведь два этих редкоземельных элемента стоят рядом и, следовательно, обладают очень близкими химическими свойствами. Поэтому вариации Sm/Nd в природных образцах очень невелики. Считается, что основной процесс разделения Sm и Nd был связан с моментом дифференциации исходного мантийного вещества. В результате этой дифференциации в магматическую выплавку ушло вещество, обогащенное более легким редкоземельным элементом Nd, и, следовательно, с пониженным отношением Sm/Nd относительно исходного, а в остатке — рестите — Sm/Nd оказалось повышенным. Впоследствии вещество коры с пониженным значением Sm/Nd могло подвергаться процессам выветривания, метаморфизма и т.п., которые, однако, не могли изменить это значение; таким образом, Sm-Nd методом можно фиксировать очень важный геологический момент дифференциации мантийного вещества.

Надо полагать, что в дальнейшем подобные взгляды подвергнутся изменениям и реальная картина окажется много сложнее [McCulloch, Wasserburg, 1978]. Но, исходя из сказанного, важно было бы знать изотопное отношение <sup>143</sup> Nd/<sup>144</sup> Nd в сегодняшней недеплетированной, т.е. не подвергавшейся первичной дифференциации, мантии, если она вообще сохранилась. Считается, что это отношение должно отвечать сегодняшнему <sup>143</sup> Nd/<sup>144</sup> Nd в хондритах, где оно составляет 0,511836. Это отношение обозначается  $I_{CHUR(0)}$ , т.е. отношение в хондритовом однородном резервуаре в нулевой (настоящий) момент времени:

$$I_{\text{CHUR}(\mathbf{0})} = ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_0 = 0,511836.$$

<sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd в недеплетированной мантии также принимается равным хондритовому: 0.1936.

Тогда в любой момент времени Т (лет тому назад от современного) изотопный состав неодима в недеплетированной мантии  $-I_{CHUR(T)}$  – будет равен

 $I_{\text{CHUR}(T)} \cong I_{\text{CHUR}(0)} - {}^{147} \text{Sm} / {}^{144} \text{Nd} \cdot \lambda T.$ 

График, показывающий зависимость изотопного состава неодима в недеплетированной мантии от времени, приведен на рис. 9.

Изучение абсолютных изотопных отношений неодима в природных объектах — задача очень сложная. Может быть, поэтому измеренные и принимаемые отношения <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd в одних и тех же метеоритах разными исследовательскими группами несколько различаются. Эти различия окажутся несущественными, если пользоваться не абсолютными, а относительными значениями изотопных, а вместе с ними и элементных отношений. Кроме того, это упрощает и укорачивает записи.

Поэтому в качестве меры изменения изотопного состава неодима принята величина  $\epsilon_{Nd}$ , показывающая, на сколько десятитысячных частей измеряемое отношение больше или меньше, чем в хондритовом резервуаре.

$$\epsilon_{\rm Nd} = \left[ \frac{(^{143}\,\rm Nd/^{144}\,\rm Nd)_{\it m}}{(^{143}\,\rm Nd/^{144}\,\rm Nd)_{\rm CHUR\,(0)}} - 1 \right] \cdot 10^4$$

где (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd)<sub>m</sub> – измеренное отношение в образце. Мерой изменения Sm/Nd принята величина f<sup>6m/Nd</sup>, которая показывает, на сколько это отношение в образце больше или меньше, чем в хондритовом резервуаре:

$$f^{\text{Sm/Nd}} = \frac{({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_m}{({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1$$

Для сопоставления неодимовых и стронциевых данных принята такая же упрощенная модель развития Rb-Sr системы с аналогичными обозначениями:

$$\epsilon_{\rm Sr} = \left[ \frac{(^{87} {\rm Sr}/^{86} {\rm Sr})_m}{(^{87} {\rm Sr}/^{86} {\rm Sr})_{\rm UR}} - 1 \right] \cdot 10^4$$
  
$$f^{\rm Rb/Sr} = \frac{(^{87} {\rm Rb}/^{86} {\rm Sr})_m}{(^{87} {\rm Sr}/^{86} {\rm Sr})_{\rm UR}} - 1,$$

где UR означает единый резервуар Rb и Sr в недеплетированной мантии. При этом при-няты значения:  $I_{UR(0)} = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{UR(0)} = 0,7045; ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{UR} = 0,0827.$  Они связаны друг с другом через возраст Земли и начальное отношение.

$$I_{UR(4,55)} = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{(T=4,55)} = 0,6989;$$
  
$$I_{UR(0)} = I_{UR(4,55)} + ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_{UR(0)} (e^{\lambda T} - 1).$$

В свою очередь, среднее для Земли отношение (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)<sub>UR(0)</sub> связано с принятым средним для Земли отношением  $^{143}$  Nd/ $^{144}$  Nd =  $I_{CHUR(0)}$  = 0,511836. Дело в том, что для океанических базальтов обнаружена линейная корреляция между изотопными отношениями стронция и неодима, о чем подробнее будет сказано ниже. Соответственно принятие одного отношения определяет значение другого.

Sm-Nd характеристики офиолитов массива Бей-оф-Айлендс. По минеральным фракциям плагиоклаза и клинопироксена из двух образцов пироксеновых габбро получены изохроны со средним возрастом 505 млн. лет и начальным отношением I<sub>Nd</sub> = 0,511583



Рис. 9. Зависимость изотопного состава Nd от времени

Линии развития: l - в едином резервуаре с хондритовыми характеристиками Sm и Nd ( ${}^{147}$ Sm/ ${}^{144}$ Nd = = 0,1936); 2 - в породах офиолитового комплекса Бей-оф-Айлендс ( ${}^{147}$ Sm/ ${}^{144}$ Nd = 0,236); 3 - в едином резервуаре, ( ${}^{147}$ Sm/ ${}^{144}$ Nd = = 0,210), если сегодняшнее отношение  ${}^{143}$ Nd/ ${}^{144}$ Nd в нем принять за 0,512500 ( $\epsilon_{Nd} = +13$ ); 4 - начальное отношение  ${}^{143}$ Nd/ ${}^{144}$ Nd в офиолитах 0,5 10<sup>9</sup> лет назад

[Jacobsen, Wasserburg, 1976b]. Изохроной с этим возрастом довольно хорошо аппроксимируются данные, полученные по породам в целом для подушечных лав, дайкового комплекса, трондьемитов, габбро и ортопироксенита из полосчатого комплекса. Эти данные говорят о когенетичности пород офиолитового комплекса и согласуются с предположением. что гарцбургит материала верхней части раз-

представляет собой остаток после выплавки реза.

Один из образцов гаооро лежит вне этои изохроны и, следовательно, отвечает другому возрасту образования или другому начальному отношению. "Хотя полевые и петрологические наблюдения показывают, что все изученные образцы, по-видимому, являютсч продуктом дифференциации одной и той же исходной магмы, эта магма была изотопически неоднородной либо в результате контаминации, либо в результате сложной инъекции из мантийных источников с разным изотопным составом неодима" [Jacobsen, Wasserburg, 1979b, p. 7435].

Полученный возраст 0,5 · 10<sup>9</sup> лет отвечает моменту кристаллизации пород океанической коры, которые были надвинуты впоследствии на край континента. Время этого надвигания датируется К-Аг методом в 470 млн. лет.

Пслученные авторами данные позволяют вычислить время магматической дифференциации исходного мантийного вещества, которое пошло впоследствии на образование офиолитов Бей-оф-Айлендс. Принимается, что источником офиолитов послужили те же породы, что и для базальтов океанических хребтов. Материал этих базальтов, в свою очередь, явился остатком после выплавки некоторой фракции из недеплетированной мантии. Отношение <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd в этих базальтах оценено в 0,236, или  $f^{Sm/Nd} = + 0,22$ . Тогда изотопное отношение неодима в такой системе развивалось по уравнению

$$(^{143} \text{ Nd}/^{144} \text{ Nd})_T = 0.511583 - \lambda T \cdot 0.236,$$
 (1)

где 0,511583 — начальное отношнеие (0,5 · 10<sup>9</sup> лет назад) в офиолитах Бей-оф-Айлендс. Развитие Sm Nd системы в едином резервуаре определяется уравнением

$${}^{(143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}(T)} = 0,511195 - \lambda T \cdot 0,1936,$$
 (2)

где 0,511195 — изотопное отношение неодима в едином резервуаре 0,5 · 10<sup>9</sup> лет назад.

Если породы офиолитового комплекса образовались при дифференциации вещества недеплетированной мантии, то в момент дифференциации изотопные отношения неодима в системе были одинаковыми. Поэтому можно приравнять правые части выражений 58

(1) и (2) и найти T, которое оказывается равным 1,4 млрд. лет. Значит, время дифференциации исходного мантийного вещества оценивается в 1,4  $\cdot$  10<sup>9</sup> + 0,5  $\cdot$  10<sup>9</sup> = 1,9  $\cdot$  10<sup>9</sup> лет назад (см. рис. 9).

Хотя полученное значение времени дифференциации исходного мантийного вещества хорошо согласуется с другими радиологическими данными, тем не менее оно не может быть принято безоговорочно, поскольку в его основе лежит предположение об идентичности отношения Sm/Nd в офиолитах и современных базальтах океанических хребтов. Между тем даже для базальтов океанических хребтов оценки этого отношения существенно различаются. Так, среднее из 30 определений в базальтах океанических хребтов дает  $f^{\text{Sm/Nd}} = +0,12$ , а среднее по шести океаническим габбро дает +0,42, что отвечает значениям  $147 \text{ Sm/}^{144}$  Nd, равным 0,217 и 0,274 соответственно [Jacobsen, Wasserburg, 1979b]. Еще больше варьируют значения  $f^{\text{Sm/Nd}}$  в породах офиолитового комплекса Бей-оф-Айлендс:

Породы	f <sup>Sm/Nd</sup>	Породы	f <sup>Sm/Nd</sup>
Подушечные лавы	<b>0</b> ,0016		( +0,0854 <u>)</u>
Дайковый комплекс	{+0,0486 +0,0440	Габбро	+0,3803
Трондьемит	-0,0825		+0,4122
•		<b>F</b> a <b>F</b> a	(-0,0365
		і арцоургит	(-0,1333

Трудно представить, что по этим данным "среднее значение  $f^{\text{Sm/Nd}}$  для комплекса Бей-оф-Айлендс кажется близким к+0,2" [Jacobson, Wasserburg, 1979b, с. 7433]. Далее авторы пишут, что если считать нижнюю часть океанической коры сложенной габбро, то среднее  $f^{\text{Sm/Nd}}$  для океанической коры будет +0,22 (т.е. <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd = 0,236).

Таким образом, выбор среднего значения  $f^{\text{Sm}/\text{Nd}}$  для пород офиолитового комплекса слишком неопределенен и положение точки, отвечающей начальному отношению <sup>143</sup> Nd/<sup>144</sup> Nd в породах этого комплекса выше линии развития изотопного отношения неодима в едином резервуаре (см. рис. 9), требует других объяснений или принятия иного возраста мантийной дифференциации. Если в качестве предельно большого возраста принять 3,5 · 10<sup>9</sup> лет, то среднее отношение Sm/Nd в офиолитах должно быть равно 0,210 ( $f^{\text{Sm}/\text{Nd}} = 0,087$ ). Эти значения все еще не выходят за разумные пределы.

**Rb**—Sr характеристики офиолитов Бей-оф-Айлендс. Средние оценки Rb/Sr отношений, так же как Sm/Nd, в океанической коре можно получить из данных по современным базальтам океанических хребтов [Jacobsen, Wasserburg, 1979b]. Гарцбургиты, оставшиеся после выплавления толеитовой магмы, содержат слишком малые количества Rb и Sr, чтобы повлиять на оценку. В качестве таких средних значений приняты средняя концентрация стронция около 100 мкг/г и  $f^{Rb/Sr} = -0.9$ ; ( $^{87}$ Rb/ $^{86}$ Sr = 0,008; Rb/Sr = 0.003).

Исходное значение <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr в недеплетированной мантии и, следовательно, в среднем для Земли в расчете на настоящий момент времени принято равным  $T_{UR(0)} = 0,7045$ . Примерно такие же значения  $f^{Rb/Sr}$  обнаружены в породах офиолитов. Только в гарцбургитах они значительно выше.

При очень низких значениях Rb/Sr в базальтах изотопные отношения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr в них не могли измениться заметно за счет распада рубидия. Между тем отмечается большой разброс изотопных отношений стронция в породах офиолитов, который говорит о нарушенности Rb-Sr системы. Тем не менее положение самых нижних точек на изохронной диаграмме согласуется с возрастом около 505 млн. лет, полученным Sm-Nd методом, и определяет начальное отношение<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr = 0,70254.

Нарушение Rb-Sr системы связано с воздействием на породы морской воды, в результате которого, как уже говорилось, значения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr в породе увеличиваются. Считается, что изотопные отношения неодима при этом не изменяются, так как его концентрация в морской воде крайне низка (3 · 10<sup>-6</sup> мкг/г). Такая картина, т.е. узкий разброс значений <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd при широких колебаниях значений <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, реально фиксируется в офиолитах Бей-оф-Айлендс.

Принимая указанные выше параметры однородного мантийного резервуара, можно для одностадийной модели рассчитать время такого выплавления (расчет аналогичен приведенному выше для Sm-Nd).

$$I_{\rm UR(0)}^{\rm Sr} = 0,7045; ({}^{87}\rm{Rb}/{}^{86}\rm{Sr}_{\rm UR(0)}) = 0,0827; \lambda_{\rm Rb} = 1,42 \cdot 10^{-11} \,\,\mathrm{mer}^{-1}.$$

Тогда T лет назад отношение <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr в едином мантийном резервуаре  $I_{UR(T)}^{Sr}$  было

$$I_{UR(T)} = I_{UR(0)} - ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}) \cdot \lambda T.$$

Подставляя сюда возраст офиолитового комплекса  $T = 0.5 \cdot 10^9$  лет, получим

$$I_{\rm UR(0,5)} = 0.7045 - 0.0827 \cdot 1.42 \cdot 10^{-11} \cdot 0.5 \cdot 10^9 = 0.70391.$$

С другой стороны, принимая данные по породам офиолитового комплекса на время 0,5 · 10<sup>9</sup> лет назад

$$I_{(T)} = 0,70254 \text{ H}^{87} \text{Rb}/^{86} \text{Sr} = 0,008,$$

можно написать уравнение развития стронциевой системы в породах офиолитового комплекса до времени 0,5 · 10<sup>9</sup> лет:

 $I_{(T)} = 0,70254 - \lambda T \cdot 0,008.$ 

Так же описывается развитие стронциевой системы в едином мантийном резервуаре до времени 0,5 · 10<sup>9</sup> лет:

$$I_{\text{UR}(T)} = 0,70391 - \lambda T \cdot 0,0827.$$

Поскольку в момент отделения материала пород офиолитового комплекса от единого мантийного резервуара изотопный состав стронция был одинаков в системе, можно приравнять правые части двух уравнений и найти *T*. Оно оказывается равным 1,3 · 10<sup>9</sup> лет, что отвечает времени отделения пород офиолитов от недеплетированной мантии  $T_D^{Sr}=1,3$ · 10<sup>9</sup> + 0,5 · 10<sup>9</sup> = 1,8 · 10<sup>9</sup> лет. Это значение в точности отвечает полученному выше модельному значению  $T_D^{Nd}$  (см. рис. 9).

Эти модельные расчеты предельно просты. В советской литературе они еще не использовались, а в зарубежной формализованы и для них предложены следующие уравнения [Jacobson, Wasserburg, 1979a]:

$$\epsilon_{\rm Nd} = Q_{\rm Nd} \cdot f^{\rm Sm/Nd} (T_D - T); \ \epsilon_{\rm Sr} = Q_{\rm Sr} f^{\rm Rb/Sr} (T_D - T),$$
  
rge  $Q_{\rm Nd} = \frac{\lambda_{\rm Sm} ({}^{147} {\rm Sm}/{}^{144} {\rm Nd})_{\rm CHUR(0)} \cdot 10^4}{I_{\rm CHUR(0)}^{\rm Nd}} = 24,74 \cdot 10^{-9} \text{ ner}^{-1};$ 

$$Q_{\rm Sr} = \frac{\lambda_{\rm Rb} \left(\frac{8^{\,7}\,{\rm Rb}}{8^{\,6}\,{\rm Sr}\right)_{\rm UR(0)} \cdot 10^{4}}}{I_{\rm UR(0)}^{\rm Sr}} = 16.7 \cdot 10^{9} \,\,{\rm mer}^{-1};$$

T<sub>D</sub> – время мантийной дифференциации; Т – возраст комплекса.

Полученному совпадению модельных возрастов мантийной дифференциации не следует придавать слишком большого значения из-за произвольного выбора исходных для расчетов параметров. Если эти параметры верны, то значение 1,8 · 10<sup>9</sup> лет не 60 обязательно отражает время единой планетарной мантийной дифференциации. Оно может давать некоторое усредненное значение длительного процесса эволюции мантийного вещества, и в этом случае длительность его для источника пород офиолитового комплекса Бей-оф-Айлендс должна быть оценена приблизительно в 3,6 · 10<sup>9</sup> лет [Jacobsen, Wasserburg, 1979b].

#### Офиолиты аллохтона Семайл

Офиолитовый комплекс Семайл располагается вдоль юго-западного побережья Оманского залива и представляет собой один из самых крупных и хорошо обнаженных разрезов океанической коры в мире. Тектонически сложно построенный комплекс офиолитов надвинут на кампанские и перекрыт маастрихтскими осадками верхнего мела. В основании комплекса развит меланж, содержащий блоки осадочных пород перми. Породы в основании офиолитового разреза местами подстилаются амфиболитами. Верхние части разреза — подушечные лавы и породы дайкового комплекса — подверглись низкотемпературному термальному метаморфизму, связанному с циркуляцией горячих океанических вод [Колман, 1979, с. 223].

Эти особенности строения и условий формирования офиолитового комплекса нашли отражение в изотопном составе стронция, кислорода и неодима [McCulloch et al., 1978; Oman Ophiolite, 1981].

Данные по изотопному составу стронция и кислорода четко показывают влияние циркуляции термальных океанических вод на состав пород. Выделяются породы со значениями  $\delta^{18}O > 6^{\circ}_{/00}$  и  $\delta^{18}O < 6^{\circ}_{/00}$  (вероятного исходного значения  $\delta^{18}O$  для пород офиолитового комплекса). Первые свидетельствуют о низкотемпературном обмене кислорода морской воды и пород. Они обнаружены в подушечных базальтах и диабазах дайкового комплекса, т.е. в породах, подвергшихся относительно низкотемпературным гидротермальным изменениям. В габброидах обычны более низкие значения  $\delta^{18}O < 6^{\circ}_{/00}$ , которые говорят о взаимодействии пород с морской водой при более высоких температурах.

Изучение 100 образцов по четырем пересечениям покрова Семайл [Gregory, Taylor, 1981] показало, что в подушечных лавах  $\delta^{18}$  Оизменяется от 7,4 до 12,7%, свидетельствуя об их низкотемпературном взаимодействии с морской водой. В породах дайкового комплекса  $\delta^{18}$  О лежит в пределах 4,9–11,3%, указывая на проработку этих пород морскими водами при разных температурной проработке пород морскими водами при разных температурной проработке пород морскими водами. В целом эти данные указывают на существование двух гидротермальных систем: одна — относительно неглубокой циркуляции вод при больших соотношениях вода—порода, другая — глубокой циркуляции до флангов магматической камеры при соотношении вода—порода меньше 0,3.

Изотопные отношения стронция лежат в пределах 0,70296—0,70650. Нижнее значение мало отличается от обычных для толеитовых базальтов океанических хребтов, а верхнее близко к составу стронция в океанической воде мелового времени. Эти высокие изотопные отношения не поддержаны концентрациями рубидия в образцах и безусловно говорят о загрязнении пород стронцием морской воды. Очевидно, нижние из полученных значений <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr отвечают верхнему возможному пределу этого отношения в исходных породах [McCulloch et al., 1980].

Специальные исследования Rb-Sr системы в 41 образце породы и в 12 мономинеральных фракциях из офиолитов массива Семайл [Lanphere et al., 1979] показали, что в кумулятивных габброидах изотопные отношения стронция лежат в пределах 0,7020– 0,7038. Переходные и некумулятивные габброиды имеют <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr от 0,7034 до 0,7047, плагиограниты и диабазы — соответственно 0,7039–0,7047 и 0,7038–0,7061, а вебстериты и дайки габбро среди перидотитов — от 0,7021 до 0,7030.

Эти данные четко свидетельствуют о том, что исходные породы офиолитов имели низкие изотопные отношения стронция – 0,7021 или ниже. Разброс изотопных отношений в настоящее время отражает, видимо, результат загрязнения пород радиогенным строн-

цием морской воды, а не локальную изотопную гетерогенность в источнике пород [Lanphere et al., 1979], тем более, что эти офиолиты определенно подвергались воздействию циркулирующих нагретых морских вод. Sm-Nd метод четко фиксирует время кристаллизации пород комплекса в  $130\pm12$  млн. лет, что значительно превышает время перемещения сеймалских офиолитов (65–85 млн. лет). Начальные отношения  $^{143}$  Nd/ $^{144}$  Nd во всех породах и минералах довольно однообразны. Среднее значение  $\epsilon_{\rm Nd} = 7,8\pm0,2$ . Только в одном образце из дайкового комплекса  $\epsilon_{\rm Nd} = 8,6$ , что позволяет говорить о вероятной гетерогенности исходного магматического резервуара океанической мантии [McCullods et al., 1980]. Действительно, если принять за исходные значения  $\epsilon_{\rm Nd} = 7-8$ , то влияние морской воды сместило бы их скорее в сторону меньших значений.

Часто надвигаемые пластины пород океанического дна имеют высокие температуры, что фиксируется, например, по степени метаморфизма морских осадков в подошве офиолитов. Естественно, что гидротермальные системы продолжают действовать с участием морских или континентальных вод и в процессе перемещения тектонических пластин офиолитовых серий. Циркулирующие растворы могут проникать в прогретые части осадочных пород в подошве офиолитов и обогащаться неодимом с иным, "коровым" изотопным составом. В этих случаях изотопный состав Nd в породах офиолитового комплекса будет понижаться. Если такие процессы происходили, некоторый разброс в изотопных отношениях неодима в семайлских и других офиолитах может быть связан не с гетерогенностью мантии, а с более высокими, чем 7,8 и даже чем 8,6, исходными значениями  $\epsilon_{Nd}$ .

Подтверждение циркуляции нагретых метеорных вод по породам офиолитовой ассоциации получено при изучении изотопного состава кислорода в породах и минералах массива Джебел в Саудовской Аравии. Значения  $\delta^{18}$ О там очень низки вплоть до отрицательных (до -4,6%), что свидетельствует о циркуляции огромных масс нагретых пресных метеорных вод в породах комплекса, который представлял собой центр спрединга при раскрытии Красного моря [Taylor, Coleman, 1977].

#### Лерцолитовые массивы Западного Средиземноморья

Считается, что лерцолитовые тела представляют собой выходы пород менее деплетированной мантии, чем гарцбургиты офиолитов.

К. Аллегре с соавторами [Richard, Allegre, 1980; Allegre, Polve, 1980] изучили распределение изотопов неодима и стронция в лерцолитовых массивах Западной Европы и Африки. Наибольший интерес представляет сочетание данных по Sm-Nd и Rb-Sr измерениям: (табл. 11), выполненным для массивов Балдисеро и Ланцо (Италия) и Бени-Бушера (Марокко).

Эти данные говорят о соответствии изотопных отношений Nd и Sr общему тренду, свойственному океаническим базальтам, т.е. эти породы относительно слабо изменены и действительно родственны толеитам океанических хребтов: они представляют собой остаток после выплавления небольшой доли толеитового базальта. Обнаруживаются существенные отличия данных по лерцолитам от рассмотренных выше данных по офиолитам Бей-оф-Айлендс (рис. 10). Разброс отношений <sup>143</sup> Nd/<sup>144</sup> Nd в лерцолитах очень велик по сравнению с офиолитовым комплексом Ньюфаундленда. Авторы [Richard, Allegre, 1980] считают вероятной причиной такого разброса негомогенность мантии.

Необычно высокое отношение <sup>143</sup> Nd/<sup>144</sup> Nd обнаружено в лерцолите из Балдисеро. Если на рис. 10 точку, отвечающую этому образцу, сместить влево до совпадения с общим базальтовым трендом, то измеренному изотопному отношению неодима будет отвечать отношение <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr от 0,7006 до 0,7008. Такое крайне низкое отношение свидетельствует об очень раннем процессе мантийной дифференциации, в результате которой образовались эти лерцолиты.

В табл. 11 приведены результаты модельных расчетов возрастов лерцолитовых массивов (время дифференциации недеплетированной мантии). Поскольку возраст

62

	147- 1144	d 143 Nd/144 Nd 8	d \$7 Rb/86 Sr	87 Cr /86 Cr	Модельный во:	зраст, 10° лет
Массив	Sm/""Nd	Nd/***Nd	•′Rb/°°Sr	*'Sr/**Sr	Sm-Nđ	Rb-Sr
Балдисеро Южное Ланцо:	0,385	0,51359	0,047	0,70254	0,76	1,72
порода в целом	0,321	0,51310	0,262	0,70552	_	_
клинопироксен	-	-	0,044	0,70279	0,56	1,48
Северное Ланцо	0,253	0,51323	0,024	0,70263	1,53	1,64
Бени-Бушера	_	0,51275	0,030	0,70370	-	-
То же	0,293	0,51333	0,033	0,70216	1,06	2,00

Таблица 11 Результаты Sm-Nd и Rb-Sr измерений в лерцолитах [Richard, Allegre, 1980]

Примечание. В качестве средних отношений для Земли (недеплетированной мантии) в настоящее время в этой исследовательской группе приняты значения:  $({}^{143} Nd){}^{144} Nd)_0 = I_{CHUR(0)} = 0.51264$ ;  ${}^{147} Sm/{}^{144} Nd = 0.194$ ;  $({}^{87} Sr/{}^{8} Sr)_0 = I_{UR(0)} = 0.7047$ ;  ${}^{87} Rb/{}^{8} Sr = 0.087$ .

последнего переплавления массивов (т.е. время последней гомогенизации изотопов) неизвестен, то рассчитанный модельный возраст оказывается минимальным. При его расчете по Rb-Sr учитывалось, что концентрации Rb и Sr в породах крайне низки и могли быть изменены за счет обмена поверхностными водами. Поэтому считалось, что в породах <sup>87</sup> Rb/<sup>86</sup> Sr = 0, т.е. что измеренное сегодня отношение <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr оставалось неизменным со времени отделения породы.

Значения модельного возраста, полученные Sm-Nd и Rb-Sr методами, не коррелируются между собой и различны для разных массивов. Очевидно, что никакого реального смысла цифры Rb-Sr возраста по единичным пробам не имеют, однако полученные данные позволяют сделать важные выводы.

Во-первых, ясно, что альпинотипные лерцолиты корневых зон близки ультрабазитам офиолитов. В то же время гетерогенность изотопных отношений неодима говорит об их сложной, многостадийной истории формирования. Наконец, можно утверждать, что процесс мантийной дифференциации этих лерцолитов начался очень давно, видимо, более 2 млрд. лет назад.

Специальная работа была посвящена детальному изучению изотопного состава Sr и содержаний K, Rb и Sr в лерцолитовых массивах Лерц и Фрейгинеде во французских Пиренеях, Ронда в Испании, Бени-Бушера в Северном Марокко и Ланцо в Италии [Allegre, Polve, 1980]. Свежие несерпентинизированные лерцолиты имели разброс изотопных отношений Sr от 0,7022 до 0,7046 при значениях <sup>87</sup> Rb/<sup>86</sup> Sr от 0,01 до 0,06. Еще меньший разброс значений <sup>87</sup> Rb/<sup>86</sup> Sr обнаруживается в диопсидовых лерцолитах – от 0,7020 до 0,7033.

Микрозондовые исследования показали, что бо́льшая часть K, Rb и Sr находится в межзерновом пространстве породы, а не в решетке минералов, и эти элементы оказываются довольно подвижными при взаимодействии порода—вода. Поэтому все образцы перед анализом тщательно промывались кислотами в ультразвуковых ваннах. Опыты по отмывкам показали, что в раствор из пород и минералов (диопсиды) переходит до 99% рубидия и значительная часть стронция. При этом изотопный состав Sr в отмывках оказывается более радиогенным. Например, в отмывке из диопсида с исходным изотопным составом стронция 0,70228 отношение <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr оказалось равным 0,70616, а из лерцолита — 0,70325 и 0,71029 соответственно. Это должно означать, что Sr в лерцолитах загрязнен радиогенной добавкой и первоначальные отношения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr (до момента загрязнения) в изученных лерцолитах были равны самому низкому из измеренных или ниже него.

О нарушенности Rb-Sr системы в лерцолитах говорит и полное отсутствие корреляции между <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr и Rb/Sr, а также хотя и грубая, но очевидная корреляция между концентрацией Sr и его изотопным отношением. Поэтому выводы, которые делаются



Рис. 10. Соотношение <sup>1 4 3</sup> Nd/<sup>1 4 4</sup> Nd-<sup>8 7</sup> Sr/<sup>8 6</sup> Sr:

1 — в офиолитах Бей-оф-Айлендс, 2 — в лерцолитах Западного Средиземноморья; 3 – тренд в океанических базальтах; поля базальтов: І — океанических хребтов, ІІ — островных дуг, ІІІ — океанических островов [Jacobsen, Wasserburg, 1979; Allegre, Polve, 1980]

[Allegre, Polve, 1980] на основании разброса изотопных отношений Sr в лерцолитах о негомогенности исходной мантии, не кажутся убедительными. По этой же причине неубедителен вывод о негомогенности мантии в локальных масштабах, слеланный по различиям в отношениях  $^{143}$  Nd/ $^{144}$  Nd. Ведь судя по изотопному составу стронция в отмывках из пород, иногда отношение  $^{87}$  Sr/ $^{86}$  Sr в них выше, чем в стронции морской воды. Значит, по крайней мере частичное загрязнение пород связано с континентальной обстановкой, где вполне вероятно и ощутимое загрязнение неодимом с принципиально иным изотопным составом.

Если согласиться со сказанным, то придется признать, что изотопные отношения неодима в исходных породах лерцолитовых массивов были очень высокими, может быть, близкими к значению  $^{143}$  Nd/ $^{144}$  Nd, обнаруженному в образце из массива Балдисеро. Соответственно исходные отношения  $^{87}$  Sr/ $^{86}$  Sr были очень низкими – 0,701, и лерцолиты представляют собой, следовательно, сильно деплетированные в отношении легких элементов породы, причем дифференциация исходного мантийного вещества с образованием лерцолитового остатка произошла очень рано, вероятно, в первый миллиард лет жизни планеты.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СТРОНЦИЯ В СОВРЕМЕННЫХ ОКЕАНИЧЕСКИХ БАЗАЛЬТАХ

Базальты — обязательный компонент офиолитовой ассоциации пород. Они занимают верхнюю часть офиолитового разреза и через дайковый комплекс связаны с порождающими их габброндами. Есть все основания думать, что и современные океанические базальты занимают аналогичное положение в разрезе пород океанической коры, т.е. представляют собой современные аналоги базальтов офиолитовых серий. Поэтому в составе базальтов, химическом и изотопном, следует ожидать сохранения характеристик исходного мантийного вещества, условий и времени его дифференциации, процессов, ведущих к формированию самих базальтов.

Среди современных океанических базальтов по особенностям их химизма и структурно-тектонического положения выделяются базальты срединных океанических хребтов и океанического дна, океанических островов и островных дуг. Посвященная этим вопросам литература огромна, и мы сошлемся только на последнюю сводку Б.Г. Лутца [1980], в которой обобщен большой материал.

Толеитовые базальты срединных океанических хребтов отличаются однородностью химических и, как мы увидим дальше, изотопных характеристик. Базальты основания океанических островов также представлены в основном толентами, родственными, по-видимому, базальтам срединных океанических хребтов. Наряду с этим толщи толеитовых базальтов в пределах островов перекрываются, как правило, базальтами щелочной серии. На некоторых островах фиксируются и более кислые разности пород. Базальты островных дуг еще разнообразнее. Среди них отмечаются толентовая (известковая), известково-щелочная и щелочная серии, причем в пределах каждой из них выделяются серии дифференциатов вплоть до кислых разностей пород. Большое место в островных дугах занимают андезитовые вулканиты, известные и в составе вулканических серий океанов.

В распределении разных типов пород в пределах островных луг намечается некоторая зональность: с океанической стороны островной дуги преобладают толентовые породы, а с континентальной – щелочные.

Традиционно считается, что в отношении изотопного состава Sr и содержаний Rb и Sr океанические базальты могут обеспечить наиболее достоверные результаты в связи с отсутствием в них вторичных загрязнений, обычно свойственных континентальным базальтам. Однако имеются неопровержимые данные о повсеместном взаимодействии океанических базальтов с морской водой, солевой состав которой можно рассматривать как вешественное продолжение материала континентальной коры над корой океанической. Взаимодействие базальтов с океанической водой в этом смысле эквивалентно взаимодействию вещества континентальной и океанической коры, а интенсивность такого взаимодействия может быть значительно выше, так как компоненты сиалической коры в окванической воде находятся в наиболее активной растворенной форме.

#### Взанмодействие океанических базальтов с морской водой

Можно условно выделить три вида взаимодействия. Прежде всего это кратковременный высокотемпературный контакт изливающихся базальтов, затем длительное взаимодействие остывающих или остывших базальтов с морской водой и, наконец, длительное взаимодействие в конвекционных гидротермальных системах. Первые два вида связаны, по всей вероятности, с вторичными преобразованиями базальтов: их выветриванием или гальмиролизом. Они сопровождаются некоторыми изменениями в составе базальтов, в содержании в них воды, щелочей, изотопного состава кислорода, стронция и др.

Так, в одном из образцов подушечной лавы, вскрытой скважиной глубоководного бурения, изотопный состав Sr в менее измененной внешней корке закалки равнялся 0.70266, а во внутренней части подушки – 0.70309. Отношение Rb/Sr различалось почти в 30 раз, составляя во внешней части 0,002, а во внутренней — 0,054. Это изменение полностью определялось увеличением концентрации Rb от 0,2 мкг/г во внешней части подушки до 5,2 мкг/г во внутренней при неизменной концентрации стронция [Hart, 1976].

В петрографически свежих базальтах Срединно-Атлантического хребта отмечена хорошая корреляция между изотопным составом стронция и кислорода [Gray, Cumming, 1977]. Экстраполяция линии корреляции до значения  $\delta^{18}O = \delta^{0}_{bb}$ , т.е. до значения, свойственного неизменным базальтам, отвечает отношению <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr = 0.7030. Верхние значения  $\delta^{18}$  О и <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr составляли соответственно 9,9% о и 0,7045. Интересно, что, несмотря на очевидные признаки загрязнения пород морским стронцием, корреляционной зависимости между изотопным составом Sr и его концентрацией нет. Зато обнаруживается хорошая корреляция аналитических данных в изохронных координатах с ложным значением возраста около 100 млн. лет (рис. 11). Разброс точек слишком велик, чтобы говорить об их линейной корреляции, однако выделяются две группы точек, которые грубо аппроксимируются прямыми с наклоном, определяющим возраст в 100 и 800 млн. лет. Эти данные показывают, что возможен случаиный 5. 3ak. 187 65



Рис. 11. Соотношение<sup>57</sup> Sr/<sup>84</sup>Sr и Rb/Sr в базальтах Срединно-Атлантического хребта, вскрытых скв. 332 [Gray, Cumming, 1977]

подбор образцов по измененным базальтам, которые образуют ложную изохронную зависимость.

Аналогичные результаты — свидетельство обмена вещества базальтов с морской водой — были получены при изучении изотопного состава Sr и Pb [Yamaguchi et al., 1977].

Третий вид взаимодействия происходит до излияния базальтов на океаническое дно, при конвективной циркуляции масс океанической воды в гидротермальных

системах. Насколько известно авторам, впервые в литературе случай такой конвекции на примере Исландии был описан Т. Бартом [Barth, 1950]. В Советском Союзе роль вулканических очагов как возбудителей тепловой конвекции подземных вод подчеркивалась А.М. Овчинниковым [1961]. С развитием работ по изучению изотопного состава кислорода американские исследователи [Taylor, 1968, 1977а, 1978] показали, что внедрение магматических интрузий также вызывало образование конвективных гидротермальных систем с вовлечением в них вод поверхностного происхождения.

Естественно было ожидать, что и в условиях морского дна возможно существование систем конвекции океанической воды. Сейчас их реальность доказана, и неизвестны только глубина проникновения морских вод и активность конвекционных систем, т.е. количественные соотношения вода-порода. Разумеется, что ответы на подобные вопросы проще получить при изучении разрезов океанической коры, выведенных на поверхность, т.е. офиолитов. Конвекционные системы захватывают глубины по крайней мере в несколько километров ниже океанического дна, и есть признаки, что они достигают области магматических расплавов. Взаимодействие вода-порода здесь может проходить принципиально иначе, чем в первых двух случаях. В частности, могут потеряться всякие возможности корреляций между изотопным составом стронция, кислорода и количеством воды в породах, как это было в случае низкотемпературного взаимодействия. Кроме того, изменения пород могут приобретать региональный характер и породы будут характеризоваться однородностью химического и изотопного состава. Существование таких глубоких конвекционных систем снимает необходимость в признании существования потоков глубинных ювенильных флюидов.

Существует серия экспериментальных работ по высокотемпературному взаимодействию вода-порода. Была проведена серия опытов при температурах 150-300°С и соотношениях вода-порода от 10 до 125 [Menzies, Seyfried, 1979]. Во всех случаях калий и рубидий переходили из породы в раствор тем активнее, чем выше были температуры взаимодействия. Sr, наоборот, накапливался в породе главным образом за счет образования ангидрита. Естественно, что изотопный состав Sr при этом возрастал в породе почти до значений в морской воде (0,7026-0,7084). Количество Sr в силикатной части породы (т.е. за вычетом несиликатных кальциевых минералов) значительно уменьшалось в ходе экспериментов (от 196 мкг/г в начале опыта до 40 мкг/г – в конце), т.е. он переходил из породы в раствор. Тем не менее, по-видимому, происходил частичный обмен Sr, оставшегося в силикатной части породы, со стронцием раствора, так как его изотопный состав в силикатах вырос до 0,7060.

Важным продуктом взаимодействия морской воды с базальтом оказывается ангидрит. Зоны ангидритизации пород были установлены, в частности, вблизи очагов 66 разгрузки береговых терм мыса Рейкьянес (Исландия) [Bjornsson et al., 1972] и Горячего Пляжа на о-ве Кунашир (СССР). Однако в метаморфизованных базальтах ангидрит никогда не обнаруживается. Не исключено, что он выщелачивается поэже холодными водами [Menzies, Seyfried, 1979].

Другой важный вывод из этих экспериментов состоит в том, что соотношение некоторых элементов, и в первую очередь щелочных, в зеленокаменных спилитизированных породах не адекватно исходным породам.

Природные наблюдения также показывают, что морская вода принимает участие в метаморфизме океанических базальтов. Так, по двум свежим и пяти метаморфизованным базальтам, поднятым при драгировании в пределах Срединно-Атлантического хребта, показана четкая линейная корреляция между изотопным составом Sr и содержанием воды [Satake, Matsuda, 1979]. Нулевому содержанию воды отвечает  ${}^{87}$  Sr/ ${}^{86}$  Sr = 0,702, а экстраполяция линии корреляции до значения  ${}^{87}$  Sr/ ${}^{86}$  Sr = 0,709 (т.е. состава Sr океанической воды) отвечает примерно 12% содержания воды. Именно такое содержание воды было бы в базальте при его полной хлоритизации. Аналогичные данные были получены и другими исследователями [Dasch et al., 1973].

Ни драгирование, ни глубоководное бурение не дают возможности получить совершенно свежие базальты. Это было убедительно продемонстрировано на примере образцов с возрастом 3,5–16,5 млн. лет из скважины глубоководного бурения в пределах Срединно-Атлантического хребта [O'Nions, Pankhurst, 1976]. Высокотемпературная (130°C) обработка растертых образцов базальтов соляной кислотой в течение суток привела к удалению из них примерно 82% исходного стронция. При этом изотопный состав Sr в базальтах изменился от 0,7033 до 0,7029. В то же время нет никакой уверенности в том, что нижнее значение изотопного отношения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr после кислотной обработки соответствует исходному.

Интересно, что даже при явном заражении базальтов стронцием океанической воды, корреляционной зависимости изотопного состава стронция от его содержания в базальтах нет [Gray, Cumming, 1977].

Влияние загрязнения пород океанической коры стронцием морской воды демонстрировалось в серии работ сопоставлением изотопных отношений <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr и<sup>143</sup> Nd/<sup>144</sup> Nd. Считается, что единственной причиной существенного смещения в отношениях Sm/Nd являются процессы магматической дифференциации мантийного вещества, поэтому <sup>143</sup> Nd/<sup>144</sup> Nd не изменяются в условиях коры. Соответственно, смешение материала из различных источников может приводить к изменению изотопного состава Sr, в то время как изотопный состав Nd остается неизменным.

В последнее время, однако, появляются данные, которые говорят о более сложной геохимической истории Sm и Nd и о вероятности смещения изотопного состава Nd за счет процессов смещения. Оказалось, что вулканические породы о-ва Гренада (группа Малых Антильских островов) и по Sr, и по Nd смещены от так называемой линии мантийного развития. Единственной возможной причиной такого смещения является захват материала измененной океанической коры [Hawkesworth et al., 1979].

Непосредственное взаимодействие морской воды с расплавленными или остывающими базальтами возможно не только в пределах островных дуг, но и в любом участке океанического дна, где есть проявления активного вулканизма [Spooner, 1976]. Е. Спунер принял, что Sr континентального стока имеет изотопный состав около 0,716, а в морской воде  $^{8.7}$  Sr/ $^{8.6}$  Sr = 0,709. Естественно полагать, что снижение этого отношения происходит за счет обмена стронция морской воды со стронцием базальтов. Если такой обмен сопровождается повышением изотопного состава Sr в базальтах на 0,0010 (от 0,7029 до 0,7039), то это потребует ежегодной гидротермальной переработки примерно 4  $\cdot 10^{1.6}$  г пород. В свою очередь, это означает, что весь объем Мирового океана проходит через цикл гидротермальной конвекции всего за 3 млн. лет. Конечно, используемый Е. Спунером цифровой материал имеет лишь оценочное значение. Тем не менее он убедительно свидетельствует о глобальных масштабах взаимодействия пород океанической коры с морской водой.

Вероятным следствием такого взаимодействия являются, в частности, и уникальные данные по изотопному составу стронция в базальтах Исландии и подводного хребта Рейкьянес. Уникальность их состоит в том, что там на расстоянии около 200 км к югу от побережья Исландии выдерживается довольно однородный изотопный состав стронция (около 0,7030). Но далее к югу (до 600 км) базальты хребта Рейкьянес имеют тоже однородный, но иной изотопный состав стронция – 0,7027 [Hart et al., 1973]. Резкая граница смены пород с различным изотопным составом Sr заставили рассмотреть серию сложных моделей, объясняющих этот факт. В основе предложенных моделей лежит представление о негомогенности мантии под Исландией и Срединно-Атлантическим хребтом. Такое объяснение вполне правомерно, но в той же работе отмечена еще одна удивительная закономерность в распределении изотопов Sr. В пределах хребта Рейкьянес, в интервале 100-600 км к югу от побережья Исландии, изотопный состав Sr коррелируется с рельефом дна. На глубинах 500-600 м он такой же. как в базальтах Исландии, а на больших глубинах приближается к значениям, свойственным базальтам Срединно-Атлантического хребта.

По-видимому, корреляцию изотопного состава Sr с рельефом дна океана проще всего объяснить процессами взаимодействия базальтов с морской водой, так же как и повышенные значения  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr Исландии. Для современных базальтов Исландии  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr равно 0,7032–0,7033, а в более древних базальтах с возрастом 18 млн. лет оно линейно возрастает до 0,7037 [O'Nions, Pankhurst, 1973]. В то же время известно, что базальты Исландии местами подверглись метаморфизму цеолитовой фации, причем интенсивность проявлений метаморфизма увеличивается с возрастом пород. Эти данные позволяют предполагать, что вариации изотопного состава Sr в базальтах Исландии могут быть связаны со степенью их гидротермальной переработки [Wood et al., 1976].

Значительное участие в ней принимали метеорные воды, о чем свидетельствуют необычно низкие значения  $\delta^{18}$  O [Muchlenbachs, Sigurdsson, 1977].

Другим примером гидротермальной переработки вулканитов с участием морских и пресных вод являются породы о-ва Св. Елены [Grant et al., 1976], где разброс изотопных отношений Sr очень широк – от 0,70279 до 0,70569, а значения  $\delta^{18}$  О меняются от 6,1 до 9,1%.

Еще больше вероятность заражения радиогенным стронцием континентальных базальтов. Оно может происходить как при прямой ассимиляции расплавом вещества континентальной коры, так и при конвективной циркуляции гидротермальных растворов. В качестве примера сошлемся только на одну из работ, посвященных изотопному составу стронция в вулканитах северо-восточной Калифорнии [Stanley, Mertzman, 1979], в которой придается возрастной смысл прямолинейным зависимостям в координатах  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr-Rb/Sr. Рассчитанные возрасты в 243 и 760 млн. лет и различия в химизме вулканитов интерпретируются с позиций парциального плавления гетерогенной подконтинентальной мантии. В то же время отмечается довольно четкая положительная корреляция в координатах  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr-1/Sr, которая заставляет сомневаться в правомерности изохронных построений.

Но, пожалуй, наиболее выразительны данные по вариациям изотопного отношения стронция в едином потоке молодых оливиновых базальтов шитового вулкана на западе штата. Нью-Мексико (США) [Laughlin et al., 1972]. Базальты со свежими оливинами и плагиоклазами содержали ксенолиты осадочных пород. Изотопный состав Sr в базальтах колебался от 0,7040 до 0,7084, что нельзя объяснить ничем, кроме контаминации. Никаких зависимостей между изотопным составом Sr и его содержанием в базальтах нет. При различиях содержаний стронция в базальтах почти в два раза (от 186 до 335 мкг/г) общий химический состав базальтов остался неизменным. Все это означает, что закономерности распределения в породах малых элементов не подчиняются простому закону разбавления, и отсутствие корреляции между составом стронция и его содержанием не снимает вопроса о контаминации.

Рассмотренная серия примеров иллюстрирует то очевидное положение, что любой образец океанических базальтов может оказаться измененным при взаимодействии

с морской водой. Это изменение может отразиться на изотопном составе Sr, который всегда обогащается более радиогенным стронцием морской воды. При этом химический или изотопный состав других элементов в породе может и не меняться. По сути дела, абсолютных критериев свежести, неизмененности породы не существует, и это обстоятельство необходимо учитывать при интерпретациях наблюдаемых значений изотопного состава Sr в современных океанических породах.

### Толенты океанических хребтов

Самую четкую группу по изотопному составу Sr занимают толеитовые базальты срединных океанических хребтов и океанических плато. Для них в большинстве случаев <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr не превышают 0.7030. В качестве крайнего значения для неизмененных базальтов принимают обычно 0,7034, а минимальное измеренное отношение составляет 0,7021. Иногда изотопные отношения Sr в океанических толеитах колеблются в зависимости от географического положения мест опробования. Так, например, в пределах Исландии изотопные отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr обычно не опускаются ниже 0,7030 (пределы колебаний от 0,7030 до 0,7036). Далее к югу на протяжении примерно 200 км вдоль хребта Рейкьянес они изменяются в интервале 0,7027-0,7029, а еще южнее, на протяжении около 350 км, изотопный состав Sr в базальтах исключительно однороден: <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,7027 [O'Nions, Pankhurst, 1973; Hart et al., 1973; Sun, Bor-ming, 1975; O'Nions et al., 1976; Zindler et al., 1979]. Эти данные наряду с вариациями некоторых других компонентов породы интерпретировались как признаки неоднородности мантии под хребтом Рейкьянес и Исландией. Однако вероятность загрязнения океанических пород стронцием морской воды столь велика, что вряд ли стоит прибегать к сложным гипотезам мантийной неоднородности и смещения базальтов из разных источников для объяснения отмеченных различий.

В.Уайт и Д. Шиллинг [White, Schilling, 1978] проанализировали 72 образца базальтов, поднятых со Срединно-Атлантического хребта в интервале  $29-59^{\circ}$  с.ш. Отношения  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr очень однообразны и лежат в пределах 0,7023-0,7028. На этом фоне отчетливо выделяются три участка с отношениями  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr до 0,7034, что интерпретируется как проявление гетерогенности мантии. Не исключено, однако, что эти вариации также связаны с влиянием океанической воды.

Аналогичные неоднородности были обнаружены и в других районах [Surendre, Schilling, 1980; Hedge, 1978]. Во всех этих случаях причиной различий изотопных отношений стронция в базальтах действительно могут быть исходные неоднородности мантии, которые в таком случае должны существовать сотни и тысячи миллионов лет. Причинами могут быть также неоднородности мантии, вызванные глубинной циркуляцией океанических вод в конвекционных системах и недавними нарушениями стронциевой системы в породах. Наконец, причиной может быть и близповерхностное взаимодействие вода-порода. Поэтому существуют большие основания считать, что действительное неискаженное значение изотопного отношения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr в толеитах океанических хребтов не должно превышать минимального из измеренных, т.е. быть меньшим или равным 0,7021.

Очень однородно для океанических толеитов и отношение Rb/Sr. В среднем оно оценивается величиной 0,008, что отвечает  $^{87}$ Rb/ $^{86}$ Sr = 0,022.

## Вулканиты океанических островов

Вулканиты океанических островов отличаются от толентов хребтов более высокими и варьирующими отношениями  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr, которые почти никогда не спускаются ниже 0,703, в некоторых случаях достигают почти 0,707 и в среднем составляют около 0,704. Характерно, что даже в пределах отдельных островов эти варнации бывают очень большими. За редким исключением изменения изотопного состава Sr в пределах островов не коррелируются с типами пород и с отношениями Rb/Sr в них. Пожалуй, наиболее ярко это проявлено в породах уже упоминавшегося о-ва Cв. Елены. При

вариациях отношений Rb/Sr в породах (0,01–14) (базальты—трахиты—фонолиты) начальные (т.е. исправленные на возраст породы) изотопные отношения лежат в пределах 0,7029–0,7057 без видимых закономерностей [Grant et al., 1976].

В других случаях изотопный состав Sr в пределах островов оказывается однородным и не зависящим от типа пород, как это видно на примерах Камчатки [Хедж, Горшков, 1977], Исландии [Moorbath, Walker, 1965], островов Тихого океана [Hedge, 1978], и др.

Данные по 167 щелочным и 109 толеитовым базальтам океанического дна и островов обнаруживают в изохронных координатах (<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr-Rb/Sr) прямолинейные зависимости с коэффициентом корреляции около 0,9 [Brooks et al., 1976]. Правда, они наблюдаются только при усреднении данных по отдельным океаническим островам или их группам. Индивидуальные анализы такой корреляции не обнаруживают.

На графиках толентовые и щелочные базальты занимают отчетливо различные поля, хотя наклон корреляционных прямых в пределах каждого поля сходен. Он отвечает значению возраста 1,6 ± 0,2 млрд. лет.

Если правомерно приписывать возрастной смысл наклону корреляционных прямых, то возраст 1,6 млрд. лет будет отвечать времени возникновения гетерогенности в мантии. Однако, как уже говорилось выше, в пределах отдельных островов или островных дуг изотопный состав стронция обычно одинаков для щелочных и толеитовых базальтов. Это означает, что либо те и другие базальты образовались в пределах единого магматического очага с общим для них изотопным отношением Sr, либо состав Sr в них уравновесился при извержении. Таким образом, полученная изохронная зависимость должна указывать на мантийную неоднородность в течение 1,6 млрд.лет, и существование разных по химическому составу магм не имеет к этой неоднородности никакого отношения.

Иногда изохронные зависимости отмечаются и в пределах отдельных островов. Так, для островов Самоа наклон аппроксимирующей линии отвечает возрасту 510 млн. лет, а для о-ва Кергелен — 355млн. лет [Brooks et al., 1976]. В обоих случаях щелочные базальты и толеиты аппроксимируются одной и той же линией. Поэтому если считать, что наклон прямых отвечает возрасту локальных гетерогенностей в мантии, то можно снова утверждать, что существование различных типов магм не связано с гетерогенностью мантии.

Такой вывод звучит несколько странно: ведь одна из наиболее ярких черт океанических базальтов как раз и состоит в существовании их разных типов, что не связано с мантийной неоднородностью, которая если и существует, то имеет региональное значение. Нет доказательств долговременного существования изолированных объемов океанических базальтов разной щелочности первично недифференцированной мантии.

Но как тогда объяснить линейные зависимости в изохронных координатах и факт реального существования щелочных базальтов? По-видимому, для этого следует обращаться к моделям смешения. Все авторы, обсуждающие мантийные изохроны, вынуждены рассматривать вероятность поступления стронция в изучаемые породы из различных источников и выдвигать соответствующие аргументы в пользу возрастных зависимостей. Однако выбор и оценка их значимости в достаточной степени субъективны. В частности, возрастной смысл мантийных изохрон, полученных К. Бруксом с соавторами для континентальных и океанических базальтов, подвергся резкой критике [Pankhurst, 1977; Sun et al., 1979].

#### Смещение мантийного и корового материала

В последнее время накапливается все больше данных в пользу того, что смешение материалов из различных источников может быть ответственно за вариации изотопного и химического состава базальтов. Источниками служат собственно базальтоидный материал мантии, с одной стороны, и материалы коры — с другой. Очень интересна эволюция взглядов на состав и источник загрязняющей коровой добавки. Проще всего представить себе вовлечение в зону магмообразования сиалического материала по окраинам континентов либо захват осадков – продуктов разрушения континентальной коры. Для островов Ява и Суматра даже делались попытки корреляции изотопного состава Sr в вулканитах с глубиной до зоны Беньофа [Whitford, 1975]. В вулканитах островов Сунда и Банда очень высокие изотопные отношения Sr (до 0,709) объяснялись расположением этих островов на окраине Австралийской платформы и захватом континентального материала [Whitford et al., 1977].

Повышенные изотопные отношения Sr в породах Алеутских островов (в среднем 0,70322) объясняют вовлечением в магматический процесс небольшого количества осадочного материала, возникшего при размыве пород континентальной коры [Кау et al., 1978]. Однако в островодужных вулканитах изотопный состав Sr оказывается сходным независимо от наличия или отсутствия в ближайшем окружении источника сиалического материала. Поэтому было выдвинуто предположение [Meijer, 1976] о смешении в очаге магмообразования мантийного материала с материалом океанических базальтов, измененных при взаимодействии с морской водой.

В целом не удается отметить каких-либо различий в изотопных отношениях Sr в лавах островов, занимающих различное структурно-тектоническое положение. Причиной этих вариаций, общей для островов вблизи океанических хребтов и островов вулканических дуг, вероятнее всего, является взаимодействие пород с океанической водой.

Сказанное вовсе не снимает вопроса о гетерогенности мантии, поскольку она проявляется во многих других химических и изотопных отношениях, и именно долговременным существованием мантийных неоднородностей большинство авторов объясняют наблюдаемые различия в химическом и изотопном составах океанических пород.

Так, например, данные по изотопному составу свинца в щелочных базальтах большой серии океанических островов образуют в координатах  $^{207}$  Pb/ $^{204}$ Pb- $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb линейные зависимости, которые могут отражать гетерогенность мантийных источников, существующих в течение 1000–3000 млн. лет [Sun, Hanson, 1975]. Правда, остается опасность принять за возрастную зависимость линии смешения, однако отсутствие корреляционных зависимостей изотопных отношений Pb и Sr снимает вопрос о смешении. В целом данные по изотопному составу свинца океанических вулканитов свидетельствуют о существовании неоднородностей в мантии в течение примерно 1,5 млн. лет [Tatsumoto, 1978].

Серьезным обоснованием долговременной гетерогенности мантии служит обратная зависимость между отношениями  $1^{43}$  Nd/ $1^{44}$  Nd и  $8^7$  Sr/ $8^6$  Sr в базальтах [O'Nions et al., 1977] (рис. 12). Толеиты срединных океанических хребтов занимают верхнюю левую часть графика и характеризуются, следовательно, самыми низкими изотопными отношениями стронция и самыми высокими — неодима. Это отвечает представлениям, что базальты океанических хребтов связаны с наиболее деплетированными участками мантии. Они обеднены щелочами и легкими редкими землями. В этом смысле составы толеитов и щелочных базальтов океанических островов отражают меньшую степень деплетирования верхнемантийного источника.

На зависимости между изотопным: составом Sr и Nd в океанических базальтах основаны модельные представления развития мантийного вещества. Принимается, что Земля должна иметь в среднем хондритовое значение Sm/Nd и <sup>143</sup> Nd/<sup>144</sup> Nd. Последнее на сегодняшний (нулевой) момент времени равно 0,511836 [De Paolo, Wasserburg, 1979а]. Тогда по рис. 12 можно оценить среднее значение <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr для Земли на настоящий момент времени, а учитывая возраст Земли – оценить и среднее отношение Rb/Sr. Разные авторы принимают несколько различные значения средних отношений для Земли (табл. 12).

Можно представить себе, что в начальный момент образования Земли ее верхние оболочки имели усредненный состав и характеризовались указанными выше значениями Sm/Nd и Rb/Sr, и эти отношения унаследованы недеплетированной мантией.


Гис. 12. Корреляционная зависимость между изотопным составом тод и 51 в оазальтах Поля базальтов: І – океанических хребтов, ІІ – океанических островов, ІІІ – континентальных [De Paolo, Wasserburg, 1979a]

Рис. 13. Изменение во времени изотопного состава Sr при одностадийной модели развития мантии в разных отношениях Rb/Sr: 0,031(1),0,029(2), 0,026(3), 0,021(4), 0,016(5)

Линия 2 отвечает среднему составу недеплетированной мантии [De Paolo, Wasserburg, 1979а]; линия б отражает возможную эволюцию изотопного отношения Sr в толентовых базальтах с отношением Rb/Sr = 0,008

На рис. 13 изображена линия развития стронциевой системы во времени в такой идеальной мантии. Здесь же показана линия развития изотопных отношений стронция в толеитах срединных хребтов при условии минимального сегодняшнего отношения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr в них, равного 0,7020, a Rb/Sr = 0,008. В рамках модели одностадийного развития мантии пересечение этих прямых отвечает времени отделения исходного вещества современных толеитов от недеплетированной мантии около 3 млрд. лет назад.

Однако, как уже говорилось, среди толеитов срединных океанических хребтов выделяются участки с аномальными Rb-Sr характеристиками. Например, базальты Срединно-Атлантического хребта в пределах Азорского поднятия имеют изотопные отношения Sr от 0,7030 до 0,7035 при вариациях Rb/Sr от 0,020 до 0,060 [White, Schilling, 1978]. Если ориентироваться на максимальное значение  $^{87}$  Sr/ $^{86}$  Sr = 0,7035 и соответствующее ему (для этого конкретного образца) отношение Rb/Sr = 0,02, то в рамках одностадийной модели развития мантии пришлось бы говорить о дифференциации и образовании базальтов 4,6 млрд. лет назад. Принятие других значений по базальтам Азорского поднятия вообще не дает решения в рамках одностадийной модели изываются слишком высокими и не объясняют низких изотопных отношений Sr. В еще большей степени сказанное относится к базальтам (толеитовым и щелочным) океанических островов.

На рис. 13 пунктиром показаны линии развития изотопного отношения стронция (начиная с 0,699) 4,6 млрд. лет назад при разных отношениях Rb/Sr в системе. Если принять среднее отношение для базальтов океанических островов Rb/Sr = 0,020 и  $^{87}$  Sr/ $^{86}$  Sr = 0,7037, то эти базальты нельзя признать прямыми дифференциатами модельной недеплетированной мантии. По-видимому, материал, комплементарный массе океанических толеитов, заключен в сиалической коре, и сегодня не существует той идеальной однородной мантии, плавление которой дает все многообразие океанических пород. Океаническая мантия гетерогенна. Гетерогенность эта возникла давно — 1–3 млрд. лет назад. Мантийные изохроны отражают, видимо, суммарный эффект длительной многостадийной дифференциации исходного мантийного вещества. Подокеани-

Таблица 12 Сопоставление Rb-Sr и Sm-Nd характеристик недеплетированной мантии, принимаемых разными авторами

Автор	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	Sm/Nd	143Nd/ 144Nd	<sup>\$ 7</sup> Sr/ <sup>\$ 6</sup> Sr	Rb/Sr	*7 Rb/** Sr
De Paolo, Wasserburg, 1979a	0,1936	0,308	0,511836	0,7045	0,029	0,0827
Richard, Allegre, 1980	0,1940	0,309	0,51264	0,7047	0,031	0,087
O'Nions et al., 1977	0.1936	0,308	0.51263	0.7050	0.032	0.090

ческая верхняя мантия, а может быть и в целом мантия Земли, представлены породами, сильно деплетированными в отношении несовместимых элементов типа океанических толеитов или их химических аналогов.

Однако представления о существовании недеплетированной мантии распространены довольно широко. Они основаны на фактах находок глубинных включений гранатовых перидотитов в щелочных базальтах и кимберлитах, реальном существовании щелочных базальтов и даже кислых разностей пород среди океанических островов, и все это, казалось бы, служит прямыми свидетельствами наличия недифференцированных участков мантии.

Повышенные отношения  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr в таких породах должны были бы подтверждать это. Действительно, во многих работах приводились данные по высоким отношениям  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr во включениях среди базальтов. При этом не в полной мере учитывался тот факт, что перидотитовые включения и отдельные минералы в них содержат ничтожные количества стронция и, следовательно, легко могут быть загрязнены чужеродным стронцием с иным изотопным отношением.

Часто указывается, что включения в базальтах защищены от загрязнения самими базальтами с более низкими изотопными отношениями стронция. В общем случае это неверно. Если и на базальты, и на включения в них действует раствор с бо́лышим, чем в базальтах, значением <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, то благодаря высокому содержанию Sr в базальтах небольшая добавка чужеродного Sr практически не отразится на его изотопном составе. Та же добавка в минералы бедных Sr включений вызовет резкое смещение в них отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. Поэтому высокие изотопные отношения Sr во включениях следует интерпретировать с большой осторожностью.

В последнее время накапливается все большее число данных об очень низких значениях  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr в глубинных породах. Так, в клинопироксенах из гранатовых перидотитов каледонского орогенического пояса юго-западной Норвегии [Brueckner, 1977]  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr меняются от 0,7011 до 0,7029. В дунитах и в приразломных и контактовых зонах эти отношения были выше, но после предварительной химической промывки образцов, удаляющей более подвижный Sr, получались столь же низкие отношения. Это говорит о вероятной мантийной природе перидотитов и вторичном загрязнении пород радиогенным стронцием. В то же время клинопироксены из эклогитов этой же зоны содержали стронций с очень разными и высокими изотопными отношениями (0,705–0,715), причем в отличие от перидотитов предварительные отмывки стронция из эклогитов не смещали его изотопного состава. Отсюда сделан совершенно определенный вывод, что изученные эклогиты – результат переработки не мантийного, а корового материала.

В табл. 13 сведены данные по мономинеральным фракциям из лерцолитов ряда районов альпийского тектогенеза [Menzies, Murthy, 1978]. Клинопироксены предварительно отмывались в соляной кислоте. Полученные по ним низкие изотопные от-

Район	Клинопироксен	Ортопироксен	Оливин
Италия	0,7026	0,7030	0,7056
	(0,0034)	(0,157)	(0,039)
Марокко	0,7026	0,7026	0,7029
	(0.0002)	(0,008)	(0,0005)
Испания	0,7023	0,7043	0,7083
	(0,0034)	(0,059)	(0,082)

Таблица 13 Отношения <sup>8 7</sup> St/<sup>8 6</sup> Sr (Rb/Sr) в лерцолитах [Menzies, Murthy, 1978]

Таблица 14

Отношение <sup>в 7</sup> Sr/<sup>8 6</sup> Sr в керсутитах и вмещающих базальтах [Basu, 1978]

Район	Керсутит	Базальт
Капифорния	0.7027	0,7038
Аризона	0,7027	0,7040
Нью-Мексико	0,7033	0,7040

ношения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr указывают на то, что лерцолиты происходят из столь же деплетированных участков мантии, как и современные базальты срединных океанических хребтов. Несколько более высокие изотопные отношения Sr в ортопироксенах и особенно в оливинах, по-видимому, не связаны с Rb-Sr отношениями в них и не являются функцией времени. Скорее всего, это результат вторичного загрязнения лерцолитов радиогенным стронцием сиалической коры. Естественно, что это загрязнение легче всего обнаруживается в оливинах – наименее устойчивых и бедных стронцием минералах.

Влияние подобного загрязнения наиболее отчетливо продемонстрировано на примере минералов из лерцолитовых включений среди щелочных базальтов молодого вулкана Caн-Кинтин, расположенного в Мексике на побережье Калифорнийского залива [Basu, Murthy, 1977]. После предварительной промывки минералов соляной кислотой содержание Sr в них и его изотопный состав понизились. Интересно, что отмытые фракции минералов и пород ложатся в изохронных координатах на прямую линию, которой придается возрастной смысл, и тогда время образования лерцолитов оценивается в 3,4 млрд. лет. По мнению М. Мензиса и В. Мурти, возрастной смысл полученной прямой подтверждается обратной зависимостью между <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr и содержанием Sr. Выше уже говорилось о неправомерности подобного заключения, и существование обратной зависимости между изотопным составом стронция и его концентрацией в минералах может являться таким же определенным свидетельством смешения, как и прямая зависимость.

Интересно, что изотопное отношение стронция в клинопироксене из лерцолитового включения (0,70196) ниже, чем во вмещающих базальтах (0,70311). Это может означать, что лерцолиты происходят из еще более деплетированных участков мантии, чем базальты.

С лерцолитовыми включениями часто ассоциируют прожилки и включения высокотемпературной титансодержащей роговой обманки и флогопита. Считается, что и керсутит, и флогопит устойчивы в термодинамических условиях верхней мантии, а их присутствие среди глубинных включений прямо указывает на существование недеплетированной мантии, богатой щелочными металлами. Однако данные по изотопному составу Sr противоречат этому. Рис. 14. Схема предполагаемой циркуляции пресных и морских вод в пределах вулканического острова. В статических условиях линза пресных вод под островом может достигать глубины, в 30 раз превышающей среднюю абсолютную высоту острова. В динамических условиях конвективной циркуляции вод характер смешения пресных и морских вод может быть очень сложным



А. Басу [Basu, 1978] изучил 14 образцов керсутита, паргасита, флогопита и диопсида из ксенолитов шпинелевых лерцолитов в щелочных базальтах молодых вулканов на юге США. Во всех случаях изотопные отношения Sr в керсутитах были ниже, чем во вмещающих базальтах (табл. 14). Парагенный флогопит и диопсид, несмотря на резко различные отношения Rb/Sr, имели одинаковый изотопный состав стронция (соответственню 0,459; 0,70325 и 0,008; 0,70328).

Таким образом, данные по изотопному составу стронция не согласуются с представлениями о существовании недеплетированной в отношении рубидия мантии. Но такой вывод не снимает вопроса о способе образования глубинных включений, богатых щелочными элементами. Для объяснения условий их образования нужны новые модели, причем в них должны быть согласованы три положения: 1) щелочные минералы образовались в условиях деплетированной (в отношении рубидия и, видимо, других щелочных элементов) мантии; 2) щелочные минералы не родственны вмещающим базальтам; 3) щелочные минералы являются наложенными и образовались совсем недавно ( $\leq 50$  млн. лет).

При современной точности измерений изотопных отношений ±0,0001 время раздельного существования магматических очагов толеитовых и щелочных базальтов могло бы быть зафиксировано для о-ва Св. Елены менее чем в 5 млн. лет, на островах Тихого океана — от 10 до 100 млн. лет. Ни в одном случае этот возрастной разрыв не обнаруживается.

По-видимому, проще всего было бы предположить, что общая дифференциация мантийного вещества с образованием материала сиалической коры и остаточных океанических базальтов произошла на первых ранних этапах геологического развития Земли. В дальнейшем материал сиалической коры и мантии мог перемешиваться и подвергаться очередным процессам дифференциации, что поддерживало неоднородность мантии в течение длительного времени. Не исключено, что механизмы такого перемешивания действуют и по сей день, вызывая формирование разнообразных океанических вулканитов.

Одним из таких вероятных механизмов может быть взаимодействие магматических расплавов с растворенным веществом океанической воды в зонах ее глубокой конвективной циркуляции. Видимо, не случайно именно в пределах вулканических островов наблюдается наибольшее разнообразие типов вулканитов. Во-первых, здесь резко повышается активность парообразования и вертикального оттока водных масс. Во-вторых, в пределах острова формируется линза пресных вод, глубина которой в статических условиях определяется по разности в плотности пресной и океанической воды и превышениями острова над поверхностью океана. Пресные воды могут распространяться до глубины, примерно в 30 раз превышающей среднюю абсолютную высоту острова. Такой экран из линзы пресных вод заставит океаническую воду проникать на еще большие глубины, достигая области магматических расплавов (рис. 14). Предполагаемое взаимодействие океанической воды с магматическим расплавом не кажется абсурдным и с позиций элементного и изотопного состава стронция. Если принять условно, что при таком взаимодействии отношение  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr возрастает с 0,702 в исходных породах до 0,704 в конечных, то это будет означать, что из общего количества стронция в породе 40% его приходится на долю стронция, находящегося в морской воде. Примем содержание стронция в щелочном базальте за 800 мкг/г. Тогда 320 мкг (40%) стронция будет приходится на долю океанического стронция. При его концентрации в океанической воде 8 мкг/г это соответствует извлечению породой стронция из 40 г воды (т.е. соотношение вода/порода = 40 : 1). Можно поставить вопрос, на сколько при этом поднимается содержание калия в породе при условии его полного извлечения. При содержании калия в морской воде 80 мкг/г его максимальная концентрация в породе сможет достичь 15 000 мкг/г, или 1,5%. Такой же расчет для Rb дает его максимальную концентрацию в породе 5 мкг/г.

Конечно, процессы взаимодействия океанического раствора с магматическим расплавом не подчиняются столь простым арифметическим соотношениям. Эти расчеты показывают только, что даже крайние модельные представления не выводят нас за рамки реально существующих элементных соотношений в щелочных океанических базальтах.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СТРОНЦИЯ В ПОРОДАХ ВОЙКАРО-СЫНБИНСКОГО МАССИВА

Конкретные точки опробования пород массива приведены на рис. 2. Общее петрографическое описание пород дано в гл. II и суммировано в табл. 15. Изотопными исследованиями охвачены все основные разности пород, причем измерения велись и по валовым пробам, и по мономинеральным фракциям из них.

Валовые пробы отбирались в размере около 5 кг, дробились и квартовались до веса в несколько грамм. Отквартованная навеска растиралась в механической агатовой ступке.

Мономинеральные фракции выделялись на обычном электромагните и на электромагнитном сепараторе (СИМ-1), а затем очищались вручную под бинокулярным микроскопом.

Порода	N° образца	Исходные соот- ношения перви- чных мине- ралов, %	Кол-во вто- ричных мине- ралов, %	Соотношение вторичных ми- нералов, %	Текстурно-структу рные особенности
1	2	3	4	5	6
Гарцбургит	278	Оливин — 75— 80, энстатит — 15—20, диоп- сид, хромшпи- нелид — 1	40	Хризотил-лизар- дит – 100, маг- нетиг, тремолит	Спабополосчатый, среднезернистый. Хромшпинелид идиоморфный
"	679	Оливин – 80, энстатит – 18, диопсид – 1, хромплине- пил – 1.5	40	Хризотил-ли- зардит – 100, магнетит, тремо- лит, гидроксилы	То же
**	659	Оливин – 75, энстатит – 25, диопсид – 1, хромплинелид – 1,5	60-65	Хризотил-лизар- дит – 100, тре- молит, талък, карбонаты	Полосчатый, сред- не-крупнозерни- стый. Хромпшине- лид идноморфный и ксеноморфный

#### Таблица 15

Сводная петрографическая характеристика пород Войкаро-Сыныннского массква

# Таблица 15 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Гарцбургит	663	Оливин — 70, энстатит — 26, диопсид — 2,5, хромплине-	30	Хризотил-ли- зардит – 100	Полосчатый, крупнозер- нистый. Хромшпинелид.
Лерцолит	666	лид – 1,5 Оливин – 68, энстатит – 25, диопсид – 7,5, хромшпине- лил – 1,5	20	Хризотил-ли- зардит – 100	ксеноморфный Массивный, круп- нозернистый. Хромшшинелид ксеноморфный
Гарцбургит	645	Оливин – 70, энстатит – 29, хромшпине- лид – 1, диопсид	50	Хризотил-ли- зардит – 80, магнетит – 20, тремолит, суль- филы	Полосчатый, среднезернистый, ката- кластический. Хромшлинелид ксеноморфный
Лерцолит	643	Оливин 74, энстатит 20, диопсид 5, хроманиине- лиц 1	40	Хризотил-ли- зардит — 100, магнетит	Полосчатый, раз- нозернистый. Хромшпинелид ксеноморфный
Дунит	655	Оливин – 99, хромшине- лид – 1, диоп-	40	Хризотил-ли- зардит — 100, магнетит	Массивный, разно- зернистый. Хром- шпинелид идио- морфили
"	629	Оливин – 98, диопсид, хром- шпинелид – 2	60	Хризотил-ли- зардит – 100	Массивный, грубо- зернистый. Хром- шпинелид суб-
"	672	Оливин – 99, хромшлине- лид – 1	5	Антигорит – 99, магнетит – 1, тремолит	Пегматондный оливин. Хром- шпинелид идио- морфный
Антигорит- оливиновая	675	`_	_	Оливин — 65 – 70, антигорит – 30 – 35, хром- цпинелид + маг- нетит – 1, тремо- лит	Крупнозернистый оливин со спайно- стью
Диопсидит оливи- новый	657	Диопсид — 99, оливин — 1, хромшпине- лид	10	Катакластиче- ские прожилки с тальком, цои- зитом, антиго- ритом	Массивный, крупнозернистый
Энстатитит	652	Энстатит – 100, диопсид, хром- шпинелил	5	Актинолит по границам зерен	То же
Вебстерит	654	Диопсид – 70, энстатит – 30, хромшпине- пил	0	-	Пегматоидный
Габбро-норит (жильный)	656	Плагиоклаз – 45, гиперстен – 45, диопсид – 10, магнетит	5	Слабая пелити- зация плагиокла- за, катакласти- ческие прожилки с актинолитом, тальком, хлори- том	Полосчатый, - средне зернистый 1
То же	658	Плагиоклаз – 80, гиперстен– 15, диопсид – 5	2	Прожилки хри- зотила-хлорита, талька	Массивный, крупнозернистый

1	2	3	4	5	6
Оливиновый габ- бро-норит (жиль- ный)	625	Плагиоклаз — 50, оливин — 10, диопсид —	5	серпентинизация оливина, пелити- зация плагио-	Массивный, среднезернистый
Оливиновое габ- бро (жильное)	626	55, гиперстен – 5 Плагиоклаз – 65–70, оливин– 10, диопсид – 15–20, роговая	10	Клаза Жилки соссюри- та – 30, актино- лит – 20, хризо- тил – 50	То же
Габбро-норит мезократовый	620	Плагиоклаз – 60-65, гипер- стен – $10-15$ , диопсид – $18$ – 20, роговая об- манка – 5, оли- вин, титаномаг- нетит	0	Слабая пелити- зация плагиокла- за, редкие жилки хризотила в ги- перстене	Полосчатый, мелкозернистый
Габбро-норит лейкократовый	623	Плагиоклаз – 70, гиперстен– 20–25, диопсид– 5–7, роговая обманка – 1–2, титано магнетит	0	Слабая пелити- зация плагио- клаза	Полосчатый, крупнозернистый
Габбро-норит меланократовый	624	Плагиоклаз – 40–45, диопсид– 35, гиперстен – 10, оливин – 2–3, роговая обманка – 5	1	Катакластиче- ские прожилки с актинолитом, цоизитом, хло- ритом	Полосчатый, мелкозернистый
Габбро-норит катаклазирован- ный, амфибо- лизированный	647	Плагиоклаз — 45, диопсид — 30, гиперстен — 25, гитаномаг- нетит	40	Роговая обман- ка – 50, тальк – 30, хло- рит + хризо- тил – 20, не- равномерное распределение	Мелкозернистый, катаклаз вдоль границ зерен
Габбро-норит	649	Плагиоклаз – 60–65, ги- перстен – 20– 25, диопсид – 15	1	Прожилки таль- ка, хризотил в гиперстене	Массивный, крупнозернистый
Актинолитизи- рованное габбро	668			Плагиоклаз — 50, актинолит — 40, хлорит + цо- изит — 10	Среднезернистое, катаклазирован- ное; нематограно- бластовая струк- тура
Плагиоклазит	635	Плагиоклаз — 95, роговая об- манка — 5, маг- нетит	0	-	Пегматондный, катаклазирован- ный
Бластомилони- тизированный габбро-норит	637	Плагиоклаз – 60, гиперстен – 15, диопсид – 15–20, роговая обманка – 7, титаномагне- тит – 5	0	Слабая пелити- зация плагио- клаза	Гнейсовидный, среднезернистый
Диабаз	614	Плагиоклаз – 55, диопсид-ав- гит + роговая обманка – 43– 45, титаномаг- нетит – 14	0	Соссюрит, ам- фибол, хлорит, лейкоксен	Порфировидная офитовая структу- тура

# Таблица15 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Амфиболит по диабазу	617	Плагиоклаз – 50 роговая обман- ка – 50, магне- тит	0	_	Мелкозернистый, нематогранобла- стовая структура
Тоналит	615	Плагиоклаз – 45–50, кварц – 30–35, биотит– 15, роговая об- манка – 5, магчетит	10	Пелит — 80, хлорит — 10, эпидот-цоизит — 10	Гнейсовидный, среднезернистый. Катаклазирован- ный кварц
Плагиогранит	617	магисията Плагиоклаз – 50, кварц – 40, биотит + рого- вая обманка – 10, ортоклаз, магистит	5	Хлорит	Крупнозернистый, катаклазирован- ный
Тоналит	770	Плагиоклаз – 55, кварц – 25, биотит – 7–8, роговая обман- ка – 12–13, маг- нетит, апатит	20	Серицитизация плагиоклаза, полная хлори- тизация биоти- та, эпидот, пре- нит	Гнейсовидный, среднезернистый
31	771	Плагиоклаз – 45, кварц – 30, биотит – 5, рого- вая обманка– 20	5	Полная хлори- тизация биотита, эпидот	Крупнозернистый, катаклазирован- ный

Таблица 15 (окончание)

П р и м е ч а н и е. В тех случаях, когда количество минерала не указано, его содержание составляет менее 1%.

#### Ультраосновные породы

Изотопные исследования показали, что Rb-Sr системы в ультраосновных породах нарушены (табл. 16, 17, рис. 15). Это особенно четко видно по валовым пробам гипербазитов. В них  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr достигает 0,713, что определенно говорит о загрязнении пород стронцием сиалической коры. Скорее всего, оно связано с процессами серпентинизации или с загрязнением по поверхностям минеральных зерен. Мономинеральные фракции пород обнаруживают более низкие изотопные отношения, чем породы в целом (см. табл. 17).

Все мономинеральные фракции ультраосновных пород подвергались ультразвуковой обработке в 2н. соляной кислоте. Считается, что вторичное (загрязняющее) вещество менее прочно удерживается минералом и выщелачивается в первую очередь [Hart et al., 1977; Dasch et al., 1973; Menzies, Murthy, 1976; Allegre, Polve, 1980]. Действительно, сравнение отмытых и неотмытых образцов показывает (табл. 18), что в отмывке удаляется значительная часть Rb и Sr. При этом изотопное отношение Sr понижается. Однако и при такой обработке минералов не удается полностью исключить влияние контаминирующего вещества. Если формально линиям на рис. 15, соединяющим пары минералов из одного образца, придать возрастной смысл, то получатся следующие результаты:

№ образца	T (10 <sup>9</sup> лет)	( <sup>8 7</sup> Sr/ <sup>8 6</sup> Sr) <sub>0</sub>		
652-653	2,3	0,7050		
654	0,83	0,7053		
660	2,0	0,7001		
661	0,27	0,7038		

# Таблица 16 Изотопный состав Sr в валовых пробах ультраосновных пород Войкаро-Сыныйнского массива

№ образца	Порода	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	№ образца	Порода	<sup>8 7</sup> Sr/ <sup>8 6</sup> Sr
629	т Цунит	0,7065 ± 1	657	Пироксенит	0,7042 ± 1
632	Гарцбургит	0,7100 ± 5	659	Гарцбургит	0,7094 ± 2
641	Дунит	0,7064 ± 5	664	Дунит	0,7057 ± 1
642	Гарцбургит	0,7087 ± 4	666	Лерцолит	0,7117 ± 5
643	,,	0,7080 ± 10	671	Гарцбургит	0.7108 ± 5
645	**	0.7067 ± 3	672	Дунит регенерирован-	0.7064 ± 2
651	Гарцбургит регенери-	0.7134 ± 2		ный	
	рованный	-,	675	Оливин-антигорито-	$0.7050 \pm 3$
655	Дунит	0,7130 ± 3		вая по гарцбургиту	,

Примечание. Здесь и далее значения  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr нормированы по  ${}^{88}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr = 8,3752 и приведены к стандартному значению  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr = 0,70800 в эталоне Eimer and Amend (E. a. A.). Все ошибки указаны с 65%-ным доверительным интервалом.

#### Таблица 17

Содержания Rb, Sr и изотопный состав Sr в минералах пироксенитовых жил, гарцбургитов и в валовых пробах ультраосновных пород Войкаро-Сыньинского массива

№ образца	Порода	Минерал	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	Rb/Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
651	Регенерированный	Олизин	0,009±0,0005	0,94±0,02	0,096	0,70690± <b>20</b>
-	гарцбургит	Диопсид	0,16±0,005	1,5±0,05	0,107	0,70408±10
		Энстатит	0,006±0,001	0,04±0,005	0,150	0,70100±50
652	Энстатитовая жила	**	0,012±0,002	0,45±0,04	0,027	0,70760±10
653	Диопсидовая жила	Диопсид	0,028±0,005	4,58±0,15	0,006	0,70560±10
654	Вебстеритовая жила	**	0,014±0,002	0,77±0,001	0,018	0,70590±10
	•	Энстатит	0,018±0,02	0,25±0,05	0,072	0,70775±20
655	Дунит	Оливин	-	-	-	0,70420±10
659	Гарцбургит с петель-	Энстатит	0,015±0,002	0,16±0,03	0,094	0,70816±15
	чатым серпентином					
660	Вебстеритовая жила	Диопсид	0,245±0,005	4,89±0,05	0,050	0,70425±5
	-	Энстатит	0,060±0,001	0,67±0,07	0,090	0,70760±10
661	То же	Диопсид	0,140±0,005	2,47±0,03	0,054	0,70394±6
		Энстатит	0,0125±0,0005	0,045±0,005	0,278	0,70637±5
662	Диопсидовая жила	Диопсид	0,360±0,05	2,11±0,5	0,171	0,70730±10
663	Гарцбургит с петель-	Оливин	-	-	-	0,70490 ±30
	чатым серпентином	Диопсид	0,006±0,002	4,57±0,01	0,0013	0,70339±10
	-	Энстатит	0,006±0,0005	0,85±0,005	0,007	0,70298±10
666	Лерцолит с петель-	Диопсид	0,090±0,03	3,2±0,2	0,028	0,70356±10
	чатым серпентином	Энстатит	0,013±0,005	0,04±0,01	0,320	0,70100±50
672	Пегматоидный дунит	Валовая	0,209±0,005	1,35±0,01	0,155	0,70660±20
		проба				
673	Энстатитовая жила	Энстатит	0,080±0,003	0,39±0,01	0,205	0,70736±5
675	Оливин-антигорито-	Валовая	< 0,001	2,38±0,05	0,001	0,70510±10
	вая порода по гарц- бургиту	проба				



Рис. 15. Соотношения \* <sup>7</sup> Sr/\* <sup>6</sup> Sr-Rb/Sr в минералах гарцбургитов (1) и вебстеритовых жил (2); (ди – диопсид, энст – энстатит, ол – оливин); линиями соединены точки, соответствующие минералам одного образца

Рис. 16. Сопоставление эволюционных характеристик различных типов пород Войкаро-Сынынского офиолитового массива с моделью недеплетированной мантии

I — развитие недеплетированной мантии Rb/Sr = 0,029 [De Paolo, Wasserburg, 1979а]; 2 — точка, определяемая начальным отношением (<sup>8</sup> 7 Sr/<sup>8</sup> 6 Sr)<sub>0</sub> и наклоном изохроны по габброидам,  $T = 1, 5 \cdot 10^9$ лет; 3 — начальное отношение по тоналитам,  $T = 0, 4 \cdot 10^9$  лет; 4 — теоретическая прямая развития габброидов с Rb/Sr = 0,006; S — нюжний предел <sup>8</sup> 7 Sr/<sup>8</sup> 6 Sr в энстатитах гарцбургитов с Rb/Sr = 0, соответствующее этому отношению  $T = 2, 9 \cdot 10^9$  лет — верхний предел времени отделения вещества массива от недеплетированной мантии

Очевидно, для рассчитанного возраста затруднены однозначные критерии выбора действительных его значений. Одним из них может быть соответствие цифр возраста и начальных изотопных отношений общим моделям развития Rb-Sr системы в мантийном веществе. Этому критерию могут удовлетворять цифры по обр. 660 (2  $\cdot$  10<sup>9</sup> лет и 0,7001) и 661 (0,27  $\cdot$  10<sup>9</sup> лет и 0,7038). Отношение <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr = 0,7001 даже слишком низко для значения возраста 2  $\cdot$  10<sup>9</sup> лет.

Линии, которые отвечают мономинеральным фракциям из гарцбургитов, вообще имеют отрицательный наклон. Все это определенно говорит о нарушении Rb-Sr системы в этих породах. Однако, несмотря на явные признаки загрязнения ультраосновных

Таблица 18 Изменение содержаний Rb, Sr и <sup>8 7</sup> Sr/<sup>8 6</sup> Sr в некоторых образцах энстатитов и диопсидов при отмывании их в ультразвуковом диспергаторе 2н. НСl или водой в течение 0,5 мин

№ образца	Минерал, раствор	Способот- мывки	Rb, <b>мкг/г</b>	Sг, мкг/г	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
673	и Энстатит из энстатитовой жилы	H₂O	0,128±0,001	0,414±0,005	0,70760±10
673	То же	HC1	0,080±0,003	0,390±0,015	0,70736±5
689	Энстатит из вебстерито- вой жилы	H₂O	-	-	0,70750±20
689	То же	HC1	-	-	0,70240±20
666	Диопсид из гарцбургита	HCl	0,09±0,03	3,2±0,2	0,70356±10
666	2н. HCl после отмывки диопсида	-	0,01	0,26	0,70315±10
666	Энстатит из гарцбургита	HC1	0,013±0,002	0,04±0,01	-
666	2н. HCl после обработки энстатита	-	0,002	0,015	-

пород, удалось получить низкие изотопные отношения по энстатитам, выделенным из гарцбургитов. Так, в обр. 666 и 651 изотопный состав стронция равен 0,7010 ± 0,0005. Неожиданным явилось то, что носителем первичных характеристик были не диопсиды, как это оказывалось в ряде других геологических объектов, а энстатиты. Сохранение первичных характеристик в диопсидах можно было ожидать в силу больших содержаний в них стронция.

Для получения первичных характеристик в энстатитах с предельно малыми содержаниями стронция необходимо вводить поправку не только на фоновые содержания Rb и Sr, но и на изотопный состав фонового стронция. Полученные по энстатитам низкие изотопные отношения (0,7010) должны отвечать очень древнему возрасту этих пород.

Принимая Rb/Sr = 0 из-за очень низких содержаний рубидия и стронция, можно оценить минимальный возраст образования вещества офиолитового комплекса, исходя из одностадийной модели развития мантии (рис. 16). Этот возраст оказывается близким к 3 млрд. лет.

# Основные породы

Изучались габбро и габбро-нориты расслоенного ультрабазит-габброидного комплекса и диабазы дайкового комплекса. Поскольку изотопные характеристики их оказались сходными, они рассматриваются совместно (табл. 19, рис. 17).

Несмотря на петрографическую свежесть большинства изученных пород, отмечаются явные нарушения их Rb-Sr систем. Изотопные отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в габброидах лежат в пределах 0,7027–0,7050 при Rb/Sr от 0,001 и менее до 0,015 и общем содержа-

#### Таблица 19

Содержания Rb, Sr и изотопный состав Sr в валовых пробах и минералах основных пород Войкаро-Сыньинского массива

№ образца	Порода	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	Rb/Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
614	Диабаз, дайка	0,70±0,05	11 <b>5,0</b> ±5,0	0,0060	0,70316±10
617	Тоже	0,53±0,1	79,7±1,0	0,0066	0,70490±10
620	Габбро-норит	0,32±0,05	344,0±3,0	0,0009	0,70496±10
621	Актинолит-тремо- литизированное габбро	0,30±0,05	134,0±0,5	0,0022	0,70360±10
623	Габбро-норит лейкократовый	0,25±0,05	142,0±1,0	0,0017	0,70371±10
624	Габбро-норит меланократовый	1,36±0,15	89,5±0,2	0,0152	0,70356±15
625	Габбро, жила в верлите	0,76±0,1	114,5±0,5	0,0066	0,70485±10
626	Троктолит, жила в дуните	0,75±0,1	104,0±1,0	0,0072	0,70500±10
635	Плагиоклазит	0,58±0,05	5400±30	0.0001	0,70375±5
637	Двупироксеновый кристаллосланец	0,86±0,1	670,0±3	0,0013	0,70475±10
647	Габбро-норит	1,20±0,02	81,0±0,5	0,0148±0,0005	0,70352±5
649	То же	0,34±0,1	167,0±10,0	0,0020	0,70365±5
649	Гиперстен	0,08±0,04	3,78±0,5	0,021±0,001	0,70400±10
649	Диопсид	0,18±0,05	11,4±0,5	0,0158±0,0015	0,70355±5
656	Габбро-норит	0,51±0,05	153,0±5	0,0033	0,70362±2
658	Анортозит	0,32±0,02	193,0±1,0	0,0016	0,70359±5
668	Габбро	0,1±0,05	162,5±1,5	0,0006	0,70265±5
692	Диабаз	0,90±0,05	513,0±3,0	0,0017±0,0002	0,70390±10
693	<b>??</b>	0,92±0,05	440±10	0,0020±0,0002	0,70382±10
705	**	0,60±0,03	108,6±0,2	0,0055±0,0002	0,70458±10



Рис. 17. Соотношение \*  ${}^{*}$  Sr/\* Sr – Rb/Sr в породах основного состава Войкаро-Сынынского массива. Для точек, определяющих изохрону –  $T = 1,5 \cdot 10^{9}$  лет (\*  ${}^{*}$  Sr/\* Sr)  $_{0} = 0,70265$  – указаны пределы экспериментальных ошибок

нии стронция от 80 до 340 мкг/г. Такие низкие значения Rb/Sr не соответствуют большим колебаниям в изотопном составе стронция. Это означает, что либо в недавнем прошлом породы потеряли большую часть рубидия, либо стронций в них загрязнен радиогенной добавкой сиалической коры.

На рис. 17 отчетливо видно, что все точки в координатах <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr-Rb/Sr разделяются на две группы. Образцы, имеющие более высокие изотопные отношения, располагаются в левой верхней части графика. По ним не удается получить никаких возрастных характеристик. Пунктирная линия на рис. 17, ограничивающая эту группу точек, имеет наклон, отвечающий нереальному возрасту – 8,4 млрд. лет. Другая часть точек располагается ниже и правее. Поскольку отобранные образцы представляют породы, измененные в разной степени, правые и нижние точки должны отвечающей возрасту около 1,5 млрд. лет при начальном отношении <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr = 0,70265. Естественно, что надежность определения возраста по такому малопригодному для целей датирования материалу невелика. Поэтому важно было выяснить, какие из минералов габброидов оказались наиболее устойчивыми и, возможно, сохранили свои первичные изотопные характеристики. В некоторых случаях ими оказывались пироксены. Точки, соответствующие этим пироксенам (649 диопсид, 649 гиперстен; рис. 17), располагаются вблизи той же прямой, увеличивая правомерность ее возрастной интерпретации.

Одна из точек полученной изохроны принадлежит образцу актинолитизированного габбро, который дал самое низкое стронциевое отношение по основным породам. Это позволяет заключить, что время  $1,5 \cdot 10^9$  лет соответствует, вероятно, этапу метаморфизма. Одним из следствий такого метаморфизма могла быть актинолитизация части пород, которая была бы полностью изохимична (кроме воды) и узколокальна и не привела бы к нарушению Rb-Sr системы в этих породах.

То обстоятельство, что на эту линию попадает и точка, соответствующая диабазу дайкового комплекса, может указывать на генетическое и возрастное родство габбро и дайкового комплекса. Интересно, что в рамках одностадийной модели развития мантийных пород полученная возрастная оценка по габброидам  $(1,5 \cdot 10^9)$  почти в точности совпадает со временем отделения пород Войкаро-Сыньинского офиолитового комплекса от недеплетированной мантии – 1,65 · 10<sup>9</sup> лет при среднем значении Rb/Sr = 0,008 (см. рис. 16). Как было показано выше, последнее соответствует среднему отношению в толеитовых базальтах срединных океанических хребтов и близко к реальному среднему значению в основных породах района.

#### Тоналиты

Результаты изучения валовых проб тоналитов приведены в табл. 20 и на рис. 18. Изотопный состав Sr в изученных породах очень однороден — отношение  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr колеблется от 0,70413 до 0,70475 при изменении Rb/Sr от 0,001 до 0,047. Никакой корреляции в отношениях рубидия и стронция с изотопным составом стронция по валовым пробам тоналитов не наблюдается.

Анализ мономинеральных фракций из обр. 615 (плагиоклаз, биотит и амфибол) в сочетании с валовой пробой дает изохрон у в 400 ± 10 млн. лет (рис. 19). Начальное отношение изотопов стронция в этой пробе 0,70385 ± 0,00020. Аналогичный возраст получен и для обр. 613 по амфиболу и валовой пробе. Точность этого значения много ниже, чем в обр. 615 из-за малой разницы в Rb/Sr отношениях валовой пробы и амфибола и молодого возраста образца. Начальное отношение изотопов стронция для пробы 613 ( $^{87}$  Sr/ $^{86}$  Sr) = 0,70410 (см. рис. 18).

Заслуживают обсуждения два уже отмеченных обстоятельства. Во-первых, отсутствие корреляционных зависимостей в изохронных координатах для образцов валовых проб. Это либо результат непредставительности проб (три пробы из пяти имели перво-



Рис. 18. Соотношение <sup>8 7</sup> Sr/<sup>8 6</sup> Sr-Rb/Sr для валовых проб тоналитов и в мономинеральных фракциях амфибола из обр. 613 и плагиоклаза из обр. 615

I — начальный участок изохроны обр. 615 с T = 400±10 млн. лет, (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)<sub>0</sub> = 0,70385 (по рис. 19); 2 — линия, проведенная через точки, отвечающие валовой пробе и амфиболу обр. 613, и параллельная внутренней изохроне обр. 615; T = 440±60 млн. лет, (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)<sub>0</sub> = 0,7041



Рис. 19. Внутренняя изохрона для обр. 615 тоналита;  $T = 400 \pm 10$  млн. лет,  $({}^{67}$ Sr/ ${}^{66}$ Sr)<sub>0</sub> = 0,70385± ±0,00020

Рис. 20. Зависимость между изотопным составом стронция и кислорода для тоналитов; цифрами обозначены номера образцов

№ образца	Состав	Rb, мкг/г	S <b>г</b> , мкг/г	Rb/Sr	<sup>8</sup> <sup>7</sup> Sr/ <sup>8 6</sup> Sr
613	Валовая проба	4,1±0,1	549,0±3,0	0,0075±0,0005	0,70425±5
613	Амфибол	1,62±0,01	45,0±2,0	0,036±0,002	0,70475±10
615	Валовая проба	23,6±0,5	503,0±10	0,047±0,0015	0,70475±5
615	Плагиоклаз	16,5±0,2	508,0±1,0	0,0194±0,0001	0,70420±5
615	Амфибол	18,83±0,1	80,4±0,5	0,234±0,003	0,70739±10
615	Биотит	162,0±3,0	65,0±3,0	2,492±0,07	0,74390±10
695	Валовая проба	1,53±0,01	575,0±4,0	0,0027±0,0005	0,70415±10
770	То же	0,60±0,05	554,0±3,0	0,0011±0,0002	0,70428±10
771	**	16.5±0.2	477,0±4,0	0,0346±0,0005	0,70435±5

Таблица 20 Содержание Rb, Sr и изотопный состав Sr в тоналитах Войкаро-Сынычиского массива

начальный вес всего в 1,0 кг), либо отражение особенностей условий образования тоналитов. Во-вторых, существование двух изохрон по мономинеральным пробам с совпадающими значениями возраста, но с разными изотоппными отношениями стронция означает отсутствие исходной гомогенизации изотопов стронция между отдельными участками выплавления тоналитов Войкаро-Сыньинского массива.

Можно думать, следователью, что тоналиты возникали в разных частях офиолитового массива в условиях локально уравновешенных Rb-Sr систем, причем на каждом таком участке выплавления тоналитов изотопные отношения стронция были несколько различными. Эти различия проще всего связать с некоторым загрязнением системы в момент образования тоналитов более радиогенным стронцием сиалической коры. В пользу такого вывода говорит корреляция изотопного состава стронция и кислорода по образцам валовых проб тоналитов (рис. 20).

За счет примеси радиогенного стронция первичное отношение  $({}^{87}Sr/{}^{86}Sr) = 0,704$  в тоналитах существенно выше среднего изотопного отношения стронция в основных породах массива 400 млн. лет назад (0,703). Тоналиты точно ложатся на прямую одностадийного модельного развития мантии (см. рис. 16), что еще раз подтверждает условность подобных построений.

\* \* \*

Полученные результаты по Rb и Sr позволяют заключить, что породы офиолитовой ассоциации Войкаро-Сынынского массива безусловно являются производными веществами деплетированной мантии, сходной, по-видимому, с веществом срединных океанических хребтов. Время его отделения от недеплетированной мантии превышает 1,5 млрд. лет. Не исключено, что это превышение значительно и время мантийной дифференциации, в результате которой возникло исходное вещество офиолитов Полярного Урала, достигает 3 млрд. лет. На это указывают очень низкие изотопные отношения Sr, обнаруженные в некоторых образцах. Возраст 1,5 млрд. лет, видимо, отражает один из этапов метаморфизма этих пород.

Судя по большой разнице в возрасте и первичных изотопных отношений Sr, тоналиты Войкаро-Сыньинского массива в отличие от габброидов не являются прямыми производными мантийного вещества. Они представляют собой результаты вторичного преобразования основных пород офиолитового комплекса, которое связано с привносом сиалического материала и происходило локально, без уравнивания Rb-Sr системы по всем тоналитам массива офиолитового комплекса.

#### ГЛАВА IV

# ИЗОТОПЫ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГЛУБИННЫХ ПОРОД

#### обзор проблемы

Разделение изотопов кислорода и водорода в природе контролируется прежде всего температурными условиями геохимических процессов. На основании термодинамических расчетов была обоснована возможность изотопно-кислородной палеотермометрии [Urey, 1947]. Впоследствии идеи Х. Юри были успешно реализованы не только в палеоклиматологии, но и в петрологии высокотемпературных метаморфических и магматических пород. Наиболее впечатляющие достижения связаны с использованием изотопов кислорода и водорода в качестве химических индикаторов.

Предлагаемый краткий обзор, разумеется, не исчерпывает всей литературы по данному вопросу. В нем будут изложены лишь основные закономерности разделения изотопов кислорода и водорода в земной коре и рассмотрены изотопные эффекты, сопровождающие взаимодействие глубинного (мантийного) и корового вещества.

Значения изотопного состава кислорода и водорода выражаются в промилле относительно международного стандарта SMOW (стандартная средняя океаническая вода):

$$\delta_x 0_{00} = \frac{R_x - R_{\rm SMOW}}{R_{\rm SMOW}} \times 1000,$$

где R =  ${}^{18}O/{}^{16}O$  или D/H.

Следовательно, знак минус (-) означает обогащение легким изотопом, плюс (+) тяжелым.

Степень разделения изотопов между двумя субстанциями А и Б характеризуется фактором фракционирования:

$$\alpha_{\mathbf{A}-\mathbf{B}} = R_{\mathbf{A}}/R_{\mathbf{B}}.$$

Температурная зависимость фактора фракционирования обычно выражается в виде логарифмической функции (относительно 1000 ln  $\alpha$ ). Так как в природных системах  $\alpha$  близко к единице, 1000 ln  $\alpha \cong (\alpha - 1) \cdot 1000$ . Общеупотребимым также является термин "фракционирование", определяемый просто как разность  $\Delta_{A-E} = \delta_A - \delta_E$ . Для вариаций изотопного состава, не превышающих  $20\%_0$ , выполняется следующее приближенное равенство [Friedman, O'Neil, 1977]:  $\Delta_{A-E} = \delta_A - \delta_E \cong 10^3 \ln \alpha_{A-E}$ .

#### Магматические породы мантийного происхождения

Изотопный состав кислорода в земных породах основного и ультраосновного состава, не испытавших вторичных изменений, характеризуется чрезвычайно узким интервалом значений  $\delta^{18}$ O, в пределах 6 ± 1 [Taylor, Epstein, 1962a,b; Taylor, 1968, 1970; Anderson et al., 1971; Muehlenbachs, Clayton, 1972; Javoy, 1977a; Demaiffe, Javoy, 1980]. Такой же изотопный состав имеют лунные породы [Esptein, Taylor, 1971, 1972; Taylor, Epstein, 1970, 1973; Javoy, Fourcade, 1974] и обычные хондриты [Reuter et al., 1965; Taylor et al., 1965; Clayton, Mayeda, 1978]. Отмеченный интервал характерен для разнообразных пород — от дунитов до анортозитов, отражая высокотемпературное изотопное равновесие между минералами. Для одинаковых по минеральному составу пород (таких, например, как океанические базальты) он практически не превышает аналитическую ошибку. Есть все основания считать, что приведенные значения  $\delta^{18}$ O дают достаточно точное представление об изотопном составе наиболее глубинных (мантийных) пород.

При высоких температурах (> 1000°С) между минералами равновесной ассоциации имеет место лишь очень слабое изотопное фракционирование [Anderson et al., 1971; Javoy, 1977а], поэтому фракционное плавление, с которым обычно связывают глубинную дифференциацию вещества, очевидно, не должно сопровождаться заметными

изотопными эффектами. Это подтверждается отсутствием различий в изотопном составе кислорода между лерцолитами, гарцбургитами и толеитовыми базальтами [Javoy, 1977а].

Иначе. может обстоять дело с фракционной кристаллизацией [Taylor, Epstein, 1962; Garlick, 1966; Taylor, 1968].

Если из расплава базальтового или андезитового состава происходит избирательная кристаллизация одного или нескольких минералов, обедненных, пусть даже незначительно, <sup>18</sup>О, то, после того как кристаллизация охватит 95–99% начального объема (причем должен быть исключен изотопный обмен между расплавом и твердой фазой), остаточная магма может заметно обогатиться тяжелым изотопом до значений  $\delta^{18}O \sim 8-10$ . Представление о вероятности такого обогащения основывалось на том, что наиболее тугоплавкие минералы — оливин и магнетит — в большинстве основных и ультраосновных пород отличаются самыми низкими значениями  $\delta^{18}$ O. Однако недавно получены данные [Kyser et al., 1981], свидетельствующие о том, что при температурах > 1200°C фракционирование в системе оливин-базальтовый расплав претерпевает инверсию, и, следовательно, кристаллизация оливина должна привести скорее к обеднению магмы <sup>18</sup>О. Принципиальная трудность проявления изотопных эффектов при фракционной кристаллизации связана также с изотопным обменом, скорость которого достаточно высока не только между расплавом и минералом, но и между сосуществующими минералами в субсолидусном состоянии. Таким образом, теоретически "нормальные" (т.е. мантийные) граниты по изотопному составу кислорода не должны заметно отличаться от основных-ультраосновных пород.

Общий разброс  $\delta^{18}$ О в гранитах охватывает интервал от -10 до +17 [Taylor, 1978]. В тех случаях, когда контаминация коровым веществом может быть исключена,  $\delta^{18}$ О и в гранитах не выходит за пределы 6-7. В качестве примера можно привести лунный обр. 12013 [Taylor, Epstein, 1970], а также граниты, комагматичность которых с габбро доказывается единой Rb-Sr изохроной [Beckinsale et al., 1974]. Аналогичные величны отмечены в сиенит-мангеритовых сериях, ассоциирующих с неметаморфизованными докембрийскими анортозитовыми массивами [Taylor, 1970], а также в некоторых архейских гнейсах и гранитоидах [Longstaffe, 1979]. Можно предположить, что и граниты, если они представляют собой продукт фракционной кристаллизации или фракционного плавления основных или ультраосновных пород, не должны выходить за пределы обозначенного выше "нормально-магматического" интервала (5-7). Любые отклонения от этого интервала можно рассматривать как свидетельства контаминации магмы коровым веществом.

Изотопный состав глубинного водорода (как, впрочем, и его существование) не может быть в настоящее время установлен с такой же достоверностью. Высокотемпературные гидроксилсодержащие минералы (амфиболы и слюды) в большей части изверженных пород, включая и те, которые традиционно считаются наиболее адекватными представителями мантии, — кимберлиты, ультрабазиты и базиты, обнаруживают достоточно широкие вариации  $\delta D$  — от —40 до —85 [Sheppard, Epslein, 1970]. Этот интервал принято указывать для характеристики "магматической воды", не вкладывая в это понятие генетического смысла, так как точно такие же значения установлены в осадочных породах.

# Изверженные породы, контаминированные осадочным веществом

Осадочные породы, которые представляют собой основной источник собственно "корового" вещества, можно определить как породы, образованные при низких температурах ( $< 100^{\circ}$ C) в изотопном равновесии с поверхностными (прежде всего с океаническими) водами.

Основываясь на температурных зависимостях для системы минерал-вода (рис. 21), можно ожидать, что самые высокие значения  $\delta^{18}$ О должны иметь морские осадочные силикаты. И действительно, диагенетические морские кремни, образованные при темпе-



Рис. 21. Температурная зависимость фактора фракционирования изотопов кислорода между некоторыми минералами и водой

Экспериментальные данные:  $I - \kappa$ варц [Clayton et al., 1972];  $2 - \kappa$ альцит [O'Neil et al., 1969]; 3 - плагиоклаз [O'Neil, Taylor, 1967]; 4 - мусковит [O'Neil, Taylor, 1969]; 5 - иллит [James, Baker, 1976]; эмпирические оценки: 6 - серпентин [Wenner, Taylor, 1971], 7, 8 - соответственно глауконит,монтмориллонит [Savin, Epstein, 1970а], <math>9 - цеолит [Savin, Epstein, 1970], 10, 11 - соответственнохлорит, смектит [Yen, Savin, 1976]

ратурах  $\sim 0^0$ , концентрируют тяжелый изотоп в наибольшей для естественных образований степени ( $\delta^{18}$ O до 42) [Kolodny, Epstein, 1976]. Близких значений (39-40) достигают биогенные силикаты [Moper, Garlick, 1971; Labeyrie, 1974],  $\delta^{18}$ O аутигенных морских глинистых минералов близко к 26-27 [Savin, Epstein, 1970a, b].

В процессе эпигенеза в результате взаимодействия с поровыми водами при повышенных температурах изотопный состав кислорода осадочных пород становится значительно легче [Eslinger, Savin, 1973; Murata et al., 1977; Yen, Savin, 1977], однако, даже испытав региональный метаморфизм, они сохраняют относительно высокие значения  $\delta^{18}$ О обычно в интервале 10–15 и могут быть легко идентифицированы [Taylor, Epstein, 1962a; Garlick, Epstein, 1967; Schwarcz et al., 1970; O'Neil, Ghent, 1975]. В этом же интервале располагаются и разнообразные кластические осадки [Magaritz, Taylor, 1976], а также соответствующие метаморфические породы [Longstaffe, Schwarcz, 1977], поскольку те и другие содержат или содержали большое количество продуктов выветривания – низкотемпературных глинистых минералов.

Существенное различие в изотопном составе кислорода собственно магматического и метаосадочного вещества, отмеченное уже в одной из ранних работ [Силвермен, 1954], может дать ценную информацию о происхождении изверженных пород. Как показали исследования последних двух десятилетий, участие осадочного вещества особенно характерно для кислого магматизма. Большая часть гранитных интрузий, включая наиболее крупные батолиты, занимает по изотопному составу кислорода промежуточный интервал (8–10) между нормально магматическими и метаосадочными породами [Taylor, 1968, 1978]. Известны изверженные породы с  $\delta^{18}O > 10$  [Taylor, 1968; Taylor, Turi, 1976;

Тигі, Тауlor, 1976; Matsuhisa et al., 1972; Longstaffe et al., 1980], в которых метаосадочное вещество играло, очевидно, доминирующую роль. Образование андезитов, судя по изотопным данным, также может сопровождаться ассимиляцией материала осадочного происхождения [Magaritz et al., 1978]. Этим же обстоятельством, по-видимому, объясняется некоторое обогащение <sup>18</sup> О континентальных вулканических пород по сравнению с химически эквивалентными океаническими [Garlick, 1966]. Повышенные значения  $\delta^{18}$ О в магматических породах позволяют установить сам факт контаминации осадочным веществом, но далеко не всегда тот способ, которым она осуществлялась. Можно предположить три основных механизма: 1) непосредственное переплавление метаосадочных пород; 2) флюидный (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) обмен с вмещающими толщами; 3) выветривание.

Может иметь место и обратный процесс: изотопный обмен глубоко погруженных осадочных пород сматериалом основных или ультраосновных пород. В результате этого изотопные "коровые" метки могут быть частично или полностью стерты. По мнению Ф. Лонгстаффа [Longstaffe, 1979], именно этим объясняются "нормально магматические" значения некоторых архейских гнейсов осадочного генезиса. Следует, впрочем, отметить, что происхождение гнейсов в данном случае устанавливается на основании петрохимических критериев, надежность которых вряд ли выше изотопных.

#### Природные воды и их взаимодействие с изверженными породами

Изотопным характеристикам поверхностных вод посвящены весьма детальные обзоры [Природные изотопы гидросферы, 1975; Тейлор, 1977]. Океаническая вода не случайно выбрана в качестве изотопного стандарта [Craig, 1961В]. Изотопный состав кислорода и водорода в Мировом океане имеет очень небольшие вариации, которые представляют интерес лишь с точки зрения специальных океанографических исследований [Craig, Gordon, 1965].

Испарение с поверхности океана сопровождается изотопным фракционированием, в результате которого атмосферная влага и поверхностные материковые воды метеорного происхождения обогащаются легкими изотопами по отношению к океанической. Изотопное фракционирование происходит также при конденсации. Это выражается в том, что атмосферные осадки постепенно обогащаются легкими изотопами от низких широт к высоким, при этом между  $\delta^{18}$ O и  $\delta$ D существует строгая корреляционная зависимость, выражающаяся эмпирической формулой:  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10^{0}/_{00}$  [Craig, 1961a; Dansgaard, 1964].

Изотопный состав кислорода и водорода в поверхностных материковых водах меняется от  $\delta^{18}$ O и  $\delta$ D, близких к нулю (в прибрежных экваториальных и тропических районах), до  $\delta^{18}$ O = -55 и  $\delta$ D = -440 в центральных районах Антарктиды [Epstein et al., 1965, 1970]. Как показал В. Дансгаард [Dansgaard, 1964],  $\delta^{18}$ O атмосферных осадков хорошо коррелируются со среднегодовой температурой. Установленная им для Западной Европы и Северной Атлантики зависимость 0,7% (00/1°C может быть использована для приблизительной оценки изотопного состава поверхностных вод в районах, где отсутствуют опытные данные.

Значительно больший интерес, чем поверхностные воды, вызывают термальные воды. В настоящее время установлено соответствие содержания дейтерия в гидротермах и в местных метеорных водах, что снимает вопрос об участии в гидротермальном процессе гипотетической "ювенильной" воды.

Изотопный состав кислорода подземных вод утяжелен по отношению к исходным метеорным водам. Этот сдвиг, который может достигать  $14^{0}/_{00}$  [Craig, 1963], связан с тем, что вода вступает во взаимодействие с кислородсодержащими породами, характеризующимися более высокими  $\delta^{18}$ O. На концентрациях дейтерия в гидротермах подобный обмен не сказывается, так как содержание водорода в породах незначительно. Хотя "кислородный сдвиг" не поддается строгой систематизации, можно утверждать, что в наибольшей степени он будет проявляться в относительно свежих, немета-

морфизованных толщах (особенно карбонатных). Отсутствие "кислородного сдвига", отмеченное в некоторых термальных водах Новой Зеландии, свидетельствует, по-видимому, о большой скорости гидротермальных потоков, при которой достигаются высокие отношения воды к породе.

Весьма важную роль в геохимических процессах играют воды, участвующие в региональном метаморфизме. Получить представление об изотопном составе таких метаморфогенных вод можно главным образом по изотопному составу самих метаморфических пород, а также путем анализа газово-жидких включений. По-видимому, лишь в виде исключения метаморфические воды могут проявляться непосредственно в гидротермах на дневной поверхности [White et al., 1973].

 $\delta^{18}$ О метаморфогенных вод изменяется в широких пределах – от 5 до 25 [Тэйлор, 1977], отражая вариации  $\delta^{18}$ О соответствующих пород и температуры метаморфизма. Наиболее характерен, очевидно, интервал 8–15. Разброс значений  $\delta$ D в метаморфизованных породах, напротив, незначителен:  $-35 \div -90$  [Taylor, 1977; Hoernes, Friedrichsen, 1978; Friedrichsen, Horteani, 1979; Ripley, Oumoto, 1979]. Он практически совпадает с интервалом, характерным для глинистых осадочных минералов [Savin, Epstein, 1970a, b; Lawrence, Taylor, 1971, 1972]. С другой стороны, близкие значения дали многочисленные измерения изотопного состава водорода в глубинных породах [Friedman, 1967; Sheppard, Epstein, 1970; Craig, Lupton, 1976; Kuroda, Suzuoki, 1977].

Перекрытие осадочного и "нормально-магматического" интервалов по  $\delta D$  дало основание считать "ювенильную" воду продуктом дегидратации осадков, погруженных в верхнюю мантию в зоне Беньофа [Magaritz, Taylor, 1976]. С такой моделью, однако, трудно согласовать постоянство значений  $\delta D \simeq -77$  в морских базальтах с содержанием H<sub>2</sub>O, не превышающим 0,3-0,5% [Craig, Lupton, 1976; Satake, Matsuda, 1979].

Отмеченное выше совпадение делает изотопный состава водорода непригодным в качестве индикатора "ювениальности" вод, участвующих в реальных геологических процессах. Это в полной мере относится и к кислороду, хотя по совершенно другой причине, связанной с сильным буферным действием кислородсодержащих пород. В результате обмена с большими объемами пород, интенсивно протекающего при высоких температурах, вода любого генезиса приобретает изотопный состав, близкий к изотопному составу пород, с которыми она ассоциирует.

С другой стороны, отрицание "ювенильности" тех или иных флюидов и доказательство их метеорного или морского происхождения, напротив, имеет надежные основания.

Впервые изотопные данные, свидетельствующие о взаимодействии грунтовых вод метеорного происхождения и изверженных пород, были получены при изучении Скьергардской интрузии [Taylor, Epstein, 1963]. В настоящее время можно утверждать, что такое взаимодействие сопровождает становление практически всех эпизональных гранитных интрузий, внедрение которых вызывает возникновение мощной и долгоживущей гидротермальной системы, вовлекающей громадные количества поверхностных вод и достигающей глубин 4–5 км [Taylor, 1968, 1977, 1978].

Как отмечалось выше, такое взаимодействие, протекающее в условиях, близких к субсолидусным, обнаруживается, прежде всего по аномально низким значениям  $\delta^{18}$ О. Там, где вмещающие породы представлены сильно дислоцированными, трещиноватыми вулканическими породами, смещение  $\delta^{18}$ О может превышать 10%. Не менее важным признаком является более сильное смещение изотопного состава в плагиоклазах, наименее устойчивых к гидротермальному воздействию. В ряде случаев, когда воздействие было слабым, на него указывают лишь низкие значения  $\delta D < -90$  в гидроксилсодержащих минералах, тогда как  $\delta^{18}$ О сохраняется неизменным. Нередко изотопные эффекты можно сопоставить с петрографическими изменениями (пироксены частично замещены амфиболом, плагиоклаз замутнен и т.д.).

Иногда заметное обеднение эффузивных пород <sup>18</sup>О не сопровождается нарушением равновесия между сосуществующими минералами, как, например, в базальтах Исландии [Muehlenbachs et al., 1974] или туфах на западе США [Friedman et al., 1974; Lipman, Friedman, 1975]. В этих случаях, очевидно, облегчение произошло еще на магматической стадии, и, следовательно, имела место либо ассимиляция гидротермально-измененных пород, либо непосредственное проникновение метеорной воды в магматическую камеру.

Аналогичным образом, по-видимому, можно объяснить аномально низкие значения  $\delta^{18}$ О в эклогитах [Vogel, Garlick, 1970; Борщевский и др., 1978], хотя установившие этот феномен авторы высказывали и другие точки эрения. Влияние вод метеорного происхождения наблюдается иногда и там, где его трудно ожидать, – например, в условиях островной дуги [Perfit, Lawrence, 1979].

# Гидротермальные изменения в породах океанического дна

Первые же определения изотопного состава кислорода и водорода в метаморфизованных океанических породах (это были серпентиниты и амфиболиты скал Св. Павла, представляющих собой вершины Срединно-Атлантического хребта) обнаружили повышенные значения  $\delta D$ , свидетельствующие об участии в процессах метаморфизма океанической воды [Sheppard, Epstein, 1970]. В дальнейшем это явление подверглось интенсивному изучению. Особенно много данных получено по базальтам.

Как отмечалось выше, свежие океанические базальты с содержанием  $H_2O < 0.4\%$  характеризуются очень узким разбросом значений  $\delta^{18}O = 5.8 \pm 0.3$  [Muehlenbachs, 1979] и  $\delta D = -77 \pm 7$  [Craig, Lupton, 1976]. Однако такие породы встречаются редко, причем только в пределах срединно-океанических хребтов. Подавляющее большинство океанических базальтов, как драгированных, так и разбуренных с "Гломара Челленджера", обнаруживает заметно более высокие значения  $\delta^{18}O$  (до 20) и широкие вариации  $\delta D$  ( $-30 \div -90$ ). Отчетливая корреляция между  $\delta^{18}O$  и концентрацией  $H_2O$  в базальтах указывает на то, что утяжеление изотопного состава кислорода связано с образованием низкотемпературных глинистых минералов [Muehlenbachs, Clayton, 1972]. Обычно этот процесс называют подводным выветриванием, однако  $\delta^{18}$  с кальцита, заполняющего каверны и трещины в базальтах и, по-видимому, сингенетичного глинистым минералам, указывает на широкий интервал температур (0-40°C). Таким образом, в ряде случаев преобразование происходило за счет низкотемпературных гидрот.

Для драгированных базальтов наблюдается отчетливая корреляция между  $\delta^{18}$ О и K-Ar возрастом (0,25%)00/1 млн. лет), хорошо иллюстрирующая зависимость степени измененности от времени экспонирования на морском дне. Интересно отметить, что если в первые 10 млн. лет своего существования практически все базальты подвергаются заметному преобразованию (в среднем за этот период 10% вещества базальта замещается глинистыми минералами), то в дальнейшем они обычно ведут себя как геохимически устойчивые объекты [Muehlenbachs, 1979; Hart, Staudigel, 1979].

Изверженные породы, испытавшие гидротермальную обработку при высоких температурах (>150-200°С), встречаются на океаническом дне значительно реже. Породы, среди которых, по-видимому, преобладали гипабиссальные диабазы, преобразованные в фации зеленых сланцев, характеризуются значениями  $\delta^{18}$  O: 2-7 ( $\delta^{18}$  O<sub>cp</sub> = 5,2 ± 1,1), т.е. в целом более низкими по сравнению с исходными [Muehlenbachs, Clayton, 1972]. Приведенные цифры, по-видимому, отражают изотопное равновесие между силикатами и морской водой при температурах 200-300°С. При температурах, превышающих 300-400°С (т.е. отвечающих уже амфиболитовой фации), воздействие морской воды может сопровождаться еще более сильным облегчением изотопного состава кислорода до значений  $\delta^{18}$  O = 1-2, однако столь заметные эффекты наблюдаются достаточно редко, так как высокотемпературные гидротермальные процессы обычно характеризуются низкими отношениями вода/порода  $\leq 1$  [Stakes, O'Neil, 1981], при которых воздействие океанической воды может проявляться только в повышенных  $\delta$ D (до -30 ÷ 40 – в амфиболах и -10 ÷ -20 – в эпидоте). Для гидротермально-измененных океанических пород, так же как и для их континентальных аналогов, характерно нару-

шение изотопного равновесия, проявляющееся прежде всего в инверсии нормальномагматического соотношения  $\delta^{18}$  В плагиоклазах и пироксенах [Muehlenbachs, 1977].

Изотопный состав кислорода и водорода в серпентинах, драгированных в различных районах Мирового океана, ограничивается практически теми же интервалами ( $\delta^{18}$ O от 0,8 до 6,7 и  $\delta$ D от -35 до -68), что и основные породы, преобразованные в фации зеленых сланцев. Основываясь на том, что фракционирование изотопов кислорода в системе серпентин-вода при реальных температурах серпентинизации (100-200°) должно колебаться в пределах 6,5-2,3%,00, а водорода – в пределах -30÷ -45%,00, можно утверждать, что морская вода была доминирующим, если не единственным источником флюидов, ответственных за образование океанических серпентинов [Wenner, Taylor, 1973].

#### Вторичные преобразования пород офиолитовых комплексов

Ультраосновные породы. Альпинотилные гипербазиты, входящие в состав офиолитовой ассоциации, повсеместно серпентинизированы. Проблема генезиса воды, участвовавшей в этом процессе, принадлежит к числу самых старых в геологии. Вероятно, поэтому среди пород офиолитов в первую очередь изотопными методами были изучены серпентины.

Представление об изотопном составе и, следовательно, о происхождении воды, ответственной за образование серпентина известного изотопного состава, можно получить, лишь зная температуру процесса и величину фракционирования в системе серпентин-вода при данной температуре. Определению этих параметров для изотопов кислорода была посвящена работа Веннера и Тейлора [Wenner, Taylor, 1971]. Путем сопоставления серпентина с хлоритом (близким к нему по структуре химических связей кислорода), изотопные свойства которого известны достаточно хорошо по характеру фракционирования в метаморфических породах, была выведена зависимость

$$\Delta^{18}O_{cepfiehth-Boffa} = 1,56 (10^6/T^2) - 4,70.$$

Иначе говоря, серпентин обогащен тяжелым изотопом относительно равновесной воды на  $6,5^{\circ}/_{00}$  при  $100^{\circ}$ С, на  $3,9^{\circ}/_{00}$  – при  $150^{\circ}$ С, на  $2,3^{\circ}/_{00}$  – при  $200^{\circ}$ С и т.д. Температура серпентинизации оценена по фракционированию между серпентином и магнетитом – единственным сосуществующим с серпентином минералом. Для низкотемпературных серпентинов – лизардита и хризотила – установлен интервал  $85-185^{\circ}$ С, для антигорита –  $235-460^{\circ}$ С [Wenner, Taylor, 1971].

Температурная зависимость фракционирования изотопов водорода в системе серпентин-вода известна меньше. Экспериментально было установлено, что при 400°С  $\Delta D_{cepпентин-водa} = -20^{0}/_{00}$  [Suzuoki, Epstein, 1976]. Сопоставление этой величины с реально наблюдаемыми в океанических серпентинах, температура образования которых определена с помощью изотопно-кислородного термометра и  $\delta D$  ниэкотемпературного серпентиноподобного минералоида девейлита, позволило вывести полуэмпирическую зависимость (нижняя кривая на рис. 22) [Wenner, Taylor, 1973]. Согласно этой зависимости  $\Delta D_{cepпентин-водa}$  составляет  $-55 \div -60^{0}/_{00}$  при  $25^{\circ}$ С;  $-45^{\circ}/_{00}$  – при  $125^{\circ}$ С и  $-31^{0}/_{00}$  – при  $235^{\circ}$ С.

Фракционирование изотопов водорода между серпентином и  $H_2O$  было изучено экспериментально в интервале температур 100–500°С [Sakai, Tsutsumi, 1978]. Как показано на рис. 22, полученные данные резко расходятся с оценкой Д. Веннера и Х. Тэйлора. С другой стороны, они плохо согласуются и с эмпирическими наблюдениями. Во-первых (что отмечают сами авторы), без привлечения кинетических эффектов неизвестной природы не могут быть объяснены значения  $\delta D$  в континентальных серпентинах. Во-вторых, согласно этой калибровке получается, что низкотемпературные океанические хризотил-лизардитовые серпентины формировались при участии гипотетической магматической воды, тогда как при образовании высокотемпературных антигоритов преобладала океаническая вода. Эти обстоятельства заставляют сомневаться в до-

Рис. 22. Зависимость фактора фракционирования изотопов водорода в системе серпентин-вода от температуры

1 – эмпирическая зависимость [Wenner, Taylor, 1973]; 2, 3 – лабораторная калибровка, соответственно [Suzuoki, Epstein, 1976] и [Sakai, Tsutsumi, 1978]

I – девейлит, II – океанический лизардит, III – океанический антигорит



стоверности экспериментальных результатов, что может быть связано с использованием не вполне корректных методов экстраполяции экспериментальных определений в том случае, когда равновесие не достигалось [Graham et al., 1980].

Уже в первой работе по серпентинам офиолитовых комплексов было установлено, что они резко обеднены дейтерием по сравнению с океаническими аналогами [Wenner, Taylor, 1973]. В частности, изотопный состав водорода в серпентинах массива Вуринос попал в интервал значений  $\delta D$  от -88 до -114, Новой Каледонии – от -84 до -88, Францисканской формации и некоторых других массивов на западе США – от -82 до -149. Для сравнения напомним, что океанические серпентины характеризуются значениями  $\delta D$  от -35 до -68. Полученные данные позволили сделать вывод о метеорном происхождении вод, ответственных за низкотемпературную серпентинизацию гипербазитов, которая представляет собой, таким образом, относительно поздний процесс, значительно оторванный по времени от океанического этапа. Более детальные исследования по офиолитам и серпентинитам, связанным с ультраосновными интрузиями, полностью подтвердили этот неожиданный вывод [Wenner, Taylor, 1974]. Наиболее убедительным доказательством служат не столько низкие значения  $\delta D$ , которые можно было бы связать с теми или иными кинетическими эффектами, сколько корреляция  $\delta D$  с географической широтой, характерная только для вод метеорного происхождения.

Изотопный состав кислорода в серпентинитах офиолитовых комплексов также изменяется в очень широких пределах – от 2 до 14, не обнаруживая при этом корреляции с  $\delta D$ . Для формирования изотопного состава кислорода в серпентинитах решающее значение имеет характер вмещающих пород: серпентиниты, ассоциирующие с изверженными породами, обнаруживают заметно более низкие значения  $\delta^{18}$ О, чем те, которые контактируют с метаосадочными толщами [Wenner, Taylor, 1974]. В этой связи интересно отметить "грубоконцентрическое", по изотопному составу кислорода, строение ультрабазитовых массивов Вуринос и Троодос [Magaritz, Taylor, 1974]. Серпентин из центральных частей массивов, сохраняющих реликты исходных пород, характеризуется значением  $\delta^{18}$ O = 2–5, тогда как полностью серпентинизированные периферийные области имеют  $\delta^{18}$ O = 9–14, что свидетельствует о значительном обмене соответствующих флюидов с вмещающими осадочными породами.

Все сказанное относится к низкотемпературным серпентинам лизардит-хризотилового состава. Континентальные антигориты, в том числе связанные с офиолитами, отличаются значительно более узким диапазоном варнаций:  $\delta D = -39 \div -66$ ,  $\delta^{18}O = 4,7-8,7$ . Приведенные значения, которые очень близки к  $\delta D u \delta^{18}O B$  хлоритеиз метаморфических пород, не обнаруживают никакой связи с поверхностными водами метеорного генезиса. Очевидно, формирование антигорита происходило на относительно глубоких уровнях за счет метаморфогенных флюидов.

В последнее время большой интерес вызывают лерцолитовые массивы, которые, как полагают, представляют собой наименее измененное вещество верхней мантии. В наиболее известных из них (средиземноморских Бени-Бушера, Ланцо, Лерц и др.) был изучен изотопный состав кислорода и водорода [Javoy, 1977 b]. Перидотиты этих массивов отличаются от типичных офиолитовых крайне низкой степенью серпентинизации, обычно не превышающей нескольких процентов, что значительно облегчает исследование исходных изотопных характеристик. Среднее значение  $\delta^{18}$ О в валовых пробах лерцолитов (5,56 ± 0,05) практически не отличается от  $\delta^{18}$ О свежих океанических толеитов. Как отмечалось выше, это может служить доказательством отсутствия заметных изотопных эффектов при фракционном плавлении. Фракционирование изотопов между сосуществующими минералами соответствует температурам от 800 до 1300°С и более, подтверждающим, что кристаллизация лерцолитов происходила на достаточно больших глубинах (100–200 км) при очень низком давлении H<sub>2</sub>O. Тем не менее даже в этих массивах, по всем параметрам отвечающих представлению о мантийном генезисе, обнаружены породы (энстатиты и вебстериты), изотопный состав кислорода в которых ( $\delta^{18}$ O = 7,8–8,2) трудно объяснить, не привлекая коровой контаминации.

По изотопному составу водорода ( $\delta D = -72,7 \div -100$ ) и кислорода ( $\delta^{18}O = 1,8-5,3$ ) серпентины массивов Ланца и Балдисеро очень близки к серпентинам массива Троодос, образование которых, как было показано выше, связывают с деятельностью поверхностных вод метеорного происхождения [Magaritz, Taylor, 1974; Sheppard, 1977]. Тем не менее генезис серпентинов интерпретируется как магматический [Javoy, 1977b]. Этот парадокс объясняется достаточно просто: по изотопному составу водорода метеорные воды тропических и субтропических районов Средиземноморья практически не отличается от магматической воды [Sheppard, 1977]. Это случайное обстоятельство делает какие бы то ни было выводы о генезисе соответствующих вод сомнительными.

До настоящего времени в природе, по-видимому, не обнаружены серпентины, для объяснения изотопного состава которых требовалось бы обязательное привлечение магматической воды.

Основные породы. Изотопный состав кислорода изверженных пород основного состава впервые был определен в офиолитах Восточной Лигурии, а также массивов Пиндос и Троодос [Spooner et al., 1974]. Среди базальтовых лав этих комплексов не было обнаружено ни одного образца, изотопный состав которого отвечал бы "нормально-магматическому" интервалу; все они заметно обогащены тяжелым изотопом до значений  $\delta^{18}O = 9,2-13,2$ , которые характерны для океанических базальтов, испытавших интенсивное низкотемпературное воздействие морской воды. В той же работе приводились отдельные значения  $\delta^{18}O$  по метадолеритам из комплекса параллельных даек, метаморфизованных в зеленосланцевой и амфиболовой фациях, т.е. при температурах  $350^{\circ}$ С и более. Эти породы обнаружили более легкий по сравнению со свежими базальтами изотопный состав ( $\delta^{18}O = 5,3-13,3$ ), который также указывал на океаническую воду как на основную причину соответствующих преобразований.

На основе этих данных была разработана модель для количественной оценки соотношения объемов воды и породы при гидротермальном изменении толщи подушечных лав офиолитового разреза Восточной Лигурии [Spooner et al., 1977а]. Расчеты позволили Спунеру и его соавторам сделать вывод, что преобразование базальтов происходило при значительном избытке флюида, т.е. в условиях мощной конвективной гидротермальной системы, а не в результате простого диффузного проникновения океанической воды.

Изотопные исследования, охватившие практически все типы пород, были проведены по офиолитам запада США [Magaritz, Taylor, 1976]. Изотопный состав кислорода в метабазальтах, метагаббро и метадолеритах оказался заметно утяжеленным. По изотопному составу водорода ( $\delta D = -45 \div -80$ ) эти породы также хорошо сопоставляются с породами океанического дна, преобразованными в цеолитовой фации (при температурах  $< 250^{\circ}$ C).

На основании изотопных данных по офиолитовому массиву Троодос, где с комплексом изверженных пород основного состава связаны месторождения медно-сульфидных руд, было показано, что верхняя часть (3–5 км) разреза, включающая подушечные лавы, дайковый комплекс, трондьемиты и верхние горизонты габбро, несет следы взаимодействия с океанической водой [Heaton, Sheppard, 1977]. Подушечные лавы и верхняя часть дайкового комплекса характеризуются повышенными значениями  $\delta^{18}O(7,7-16,6)$ , свидетельствующими о том, что они были преобразованы в цеолитовой фации (0–250°С) при относительном избытке воды (вода/порода > 1). Нижняя часть дайкового комплекса, трондьемиты и габбро обнаруживают несколько пониженные и нормальные значения  $\delta^{18}O(4,4-6,5)$ ; очевидно, эти породы претерпели более высокотемпературное воздействие океанической воды (250–450°С). Отношение воды к породе при этом было значительно ниже:  $\leq 0,1$ , так как изменения часто проявляются только в повышенных значениях  $\delta D$  ( $-17 \div -57 - в$  хлорите и амфиболе,  $-9 \div 7 - в$  эпидоте).

Наиболее низкие значения  $\delta^{18}O(1,4-4,1)$ , свидетельствующие о высоких отношениях воды к породе (>1-5) и высоких температурах (>300°С), были обнаружены в рудных штокверках. Изотопный состав водорода в этих породах ( $\delta D = -33 \div -40$ ), а также серы в пирите ( $\delta^{34}S = 4,1-7,3$ ) указывают на их океаническое происхождение.

Судя по этим данным, штокверки связаны с локальной зоной разгрузки океанической воды, нагретой и обогащенной рудными компонентами в результате длительного взаимодействия с горячими магматическими породами в зоне спрединга.

Разрез океанической коры массива Семайл (Оман), сформированной в срединном хребте океана Тетис 90—95 млн. лет назад [Gregory, Taylor, 1981], обнаруживает вариации значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}$ О, почти идентичные с рассмотренными выше для Троодоса. Исключение составляет габбро, преобразованное в массиве Семайл значительно сильнее. Изменения, проявляющиеся в пониженных значениях  $\delta^{18}$ О (до 3,7) и инверсированных по  $\delta^{18}$ О соотношениях между плагиоклазами и пироксенами, прослеживаются здесь до глубины 2,5 км от контакта габбро с диабазами. Общая глубина проникновения океанической воды в зоне спрединга, очевидно, превышала 5 км.

На примере офиолитов массива Семайл были развиты представления [Muehlenbachs, Clayton, 1976] о решающей роли взаимодействия изверженных пород с океанической водой для формирования изотопного состава кислорода последней. Суммарный эффект низко- и высокотемпературного обмена оценивается величиной фракционирования  $\Delta^{18}O_{nopoda-Boda} = 6,1 \pm 0,3$ , близкой к той, которая имела место в меловом периоде. Путем несложных расчетов авторы показывают, что даже при сравнительно невысокой скорости спрединга,  $\sim 3 \text{ км}^2/\text{год}$ , за период, не превышающий 400 млн. лет, должно установиться глобальное равновесие между поступающим из мантии веществом и океанической водой.

От того, в какой мере изотопный состав Мирового океана оставался неизменным в продолжение геологического прошлого, зависит корректность сопоставления изотопного состава офиолитов и пород, слагающих дно современных океанов. Палеотемпературные исследования [Боуэн, 1967; Douglas, Savin, 1975] показывают, что по крайней мере с триаса колебания  $\delta^{18}$  О Мирового океана были очень незначительными (не превышали  $1-1,5^{0}/_{00}$ ). Они могут быть сопоставлены с изменением обмена полярных льдов, т.е. с перераспределением изотопов в пределах гидросферы. По изотопному составу кислорода и водорода диагенетических кремней различного возраста получены данные, свидетельствующие о неизменности  $\delta D$  и  $\delta^{18}$  О Мирового океана на протяжении последних 3,5 млрд. лет [Knauth, Epstein, 1976].

Условия, благоприятные для глубокого проникновения поверхностных вод, складываются не только в зонах спрединга океанического дна, но и континентальных рифтов, где так же, как и в срединно-океанических хребтах, имеют место интенсивные магматические процессы, обеспечивающие источник энергии и разломообразование, резко повышающее проницаемость пород. Гидротермальные преобразования пород, сформированных в зонах субаэрального спрединга, сопровождаются, однако, значительно более сильными изотопными эффектами, так как связаны с воздействием изотопно-легкой воды метеорного происхождения.

Как уже говорилось, на объектах, приуроченных к Северо-Атлантическому рифту — массивах Скай и Мулл, Исландии и Восточной Гренландии — обнаружены магматические породы с наиболее низкими из известных значениями  $\delta^{18}$  D. Еще одним примером

может служить комплекс Джебел-ат-Тирф (Саудовская Аравия), формирование которого произошло на ранней стадии раскрытия рифта Красного моря — около 22 млн. лет назад [Taylor, Colemann, 1977]. Как показали изотопные исследования, высокотемпературными гидротермальными процессами здесь полностью преобразован разрез габбро (мощностью 1800 м) и перекрывающий его комплекс параллельных даек, причем минимальные значения δ<sup>18</sup>O (до -2,7) приурочены к кровле габбро и основанию дайкового комплекса.

В геологической литературе неоднократно обсуждался генезис океанических плагиогранитов (тоналитов или трондьемитов) и гранофиров, занимающих аналогичное структурное положение в центрах континентального спрединга. Обычно они приурочены к границе между кровлей габбро и основанием дайкового комплекса, т.е. к той части разреза, где, как было показано выше, гидротермальные изменения проявляются наиболее сильно. Сопоставление имеющихся данных по изотопному и элементному составу плагиогранитов и гранофиров позволило связать их образование с ассимиляцией или переплавлением гидротермально-измененных пород, слагающих кровлю магматической камеры [Taylor, 1977]. Этим можно объяснить более высокое по сравнению с плагиогранитами содержание в гранофирах К и Rb – элементов, содержащихся в морской воде в незначительных количествах. С другой стороны, нельзя не отметить, что плагиограниты отличаются от базальтов (т.е. от исходных пород) прежде всего более высоким содержанием SiO<sub>2</sub>, тогда как хорошо известно, что взаимодействие океанической воды с базальтами сопровождается выносом SiO<sub>2</sub>. Очевидно, этот вопрос требует дальнейшего изучения.

#### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА В ПОРОДАХ ВОЙКАРО-СЫНБИНСКОГО МАССИВА

Поскольку наиболее ценную информацию изотопы кислорода и водорода дают о природе преобразующих процессов, наибольшее внимание в настоящей работе было уделено метаморфическим породам (табл. 21, рис. 23, 24). Хотя эти определения могут дать лишь фрагментарные сведения об этом сложном и общирном массиве, тем не менее они достаточно представительно характеризуют наиболее распространенные здесь типы пород.

Породы основного состава.  $\delta^{18}$ О габбро и габбро-норитов меняются от 5,5 до 5,85 для вала и от 6,0 до 6,4 для плагиоклаза. Эти значения в полной мере отвечают представлению о глубинно-магматическом мантийном источнике этих пород. Актинолитанортитовое габбро, образование которого связано с каким-то, несомненно, наложенным процессом, обнаружило заметно более высокие значения  $\delta^{18}$ О : 6,8 по валу и 7,23 по плагиоклазу. Очевидно, оно не может быть сопоставлено с петрографически близкими породами океанического дна, испытавшими гидротермальное воздействие морской воды при температуре 300-400°С ни по валовым значения  $\delta^{18}$ О (пониженным относительно "нормально-магматических" в океанических и пониженным в нашем образце), ни по характеру фракционирования между плагиоклазом и валом (инверсированным в океанических и нормальным в нашем образце). Последнее обстоятельство позволяет также отрицать низкотемпературное выветривание в качестве возможной причины обогащения тяжелым изотопом образца актинолитового габбро.

Приведенные значения  $\delta^{18}$ О могут отражать обмен с океанической водой при температурах < 200°С (т.е. в зеленосланцевой фации). С другой стороны, не исключено, что актинолитизация в данном случае связана с перекристаллизацией в присутствии флюидов с относительно высокими  $\delta^{18}$ О, отражающими высокотемпературное уравновешивание с осадочным веществом. Наконец, можно предположить, что актинолитизация произошла за счет магматических флюидов. Значение  $\delta D = -72$  допускает такую возможность, хотя не может служить доказательством этого. Отметим, что аналогичные породы массивов Троодос и Семайл отличаются более высокими  $\delta D$  (от -35 до -65).

Из шести проб диабазов и аподнабазовых амфиболитов в двух (проба 614:  $\delta^{18}$ O =

№ образца	Местоположение*	Порода	δ <sup>18</sup> 0**	δD	н, о
1	2	3	4	5	6
770	р. Малая Харама- талоу	Тоналит (В)	7,0	_	0,7
771	Тоже	**	6.8	_	_
613	**	33	$6.5 \pm 0.1$	_	_
613	**	Тоналит (Пл)	$7.0 \pm 0.2$		_
694	97	Тоналит (В)	6.3	-	_
694.	"		5.6	_	_
6946	**	B TOHERRITE (B)	54	-	_
697	**	Hushan (B)	62	_	_
693	••	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	65	-58	1.5
691	**	Гранатовый амфиболит (В)	6,0	-	_
615	р. Малая Лагор- та	Тоналит (В)	7,45 ± 0,15	-	0,7
615	То же	Тоналит (Пл)	7,8	_	_
617	**	Аподнабазовый амфибо- лит (В)	5,75	-69	1,3
708	"	Тоже	5,6	83	1,1
ПУ-36	**	Амфиболит (В)	5,25 ± 0,25	_	_
724	**	Вторично серпентинизи- рованный дунит (С)	1,3	-186	_
724a	**	Измененный серпентин из корки выветривания	1,7	-180	-
725	97	Серпентинит из краевой зоны дунитового тела (724) (В)	5,4	-164	12,0
642	Правый приток р. Малой Лагор-	Гарцбургит (П.С.)	4,4	-174	-
643		••	30	_	_
649	,, ,,	$\Gamma_{0}\delta\delta_{0}$ (II ( )	63+02	_	_
632	Верховья р. Ла- горта-Ю	Гарцбургит (П.С.)	5,2	-190 ± 5	5,7
632	Тоже	Гарибургит (О)	4.7	_	
697	»	Оливин-антигоритовая	4.6	-78	-
		порода (А)			
700	**	Линза серпентинита в габбро (В)	4,5	$-123 \pm 3$	11,6
706	**	Талък на контакте диаба- за и серпентина (В)	3,4	48	3,1
704	**	Серпентинит (В)	5,3	-74 ± 2,5	_
614	р. Лагорта-Ю	Диабаз (В)	$4.8 \pm 0.2$	-37 ± 5	1,3
705	Тоже	***	5,4	-73 ± 5	2,2
623	Левый приток р. Лагорта-Ю	Габбро-норит (В)	5,5	-	_
623	То же	Габбро-норит (Пл)	6,3	-	_
624	**	Габбро-норит (В)	5,85 ± 0.05	_	_
655	Верховья р. Ле- вой Пайеры	Дунит (П.С.)	5,3	-186	2,9
655	То же	Дунит (О)	4,6	-	-
655	27	Дунит (M)	3,3	-	
656	<b>&gt;</b> 7	Габбро (В)	5,6 ± 0,2	_	_

# Таблица 21 Изотопный состав кислорода и водорода (%, SMOW) и содержание воды (%) в породах Войкаро-Сыныннского массива

656 7. Зак. 187 Габбро (В)

Таблица 21 (окончание)

\_

		- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
1	2	3	4	5	6
656	Верховья р. Ле- вой Пайеры	Габбро (Пл)	6,0	-	_
657	То же	Пироксенит	5,45 ± 0,15	-	-
780	р. Правая Пайера	Оливин-антигоритовая	6,7	71	-
	• •	порода (А)			
675	Верховья р. Пра- вая Пайера	Тоже	4,7	-38	-
676	То же	Гарцбургит (П.С.)	-	-183	
627	р. Труб <b>а-Ю</b>	Габбро (В)	6,4	-	-
638	р. Кыр-Шор	Амфаболит (В)	5,8	-75	1,6
645	То же	Гарцбургит (П.С.)	_	-174 ± 1	5,0
646	Верховья р. Кыр- Шор	Дунит (П.С.)	5,0	-176	-
635	То же	Плагиоклазит (В)	5,8	-	-
648	Левый приток р. Кыр-Шор	Фельзит (В)	6,6	-	-
661	Верховья р. Хой- лы	Энстатитит (В)	5,2	-	-
663	То же	Гарцбургит (П.С.)	$-1.65 \pm 0.15$	_	_
664	**	Дунит (П.С.)	$-1.1 \pm 0.15$	-198 ± 1	5,8
666	**	Лерцолит (П.С.)	$-0.7 \pm 0.1$	-199	_
667	р. Хойла	Оливин-антигоритовая порода (А)	6,8	-40	-
668	То же	Ахтинолитовое габбро (В)	6,8	-72	1,5
668	**	Актинолитовое габбро (Пп)	7,25 ± 0,15	-	_
669	**	Цонзитовый амфиболит (В)	5,1	-	-
670	*7	Амфиболитизированный гарцбургит (В)	7,5	-	-
761	Правый приток р. Средний Кеч- Пель	Глаукофановый сланец (В)	6,8	-	-
762	То же	Глаукофановый сланец с гранатом (В)	8,0	-	-
759	**	Хлоритовый сланец (В)	13,6	_	-
755	р. Средний Кеч- Пель	Серпентинит	6,5	-	-
756	То же	Серпентинит (В)	3,6	-173	9,8
747	**	Хлоритовый сланец (В)	$12,3 \pm 0,0$	-86	3,2
748	**	То же	10,0	-	_
749	55	Глаукофановый сланец (В)	5,3 ± 0,1	-68	2
751	**	Контакт амфиболита и глаукофанового сланца (В)	4,25 ± 0,25	-63	2,1
75 <b>4</b> a	**	Глаукофановый сланец (В)	6,1	-	-
7546	"	То же	7,5	-	-

 \* Смотри также рис. 2.
\*\* Ошибка (отклонение от среднего арифметического) указана для образцов, анализировавшихся два раза и более.

Примечание. В – вал, А – антигорит, П.С. – петельчатый серпентин; Пл – плагиоклаз, О – оливин, М – магнетит.

Рис. 23. Изотопный состав кислорода в различных типах пород Войкаро-Сыньинского массива

1 - вал; 2 - плациоклаз; вертикальные линии ограничивают "нормально-магматический"интервал 5 < <math>180 < 7

Рис. 24. Сопоставление б<sup>14</sup>О и бD в основных и ультраосновных породах Войкаро-Сыньинского массива

 1 – днабаз; 2 – аподнабазовый амфиболит;
3 – амфиболит; 4 – глаукофановый сланец;
5 – актинолит-внортитовое габбро; 6 – хлоритовый сланец; 7 – тальк; 8 – антигорит; 9 – петельчатый серпентин; 10 – серпентин

Контурами обозначены: І – свежие океанические базальты; II – магматическая вода; III – базальты океанического дна и офиолитов; IV – океанические амфиболы; V – амфиболы офиолитов; VI – океанические серпентины (I–VI по данным [Sheppard, Epstein, 1970; Craig, Lupton, 1976; Muehlenbachs, Clayton, 1972; Wenner, Taylor, 1973; Magaritz, Taylor, 1976; Heaton, Sheppard, 1977; Javoy, Fouillac, 1979; Muehlenbachs, 1979; Gregory, Taylor, 1981; Stakes, O'Neil, 1982])





= 4,8,  $\delta D$  = -37, проба 693:  $\delta^{18} O$  = 6,5,  $\delta D$  = -58) могут быть отмечены смещенные относительно "нормально-магматического" интервала значения  $\delta D$  и  $\delta^{18} O$ , свидетельствующие о воздействии океанической воды. В одной из проб (614) как  $\delta D$ , так и  $\delta^{18} O$  указывают на достаточно высокую температуру процесса (>300-350°C), в другой (693) – изотопные эффекты проявлены значительно слабее; некоторое обогащение <sup>18</sup> O и D позволяет сделать вывод о более низких температурах гидротерм, не превышающих 200-250°C. Обе пробы отобраны на крайнем востоке Войкаро-Сыньинского массива, где обнажается, очевидно, самая верхняя часть офиолитового разреза. В остальных пробах значения  $\delta D$  и  $\delta^{18} O$  соответственно составляют: от -69 до -83 и от 5,6 до 6,2, что не выходит за пределы "нормально-магматического" интервала.

Не противоречит представлению о глубинном источнике  $\delta^{18}O = 6,6$  фельзита, внедрение которого связано, очевидно, с относительно поздним (орогенным) этапом развития района.

Амфиболиты (плагиоклаз-роговообманковые бластомилониты) из зон, разделяющих отдельные блоки офиолитового разреза, а также из ксенолитов в тоналитах, характеризуются значениями  $\delta^{18}$  O = 5,25-6,0 и  $\delta$  D = -75. Они позволяют думать, что амфиболитизация изверженных пород в данном случае не сопровождалась привносом заметных количеств корового вещества. С другой стороны, в апогарцбургитовом амфиболите (обр. 670) из западной части массива, связанного по геологическим данным с достаточно поздним процессом, определено более высокое  $\delta^{18}$  O = 7,5, свидетельствующее об участии осадочного вещества.

Амфиболиты в виде отдельных блоков встречаются также среди глаукофановых сланцев западной метаморфической зоны. Один из таких амфиболитов обнаруживает водорода (δD = -63) и облегчение изотоп-**Утяже**ление изотопного состава ного состава кислорода ( $\delta^{18}O = 4.25$ ). Поскольку глаукофан-сланцевый метаморфизм не мог привести к таким изотопным эффектам, можно предположить, что соответствующие породы были предварительно обменены с океанической водой при температурах, превышающих 300-350°C. Общий разброс  $\delta^{18}$ О в глаукофановых сланцах и связанных с ними амфиболитах составил от 4,25 до 8,0. Такие значения представляют собой явную аномалию для пород этого типа. Образовавшиеся, как полагают, в зоне Беньофа глаукофансодержащие породы офиолитовых разрезов запада США, Новой Каледонии и некоторых других районов [Taylor, Coleman, 1967] характеризуются значениями  $\delta^{18}O =$ = 10-15, типичными как для вулканогенно-осадочных толш, так и для "чистых" базальтов, претерпевших океаническое выветривание. В отличие от них испытавшие глаукофан-сланцевый метаморфизм породы Войкаро-Сыньинского массива, очевидно, были представлены слабо измененными и, вероятно, преобразованными при более высоких температурах кристаллическими породами (габбро или диабазами). Отсутствие заметных количеств осадочного вещества в глаукофансодержащих породах Войкаро-Сыньинского массива, по-видимому, может служить подтверждением их формирования в иной тектонической обстановке.

Это обстоятельство подчеркивается резким контрастом изотопного состава кислорода глаукофановых сланцев и ограничивающих их с запада хлоритсодержащих сланцев. Последние по изотопным характеристикам ( $\delta D = -86$ ,  $\delta^{18}O = 10-13$ ,6) представляют собой обычные метаосадочные или вулканогенно-осадочные породы.

Тоналиты. Значения  $\delta^{18}$ О в тоналитах изменяются также в узких пределах: 6,3–7,45 (вал) и 7,0–7,8 (плагиоклаз). В обр. 615  $\delta^{18}$ О несколько превышает нормально-магматический интервал. Это дает основание утверждать, что тоналиты содержат некоторое количество осадочного вещества. Убедительным подтверждением этого вывода служит корреляция  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr и  $\delta^{18}$ O (см. рис. 20) при отсутствии Rb-Sr изохроны по валовым пробам тоналитов. Следует отметить, что обогащение земной коры  ${}^{87}$ Sr и  ${}^{18}$ O по сравнению с мантией обусловлено совершенно разными процессами и не может быть результатом совпадения. Установленная контаминация была, однако, значительно слабее обнаруженной в большинстве гранитных интрузий.

Определения изотопного состава водорода в тоналитах не проводились. Можно 100

отметить, однако, что концентрация воды в валовых пробах тоналитов (0,7%) значительно ниже, чем в диабазах той же зоны (1,3-2,2%). Это позволяет предположить, что тоналиты образовались позже диабазов.

Сопоставляя породы основного состава и тоналиты Войкаро-Сыньинского массива с аналогичными породами массивов Семайл, Троодос и Сан-Луис-Обиспо, нельзя не обратить внимание на то, что изотопные эффекты, связанные с воздействием океанической воды, проявлены в них явно не в одинаковой степени. Как отмечалось выше, в офиолитах Средиземноморья и запада США, по существу, не удается обнаружить неизмененных пород основного состава. В пределах Войкаро-Сыньинского массива масштабы гидротермальных преобразований значительно меньше. Отсутствие следов воздействия океанической воды в габброидах можно объяснить глубокой эродированностью этого района. Однако такое объяснение представляется недостаточным для диабазов, которые должны были формироваться на сравнительно небольших глубинах. Не случайно в офиолитах Средиземноморья они преобразованы океаническими гидротермами в наибольшей степени. Интенсивность гидротермальных процессов в зоне спрединга может зависеть от активности (т.е. скорости) последнего [Gregory, Taylor, 1981]. Если это предположение верно и диабазы Войкаро-Сыньинского массива действительно представляют собой комплекс параллельных даек, то напрашивается вывод о том, что формирование офиолитов Войкаро-Сыньинского массива не сопровождалось столь же быстрым растяжением земной коры, как при формировании офиолитов Средиземноморья.

Тем не менее некоторые образцы диабазов обнаруживают в изотопном составе как кислорода, так и водорода характерные для офиолитов следы высокотемпературного воздействия океанической воды. Отметим также, что гидротермально-преобразованные основные породы обнаружены в крайних западных и крайних восточных разрезах Войкаро-Сыньинского массива.

Ультраосновные породы. В отличие от рассмотренных выше базитов гипербазиты Войкаро-Сыньинского массива в основной своей массе испытали серпентинизацию. Вопрос об источнике и причинах этих изменений в самой нижней структурной единице офиолитового разреза может быть решен, если считать серпентинизацию автометаморфизмом, т.е. результатом воздействий воды, заключенной в ультраосновной магме [Лодочников, 1936]. Однако по ряду петрологических и геологических соображений эта точка зрения мало кем разделяется.

Выделить из гипербазитов безводные силикаты, пронизанные сетчатой серпентинизацией, трудно. Судя по отдельным измерениям (обр. 655, 632) изотопного состава кислорода в тяжелой шлиховой фракции, которая представляет собой смесь оливина и хромита ( $\delta^{18}O = 4,6 \div 4,7$ ), и двум образцам пироксенов (обр. 657, 661;  $\delta^{18}O = 5,45$ ; 5,2), для исходных пород были характерны нормально-магматические значения. Среди серпентинитов Войкаро-Сынынского массива выделяется несколько естественных типов: 1) петельчатые (без магнетита), 2) антигоритовые и 3) хризотиловые с магнетитом. Примерно те же типы выделяются в большинстве других гипербазитовых массивов [Штейнберг, Чащухин, 1977].

Основная цель изотопных исследований состояла в выяснении источника серпентинизирующих флюидов. Можно утверждать, что это ключевой вопрос, касающийся природы серпентинизации и тесно связанный с проблемами формирования офиолитовой ассоциации. Наибольший интерес в этом отношении представляет петельчатая серпентинизация, которая признается большинством петрографов наиболее ранней.

Как уже отмечалось, представление об изотопном составе воды, ответственной за образование минерала данного изотопного состава, можно получить, лишь зная температуру данного процесса и соотношение воды и породы. Для получения изотопных температур необходимо иметь как минимум пару сосуществующих минералов. Поскольку петельчатая серпентинизация не сопровождается выпадением магнетита, температура этого процесса в настоящее время не может быть установлена изотопными методами.

Среди части петрологов существует мнение, что петельчатая серпентинизация протекала при 300-400°С [Штейнберг, Чащухин, 1977], т.е. при температурах фазового равновесия в системе оливин-серпентин. Однако это было бы верно лишь в том случае. если бы серпентинизация представляла собой автометаморфический процесс. Не вызывает сомнения, что при взаимодействии воды с гипербазитом происходит очень быстрая серпентинизация последнего и при значительно более низких температурах: < 200°С. Наконец, изотопные температуры образования лизардита и хризотила обычно не превышают 100-150°С [Wenner, Taylor, 1971]. Как видно, возможный температурный интервал петельчатой серпентинизации очень широк. Определение пропорций вода/порода иллюстрируется уравнением материального баланса для закрытой системы [Wenner, Taylor, 1973]:  $(\delta_{c.н.} - \delta_{c.\kappa.})/(\delta_{B.\kappa.} - \delta_{B.H.}) = B/\Pi$ , где  $\delta_{c.н.} -$  начальное  $\delta^{18}O_{cuликата} \cong 5$ ;  $\delta_{c.\kappa.} -$ измеренное  $\delta^{18}O_{cuликата}$ ;  $\delta_{B.\kappa.} -$ конечное  $\delta^{18}O_{BODM} = \delta^{18}O_{ceрпентина} - \Delta^{18}O_{cepпентин-Boda}$ ;  $\delta_{B.H.} -$ начальное  $\delta^{18}O_{BodM}$ ; Ви П – соответ, ственно количество атомов воды и породы, принимавших участие в реакции. Если нижний предел  $B/\Pi = 0.285$  определяется стехиометрическим содержанием воды в сердентине. то верхний практически не ограничен. Образование океанических серпентинитов происходило при избытке воды (В/П ~ ∞) [Wenner, Taylor, 1973]. В противном случае вычисления приводят к отрицательным значениям  $\delta^{18}$ О воды, ответственной за серпентинизацию, которые нереальны в морских условиях. Для континентальных гидротермальных систем, напротив, характерны В/П, близкие к единице [Тэйлор, 1977]. Простым подтверждением этого может служить рассмотренный выше "кислородный сдвиг", характерный для термальных вод. Очевидно, материальный баланс имеет значение главным образом для изотопного состава кислорода, так как концентрация водорода в свежем гипербазите пренебрежительно мала.

Хотя рассмотренные обстоятельства существенно затрудняют интерпретацию изотопных данных, достаточно определенно можно утверждать следующее: 1) значения  $\delta^{18}$  О и  $\delta$ D серпентина, за образование которого ответственна магматическая вода, не должны выходить за пределы  $\delta^{18}$  О = 5-8 и  $\delta$ D = -60 ÷ -85; 2) серпентин океанического генезиса должен иметь  $\delta^{18}$  О > 0 и  $\delta$ D от -20 до -80; 3) серпентин, образовавшийся в процессе регионального метаморфизма, должен характеризоваться:  $\delta$ D от -20 до -80 и  $\delta^{18}$  О - от 5 до 15.

Изотопный состав петельчатых серпентинов Войкаро-Сыньинского массива изменяется в пределах:  $\delta^{18}$  О от -1,6 до 5,4 и  $\delta$  D от -175 до -199. Изотопный состав как водорода, так и кислорода позволяет утверждать, что магматическая вода в этом процессе заметного участия не принимала ("чувствительность" изотопного состава к примеси магматической воды составляет в данном случае < 10%). Изотопный состав водорода однозначно указывает на высокоширотные метеорные воды как на преобладающий, возможно, исключительный источник серпентинизирующих флюидов. Изотопный состав кислорода большей части петельчатых серпентинов ( $\delta^{18}$  O = 1,3-5,4) попадает в "область неопределенности", которая допускает участие как метеорной, так и океанической воды. Однако в трех образцах с отрицательными значениями  $\delta^{18}$  O (-1,6 ÷ -0,8) преобладание воды метеорного генезиса не вызывает сомнений.

Поскольку изотопный состав кислорода значительно устойчивей к вторичному обмену, чем изотопный состав водорода, данные по <sup>18</sup>О особенно важны, и мы сочли необходимым проиллюстрировать их отдельным графиком (рис. 25).

Ранее в алыпинотипных гипербазитах не находили серпентинов со столь легким изотопным составом кислорода, вероятно, потому, что все изученные до настоящего времени офиолитовые комплексы располагаются значительно южнее Войкаро-Сыньинского массива.

Изотопный состав современных поверхностных вод Полярного Урала характеризуется значениями  $\delta D \simeq -125$  и  $\delta^{18}O = -16 \div -17$  ( $\delta D$  воды из водопровода станции Полярноуральская составляет -124, воды р. Елец равно -125,5). Если

Рис. 25.  $\delta^{16}$ 0 в воде, ответственной за серпентинизацию, для различных температур и отношений воды к породе;

 $\delta^{18}$  Осерп =-1,5 и 4 – крайние точки интервала, полученного по петельчатому серпентину

Рис. 26. Зависимость изотопного состава водорода в серпентинах Урала (данные Б.Г. Покровского) и Западной Европы [Wenner, Taylor, 1973; Magaritz, Taylor, 1976] от географической широты



1 — петельчатый серпентин; 2 — серпентин; 3 — хризотил-асбест; 4 — антигорит; 5 — тальк



сопоставить с этими величинами изотопный состав петельчатых серпентинов Войкаро-Сыньинского массива, то соответствующие величины фракционирования составят:  $\Delta^{18}O_{серпентин-вода} = 15-20$  и  $\Delta D_{серпентин-вода} = 50-75$ . Столь сильное фракционирование должно отвечать температурам, не превышающим 20-25°С. При этом следует иметь в виду, что на протяжении большей части геологической истории климат района, по-видимому, был более теплым, чем сейчас, и соответственно изотопный состав поверхностных вод был более тяжелым. Таким образом, приведенные температуры можно рассматривать как верхний предел. Хотя фракционирование  $\delta D$  и  $\delta^{18}$  0 в системе серпентин-вода для низких температур установлено с довольно грубым приближением, полученные данные позволяют рассматривать петельчатую серпентинизацию как современный низкотемпературный процесс, близкий обычному выветриванию. К выводу о низкотемпературной природе серпентинизации приводят также гидрохимические исследования [Barnes, O'Neil, 1969; Barnes et al., 1978].

В последнее время по некоторым гипербазитовым массивам Средиземноморья получены палеомагнитные данные, которые позволяют заключить, что возраст петельчатой серпентинизации не превышает 600 тыс. лет [Sheppard, 1977]. Таким образом, каким бы неожиданным этот вывод ни казался большинству петрологов, он может быть подтвержден рядом независимых методов.

Наблюдающийся разброс  $\delta^{18}$ O в петельчатых серпентинах Войкаро-Сыньинского массива можно объяснить различной величиной "кислородного сдвига", который был тем больше, чем ниже было отношение воды к породе.

Очевидно, не все рассмотренные образцы представляют собой чистые препараты α-хризотила. Об этом свидетельствует примесь небольшого количества магнетита, обнаруженная в некоторых образцах с относительно высоким значением  $\delta^{18}$ O. Анализ магнетита из обр. 655 дал величину  $\delta^{18}$  O = 3,3. В этом образце серпентин ( $\delta^{18}$  O = 5,3) и магнетит не находятся в изотопном равновесии, так как столь малое фракционирование ( $\Delta^{18}O_{centremtum} - Market t = 2,0$ ) соответствовало бы совершенно нереальным температурам серпентинизации (>600°С). Отсутствие равновесия может быть связано либо с тем, что магнетит образовался раньше серпентина (при высоких температурах), либо с тем, что в данном образце смешаны два типа серпентина, один из которых сопровождается выпадением магнетита. Последний, если исходить из равновесия с магнетитом, должен характеризоваться значениями  $\delta^{18}$  O = 10–12, тогда как собственно петельчатый серпентин был заметно легче. С этой точки зрения нельзя исключить, что обогашение <sup>18</sup>О "петельчатых" серпентинов обусловлено примесью серпентина иного генезиса. Соответственно изотопно легкие образцы ( $\delta^{18}$  O < 0) (ни в одном из них магнетит не обнаружен) характеризуют беспримесную петельчатую серпентинизацию. Отметим также, что эти же образцы отличаются наиболее низкими значениями δD (см. рис. 24), хотя говорить о строгой корреляции  $\delta^{18}$ О и  $\delta$ D нет оснований.

Для уточнения широтных вариаций δ<sup>18</sup>О и δD были проанализированы серпентины ряда массивов Среднего и Южного Урала (табл. 22). На рис. 26 результаты определения изотопного состава водорода всех образцов сопоставлены с географической широтой данного массива, приведены также соответствующие данные для серпентинов Троодоса [Magaritz, Taylor, 1974; Sheppard, 1977] и Вуриноса [Wenner, Taylor, 1973]. Климатическая зависимость, обнаруженная ранее для серпентинов Северной Америки [Wenner, Taylor, 1974], столь же отчетливо выдерживается для серпентинов Урала и Западной Европы, причем для петельчатых серпентинов лучше, чем для других.

Не только изотопные данные заставляют отвергнуть океаническую воду в качестве причины ранней (безмагнетитовой) серпентинизации офиолитов. Хорошо известно, что океаническая вода, содержащая в заметных количествах растворенный кислород и сульфат-ион, обладает отчетливо выраженными окислительными свойствами. Это весьма наглядно проявляется в повышенных концентрациях  $Fe_2O_3$ , характерных для гидротермально-измененных (и выветрелых) океанических базальтов. Как показывают экспериментальные исследования [Seyfried, Dibble, 1980], серпентинизация в результате взаимодействия гипербазитов с океанической водой, содержащей сульфат-ион, сопровождается образованием ряда сопутствующих минералов, и прежде всего магнетита. В основе этого процесса лежат следующие химические реакции:

$$SO_4 + 12Fe^{2+} + 12H_2O = 4Fe_3O_4 + 22H^+ + H_2S_{pact};$$
  
Оливин Ферросилит Серпентин  
 $32H_2O + SO_4^{2-} + 28 (Mg, Fe)_2SO_4 + 4FeSiO_3 + 2H^+ = 16Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + Marнетит + Fe_3O_4 + H_2S_{pact}.$ 

Таким образом, геохимические особенности морской воды находятся в противоречии с наиболее характерным, определяющим признаком петельчатой серпентинизации.

Полностью серпентинизированные породы Войкаро-Сыньинского массива, встречающиеся в виде разнообразных жил, характеризуются  $\delta^{18}$ О и  $\delta$ D, практически идентичными с большей частью  $\delta^{18}$ O и  $\delta$ D петельчатых серпентинов (тяжелых). Можно думать,

N <sup>®</sup> образца	Массив	Порода	δ <sup>18</sup> Ο	δD
3544	Pati-U3	 Дунит (П.С.)	1,2	-202,5
4	Нижне-Тагильский	**	2,4	-
8	"	**	2,6	-173,0
9	**	**	3,6	-175,0
12	17	"	2,2	-
15	13	>>	1,9	-156,0
17	**	,,	2,1	_
18	"	**	4.4	-175,0
19	**	**	4.7	-122.5
20	**	**	3.8	-
873	**	<b>&gt;&gt;</b>	2.8	-168.0
1206	**	Autumont		-78.0
716	**		_	-168.5
715	Баженовский	"	4.7	-150.0
2231	Darchodornin "	**	1.1	-158.5
2200	**	Хонаотип-жила (В)	4.4	-127.0
2341	>>	New	4.5	-163.0
2301	**	Хонаотип-есбест (В)	6.2	-140.0
2139	**	"»	3.7	-142.0
2231	Поперсиий	Automatic (B)	6.7	-36.0
3084	Usmanu		33	-134 + 2
1559	пурали		-	-170.0
1501	37		_	-173.0
1505		Серпентинит из меланжа (D)	7 8	-152.0
1300			.,0	_142.0
1533	крака	Оливиновый пароксенит (в)	_	-142,0 -169 + 2
1539		Дунит (В) Балабаларт (В)		150.0
1540		Гарцоургит (В)	- • <i>c</i>	-130,0
1543		(В)	0,0	-140,0
1505	Хабарнинский	Родингитизированный диабаз (В)	-	-77,0
1506	>>	Серпентинит на контакте с диаба- зом (В)	-	-72,0
1524	**	Гарибургит	_	-139,0
1525	**		_	-121,0
1523	**	Серпентинит вблизи контакта с габ-	_	-142.0
1332		бро (В)		,0

Таблица 22 Изотопный состав водорода и кислорода (%, SMOW) в серпентинах некоторых массивов Урала

что по геохимическим условиям образования жильные серпентины мало отличаются от петельчатых.

По сравнению с рассмотренными образцами заметное обогащение дейтерием ( $\delta D = -123$ ; -74) обнаруживают серпентиниты, ассоциирующие с диабазами из крайних восточных разрезов. По-видимому, наряду с петельчатым серпентином, они содержат серпентин, образовавшийся в океанических условиях. На то, что гипербазиты этой части разреза испытали воздействие морской воды, указывает также идентичность изотопного состава талька ( $\delta D = -48$ ,  $\delta^{18} O = 3,4$ ), развитого на контакте с диабазом, секущим ультраосновное тело, и соответствующих пород океанического дна. Существование низкотемпературных серпентинов неметеорного (или, правильнее, не чистометеорного) происхождения может служить доказательством устойчивости этих минералов к вторичному изотопному обмену водорода. Нельзя не отметить совершенно законо-

мерную локализацию серпентинов с высоким  $\delta D$  в самых верхах офиолитового разреза, в ассоциации с диабазами, испытавшими высокотемпературное воздействие океанической воды. Аналогичная закономерность наблюдается на Хабарнинском массиве, где серпентин на контакте с диабазами также заметно обогащен дейтерием по сравнению с петельчатыми серпентинами.

Высокотемпературный серпентин-антигорит входит в состав оливин-антигоритовых пород, образование которых связывают с метаморфизмом, которому подвергаются гипербазиты в зонах тектонизации. Изотопный состав кислорода и водорода был проанализирован в образцах из двух таких зон.  $\delta^{18}$  О антигорита выдерживается по простиранию каждой зоны в пределах аналитической ошибки, заметно различаясь между зонами ( $\delta^{18}$  O = 4,6; 4,7 – в более мощной, а 6,7; 6,8 – в менее мощной зоне). В изотопном составе водорода (общий разброс  $\delta$ D от –38 до –78) подобной закономерности не обнаруживается. По изотопному составу водорода антигориты резко отличаются от петельчатого серпентина, что заставляет отказаться от представления об образовании оливин-антигоритовых пород в результате прогрессивного метаморфизма петельчатосерпентинизированных гипербазитов.

По изотопным характеристикам антигориты Войкаро-Сыньинского массива практически не отличаются от изученных ранее аналогичных пород [Wenner, Taylor, 1974], а также антигоритов из массивов Среднего Урала (табл. 22). О генезисе соответствующих флюидов трудно сделать однозначный вывод. С одной стороны, это могли быть океанические воды. Однако сравнительно высокие значения  $\delta^{18}$ О указывают на то, что антигориты Войкаро-Сыньинского массива могли образоваться и за счет флюидов, изотопный состав которых формировался в ходе регионального метаморфизма вмещающих осадочных толщ.

\* \* \*

Данные по изотопному составу кислорода и водорода позволяют заключить, что основные—ультраосновные породы Войкаро-Сыньинского массива испытали несколько этапов преобразований, сопровождавшихся привносом вешества земной коры.

Самый ранний этап оставил следы высокотемпературного воздействия океанической воды в некоторых диабазах и ассоциирующих с ними ультраосновных породах (тальке и серпентините) из крайних восточных разрезов массива. Вероятно, гидротермально-преобразованные в океанических условиях породы основного состава включены также в западную глаукофан-сланцевую зону. Возможно, на этом же этапе при участии океанической воды были сформированы оливин-антигоритовые породы. В отличие от более молодых офиолитов в габбро, части диабазов и амфиболитов Войкаро-Сыньинского массива не обнаруживается каких-либо смещений относительно "нормально-магматических" интервалов  $\delta^{18}$  O и  $\delta$ D.

В своеобразных условиях, характеризующихся незначительным участием осадочного вещества, несомненно, формировались глаукофансодержащие сланцы западной метаморфической зоны, резко отличающиеся изотопным составом кислорода от аналогичных пород других районов мира.

Корреляция изотопного состава кислорода и стронция в валовых пробах тоналитов Войкаро-Сыньинского массива свидетельствует об ассимиляции небольших количеств корового вещества при их образовании, однако следы вторичных гидротермальных преобразований отсутствуют.

Основные породы по изотопному составу резко отличаются от гипербазитов Войкаро-Сыньинского массива, массовая "петельчатая" серпентинизация которых, как свидетельствуют изотопные данные, представляет собой современный низкотемпературный процесс, протекающий за счет поверхностных вод метеорного происхождения.

Нельзя исключить, что, помимо океанической и метеорной воды, в образовании некоторых пород Войкаро-Сыньинского массива, таких как антигориты и актинолитанортитовое габбро, участвовали метаморфические флюиды, проникавшие из вмещаюших метаосадочных толщ.

#### ГЛАВА V

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА В ПОРОДАХ ГЛУБИННОГО (ПРЕДПОЛОЖИТЕЛЬНО МАНТИЙНОГО) ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Наиболее достоверную информацию об изотопном составе глубинного углерода может нести углеродное вещество кимберлитовых трубок и прежде всего алмазы, которые, согласно мнению большинства исследователей, имеют мантийную природу. Дополнительную информацию можно получить при изучении карбонатного вещества цементирующей массы кимберлитов. Большое значение имеет также изучение изотопного состава карбонатитов разного генезиса: интрузивных, т.е. связанных со становлением ультраосновных щелочных массивов, и эффузивных, представленных карбонатитовыми и содовыми образованиями вулканов юго-восточной Африки. Помимо этого, для более полной характеристики глубинного углерода необходимо изучать углеродистые включения в силикатных изверженных горных породах (карбонаты, графит, углеводороды и т.д.) и углеродсодержащие соединения термопроявлений, связанных с деятельностью вулканов.

#### УГЛЕРОДНОЕ ВЕЩЕСТВО КИМБЕРЛИТОВ

#### Алмазы

Существует несколько точек зрения на происхождение алмазов, различных как в отношении механизма образования, так и источника их углерода. Наиболее распространенным является представление о "первичности" углерода алмазов, т.е. о его мантийном источнике. Идею о ювенильности углерода алмазов высказал Ф. Викман, основываясь на первых изотопных исследованиях [Nier, Gulbransen, 1939]. В дальнейшем эту идею он развил на достаточно большом количестве изотопных анализов [Wickman, 1956]. Этой же точки зрения придерживаются и многие советские исследователи [Виноградов и др., 1965, 1967; и др.].

Согласно другим представлениям [Соболев, 1960; Петров, Никитин, 1962], образование алмазов может происходить и за счет углерода карбонатов, почти всегда присутствующих в кимберлитах.

Распространена точка зрения о происхождении алмазов за счет органического вещества биогенного происхождения [Васильев и др., 1961, 1968; Виноградов и др., 1966; Ковальский, Черский, 1972; Сидоренко и др., 1976]. По мнению сторонников этой точки зрения, ювенильный углерод также участвует в алмазообразовании, но играет здесь второстепенную роль [Craig, 1953; Ранкама, 1956]. Такого же мнения придерживается и Г.П. Вдовыкин [1970], полагающий, что источником углерода природных алмазов могут быть различные углеродистые вещества, причем допускается возможность изотопного фракционирования углерода в процессе природного алмазообразования.

Несмотря на существование разных точек зрения на природу источника углерода алмазов, в любом случае можно утверждать, что алмазы кимберлитовых трубок возникли в условиях высоких температур и давлений в пределах верхней мантии или в экстремальных условиях нижних горизонтов земной коры.

На раннем этапе изучения алмазов анализировались в основном лишь чистые разновидности кристаллов. Все полученные данные изотопного состава для них оказались довольно близкими. Значения  $\delta^{13}$ С менялись от -2,8 до -8,8 [Craig, 1953; Голубчина, Рабинович, 1958; Виноградов и др., 1965, 1966; Кропотова, Федоренко, 1970], что позволило сделать заключение об "устойчивости" изотопного состава алмазов. Однако дальнейшие исследования природных алмазов из различных районов мира и различного генезиса, морфологии и окраски [Виноградов и др., 1967; Орлов, 1973; Кравцов и др., 1975; Каминский и др., 1977, 1978; Зезин и др., 1978; Ивановская и др., 1978; Галимов, 1972, 1978; Галимов и др., 19786, 1980; Соболев и др., 1980] установили широкий интервал значений  $\delta^{13}$ С в различных алмазах (рис. 27) видно, что общий разброс




Рис. 28. Распределение б<sup>13</sup>С и б<sup>18</sup>О в зональных карбонатных ксенолитах и вмещающей массе кимберлитовых трубок

1 – центральные части ксенолитов; 2 – периферические зоны ксенолитов; 3 – вмещающая масса

значений изотопного состава углерода перекрывает все известные углеродные группы земной коры. Для алмазов из кимберлитовых трубок характерны значения  $\delta^{13}$  С в пределах от -10 до -3, что согласуется с результатами, полученными на раннем этапе их изучения. Наибольшее количество алмазов попадает в интервал  $\delta^{13}$  С =  $-5 \div -6$ . Обнаруживается связь изотопного состава алмазов с геологическим местонахождением (россыпи или кимберлитовые трубки), а также с физическими свойствами кристаллов (цвет, габитус и т.д.).

Является ли наблюдаемый широкий диапазон значений изотопного состава результатом фракционирования изотопов или он отражает разнообразие форм углерода, вовлекаемых в процесс алмазообразования?

Теоретически было показано [Кропотова и др., 1967; Лаптев и др., 1978; и др.], что для любых возможных систем при температурах магматического расплава термодинамические изотопные эффекты не могут обеспечить фракционирование изотопов в наблюдаемых пределах. Э.М. Галимов приходит к выводу, что наблюдаемые вариации изотопного состава объясняются соответствующими вариациями изотопного состава исходного утлерода. Если это так, то либо углерод мантии весьма неоднороден по изотопному составу, либо алмазы образуются не только на уровне верхней мантии, но и в пределах земной коры. В последнем случае в процесс алмазообразования может вовлекаться коровый углерод, изотопически более легкий или, наоборот, более тяжелый.

По всей видимости, именно этой причиной обусловлено распределение значений изотопного состава углерода алмазов кимберлитовых трубок. Надо полагать, что алмазы с наиболее высокими значениями  $\delta^{13}$ C (+1  $\div$  -2) образовались за счет CO<sub>2</sub> осадочных 108

карбонатов (см. рис. 27). С другой стороны, алмазы с более низкими значениями  $\delta^{13}C = -10 \div -11$  (первый пик гистограммы) возникли за счет глубинного (мантийного?) углерода. Алмазы с наиболее легким изотопным составом (-15 и ниже) образовались, по-видимому, за счет углерода углеводородов (и других восстановленных форм углерода) глубинного (мантийного) или корового происхождения.

## Карбонатное вещество кимберлитов

До недавнего времени карбонатное вещество кимберлитов не привлекало внимания исследователей, однако оно в силу своей мобильности может нести ценную информацию об условиях образования и преобразования кимберлитовых пород. Карбонаты в кимберлитовых породах представлены главным образом ксенолитами осадочных карбонатных пород чехла платформы, игольчатыми и тонкодисперсными выделениями в цементирующей массе кимберлитов.

Наиболее полно изучены карбонатные ксенолиты осадочного чехла [Голубчина. Рабинович, 1958; Петров, Никитин, 1962; Бобров, 1978; Кулешов, Илупин, 1978; Мамчур и др., 1980; Baertschi, 1957; Deines, Gold, 1973; Suwa et al., 1975; Sheppard, Dawson, 1975; Kobelski et al., 1979]. Было показано, что первично-осадочные карбонаты при попадании в кимберлитовое вещество подвергаются воздействию окружающей среды (и последующих вторичных процессов), в результате чего происходит также и изменение их исходного изотопного состава. Наиболее отчетливо это видно на примере зональных ксенолитов, которые были отобраны из различных кимберлитовых трубок Сибири. Кроме того, анализировался изотопный состав карбонатного углерода и кислорода из вмещающей массы. Этот материал представлен мелкими ксенолитами (до 2 мм в поперечнике) осадочных пород и цементирующим карбонатом. В последнем случае карбонатный материал цемента кимберлитов и мелких ксенолитов не отделялся друг от друга, поэтому данные по изотопному составу вмещающей массы отражают средний изотопный состав углерода и кислорода смеси карбоната цемента и ксенолитов. По результатам минералогического исследования отношение количества карбоната цементирующей массы и мелких (меньше 2 мм в поперечнике) ксенолитов не опускается, как правило, ниже 3 : 1.

Результаты изотопного анализа зональных ксенолитов показаны на рис. 28. Значения  $\delta^{13}$ С меняются в широком диапазоне: от -0,3 до -20,4, а  $\delta^{18}$ О - от 15,3 до 27,9. В большинстве зональных ксенолитов периферические зоны обогащены легким изотопом  $^{12}$ С по сравнению с их центральными частями. Изотопный состав кислорода также непостоянен, хотя и не связан с зональностью.

Изменение внешних зон карбонатных ксенолитов свидетельствует о движении по каналу кимберлитовой трубки углеродных соединений с низкими значениями  $\delta^{13}$  С. Такими соединениями могут быть либо продукты разложения органического вещества осадочного чехла платформы, либо углеродные соединения глубинного происхождения. Во всех случаях они характеризуются легким изотопным составом:  $\delta^{13}$  С =  $-30 \div -25$ [Кравцов и др., 1978, 1979; Мамчур и др., 1980]. В трубках с практически полным отсутствием газо- и битумопроявлений изотопный состав углерода карбонатного вещества не опускается, как правило, ниже  $-10 \div -9$ . Это обстоятельство заставляет думать, что в преобразовании осадочных карбонатов, кроме углеводородных соединений, по всей видимости, участвовала CO<sub>2</sub> с более высокими значениями изотопного состава ( $\delta^{13}$  С не ниже -10).

Очевидно, что влияние легкой CO<sub>2</sub> еще в большей степени должно было бы проявиться в изотопном составе карбоната цементирующей массы кимберлитов. Значения изотопного состава углерода и кислорода карбонатного цемента из пород различных кимберлитовых полей Сибири по отдельным полям хорошо согласуются между собой (рис. 29), за исключением Верхне-Моторчунского кимберлитового поля, для которого в целом характерны повышенные значения  $\delta^{13}$  С и  $\delta^{18}$  О.

Диапазон колебаний изотопного состава углерода и кислорода карбонатного цемента кимберлитов достаточно велик:  $\delta^{13}$ C – от –9,5 до 0,  $\delta^{18}$ O – от 7,6 до 22,3. Часть проб



Рис. 29. Распределение б<sup>13</sup>С и б<sup>18</sup>0 в карбонатном цементе некоторых кимберлитовых трубок и даек Сибири

Кимберлитовые поля: 1 – Чомурдахское, 2 – Алакитское, 3 – Верхне-Мунское, 4 – Верхне-Моторчунское, 5 – Далдынское

Рис. 30. Зависимость изотопного состава углерода от содержания карбоната в цементе некоторых кимберлитовых трубок и даек Сибири

Условные обозначения см. на рис. 29

с высокими  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О попадает в область значений, характерных для нормальноосадочных морских карбонатов, что еще раз свидетельствует об участии вещества осадочных карбонатов в образовании карбонатного цемента кимберлитов. С другой стороны, кроме тяжелой осадочной утлекислоты, в их образовании участвует более легкая, иного происхождения. Степень участия CO<sub>2</sub> из этих источников различная. Цементирующий карбонат может либо целиком состоять из переотложенного карбоната осадочного происхождения, либо включать его незначительную часть или почти нацело быть его лишенным. Следовательно, если происходило смешение, то изотопный состав CO<sub>2</sub> другого источника должен характеризоваться значениями  $\delta^{13}$ С не выше крайних низких значений, свойственных карбонатному веществу цемента, т.е. не выше  $-10 \div -9$ .

Отмечается прямая зависимость изотопного состава углерода от содержания карбоната в цементе породы (рис. 30), которая представляет собой, по-видимому, результат смешения коровой углекислоты осадочного происхождения с более легкой, может быть, глубинной углекислотой. Можно полагать, что по изотопному составу углерода образцы с наименьшим содержанием карбонатного материала в цементе кимберлитов соответствуют глубинному, возможно мантийному, углероду. Следует отметить отсутствие связи углерода и кислорода с содержанием обломочного материала в породе.

Изучение изотопных данных углерода и кислорода карбонатного вещества кимберлитов позволяет определить источник карбонатного материала при их образовании.

Во-первых, это  $CO_2$ , заимствованная из осадочных карбонатных пород. В отдельных случаях карбонат цемента может возникнуть целиком за счет осадочных карбонатов. Во-вторых, возможно участие глубинной утлекислоты. В этом случае она должна характеризоваться наиболее низкими значениями изотопного состава углерода (не выше  $-9 \div -10$ ), свойственными карбонату цемента образцов с наименьшими содержаниями CO<sub>2</sub>.

#### **КАРБОНАТИТЫ**

Карбонатиты, представляющие собой силикатно-карбонатные породы эндогенного происхождения, по способу образования можно разделить на две основные группы: интрузивные карбонатиты, генетически приуроченные к ультраосновным и щелочным массивам, и карбонатиты эффузивного происхождения.

## Интрузивные карбонатиты

Изотопный состав карбонатитов довольно однороден ( $\delta^{13}C = -8 \div -5$ ) и совпадает с данными по алмазам, что наряду с геологическими обстоятельствами позволило сделать заключение о мантийном происхождении карбонатного вещества карбонатитов [Донцова, 1964; Виноградов и др., 1967; Виноградов, Кропотова, 1967; Прохоров, 1971; Eckerman et al., 1952; Baertschi, 1957; Taylor et al., 1967; Deines, 1970; Blattner, Cooper, 1974]. Дальнейшие исследования [Багдасаров и др., 1969; Галимов и др., 1974; Степаненко, Суханов, 1980; Kanenori et al., 1975] показали, что изотопный состав углерода карбонатитов перекрывает более широкий интервал, чем считалось ранее. Это позволило сделать вывод о неоднородности изотопного состава глубинного углерода, значения  $\delta^{13}C$  которого должны колебаться в пределах  $-8 \div -2$  [Deines, Gold, 1973].

Однако наличие высоких значений изотопного состава утлерода и кислорода, близких значениям для нормально-осадочных морских карбонатов ( $\delta^{13}C = 0 \pm 2$ ;  $\delta^{18}O = 25-30$ ) позволяет определенно говорить об участии в процессе карбонатитообразования коровой углекислоты первично-осадочного происхождения. К подобному выводу ранее пришел Э.М. Галимов с соавторами [1974]. Он отмечает, что в карбонатитоподобных породах Тувы карбонатный углерод имеет экзогенную природу. В то же время часть анализов имеет существенно заниженное значение изотопного состава по отношению к средним  $\delta^{13}C$ , характерным в целом для алмазов и карбонатитов ( $\delta^{13}C = -6 \div -7$ ).

Отмеченные закономерности обусловлены, очевидно, особенностями образования и источником вещества карбонатитов. Для их выяснения автором (совместно с В.А. Кононовой и В.П. Первовым) была изучена коллекция карбонатитовых пород из массива Улугей-Хид (Южная Монголия). Результаты анализа приведены на рис. 31. Видна прямая корреляция значений  $\delta^{13}$  С и  $\delta^{18}$  О, причина которой кроется, по-видимому, в образо-



Рис. 31. Распределение значений изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных породах массива Улугей-Хид (МНР)

Породы: 1 – полосчатые апатит-кальцитовые, 2 – безапатитовые карбонатно-силикатные, 3 – окремнелые апатит-кальцитовые; 4 – брекчии с карбонатным цементом; 5 – кальцит вулканических пород вании вещества карбонатитов из двух разных источников. Одним из них является коровый углерод осадочного происхождения, заимствованный из разреза вмещающих пород.

Карбонатиты, образовавшиеся за счет углерода осадочных карбонатов, должны характеризоваться высокими значениями изотопного состава углерода и кислорода и находиться на графике рис. 31 в верхней правой части, которая отвечает значениям  $\delta^{13}$  С не ниже -2, а  $\delta^{18}$  О – не ниже 20–25.

Карбонатное вещество другого источника должно характеризоваться соответственно низкими значениями изотопного состава углерода и кислорода, а образовавшиеся за их счет карбонатиты должны располагаться в нижней и левой части графика. Само собой разумеется, что карбонатиты, занимающие среднюю часть графика, т.е. характеризующиеся промежуточными значениями  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О, своим происхождением обязаны смешению вещества из этих двух источников.

Таким образом, если принимать во внимание захват в процессе карбонатитообразования тяжелой коровой углекислоты карбонатов осадочного происхождения, приводящих к обогащению "исходного" (глубинного) карбоната тяжелым изотопом <sup>13</sup>C, то можно предположить, что "исходный" (глубинный) утлерод карбонатитов должен характеризоваться наиболее низкими реально наблюдаемыми значениями  $\delta^{13}$ C. Исходя из литературных данных и наших определений, можно заключить, что глубинная углекислота должна характеризоваться значениями  $\delta^{13}$ C не выше  $-12 \div -10$ .

## Эффузивные карбонатиты

Их образование связано с деятельностью молодых вулканов Восточно-Африканской рифтовой системы: Калианго, Напак, Олдоиныи-Ленгаи, Керимаси, Козерере и др. Возраст вулканизма по данным радиоуглеродного метода определения абсолютного возраста и по свежести морфологических форм вулканических построек оценивается как очень молодой, не древнее голоценового. Продукты извержения этих вулканов представлены карбонатитовыми (и содовыми) лавами, туфами, пеплами, агломератами и шлаками. Широко распространены также карбонатитовые дайки.

Наблюдаются систематические различия в изотопном составе углерода африканских карбонатитов [Виноградов и др., 1970, 1971; Deines, Gold, 1973; Suwa et al., 1975]. Те из них, которые расположены в пределах восточной и западной ветвей Восточно-Африканской рифтовой системы, характеризуются обычными для карбонатитов значениями  $\delta^{13}$  C: от -8 до -6, а из районов озер Виктория и Ньяса имеют повышенные  $\delta^{13}$  C: от -4,4 до -2,5. Общий диапазон  $\delta^{13}$  C в них довольно велик: от -8 до -2, хотя среднее значение (-5,2) оказывается близким тому, которое принято считать типичным для карбонатитов. П. Дейнес и Д. Гоулд считают, что нет никаких критериев, которые позволили бы установить, какое именно значение изотопного состава углерода и кислорода в указанных пределах характерно для глубинной углекислоты.

Для выяснения роли глубинной углекислоты в процессе карбонатитообразования восточноафриканских вулканов и ее изотопного состава нами было подробно изучено изверженное вещество некоторых вулканов [Виноградов и др., 1978]. Большинство изученных образцов представляет собой карбонатитовые лавы. Это породы пузыристой, миндалекаменной текстуры, с пористостью до 10–15%. Основная карбонатная масса мелко- и тонкозернистая, содержит включения мелких пластинок слюды, кристаллов апатита, пироксена, зерен магнетита. Содержание карбоната кальция в породе не менее 50%.

Общий разброс значений  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О в пределах одного вулкана колеблется в широких пределах, перекрывающих значения, ранее полученные другими исследователями для разных вулканов Африканского рифта:  $\delta^{13}$ С меняется от -11,1 до -1,3, а  $\delta^{18}$ О - от 10,5 до 26,7 (рис. 32). Видна четкая корреляция в изотопном составе углерода и кислорода. За очень редкими исключениями высоким значениям  $\delta^{13}$ С соответствуют высокие значения  $\delta^{18}$ О. Характерно, что наиболее высокие  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О относятся к образцам туфов и агломератов. Лавы имеют более низкие значения изотопного состава.



в образцах карбонатитов вулкана Калианго (юго-восточная Африка); стрелка указывает на среднее значение

коме)

Распределение значений  $\delta^{1\,3}$ C и  $\delta^{1\,8}$ O аналогично рассмотренному выше для интрузивных карбонатитов (см. рис. 31). Можно предположить, что в образовании эффузивных карбонатитов восточноафриканских вулканов также принимала участие СО2 из двух разных источников, и корреляционная зависимость есть не что иное, как линия смешения вещества этих источников. В одном случае это углекислота осадочных карбонатов, заимствованных из разреза вмещающих пород. За их счет образовались породы с высокими значениями  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О. Другим источником является, естественно, легкая углекислота предположительно глубинного происхождения. Образцы с низкими значениями изотопного состава своим источником имеют, по-видимому, именно эту углекислоту. Очевидно, СО2 легкого (глубинного) источника должна характеризоваться значением  $\delta^{13}$ C не выше самых низких значений, свойственных карбонатитам, т.е. не выше  $-12 \div -10$ .

0L -14 -12 -10 - 8 -6 -4

8 -0 -7 A<sup>13</sup>C,%。(*PDB*)

Это заключение хорошо согласуется с выводами, полученными ранее на основании интерпретации высоких концентраций радиоуглерода в некоторых образцах карбонатитов вулкана Калианго [Виноградов и др., 1978]. Наличие <sup>14</sup> С в карбонатитах свидетельствует об участии атмосферной углекислоты в процессе карбонатитообразования.

Если принять, что период вулканической активности в районе Форт-Портала был непродолжительным и весь разрез карбонатитовых лав и туфов в масштабах времени радиоуглеродного датирования образован почти одновременно, то разная концентра-8. Зак. 187 113 ция <sup>14</sup> С в образцах будет отвечать различной степени смешения исходной углекислоты карбонатитов и атмосферной. Такому смешению отвечает график (рис. 33) в координатах концентрации <sup>14</sup> С –  $\delta^{13}$  С. Линейная зависимость отражает смешение CO<sub>2</sub> атмосферного происхождения с максимальной концентрацией радиоуглерода и CO<sub>2</sub> глубинного источника, которая должна отвечать пониженным, "легким" значениям  $\delta^{13}$  С и нулевым концентрациям <sup>14</sup> С. Пересечение прямой с осью абсцисс дает значение  $\delta^{13}$  С глубинной углекислоты около –14,5.

Таким образом, общий разброс изотопных отношений углерода карбонатитов отражает процесс смешения углерода из разных источников. Одним из них оказывается углерод карбонатов, характеризующихся высокими значениями  $\delta^{13}$ С. Как видно из данных по радиоуглероду для карбонатитов вулкана Калианго, этот карбонат должен находиться в изотопном равновесии с CO<sub>2</sub> атмосферного происхождения.

Другим источником является глубинная углекислота, привносимая с расплавом. Исходное значение изотопного состава углерода в ней оказывается значительно смещенным относительно ныне принимаемого среднего значения  $\delta^{13}$ С мантийного углерода (-7) и находится в интервале от -14 до -10.

#### УГЛЕРОД В МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

В изверженных породах углерод находится главным образом в рассеянном состоянии в очень небольшой концентрации (4  $\cdot$  10<sup>-2</sup>%). Наблюдаются также включения углерода в виде графита, алмаза, карбидов, карбонатов и экстрагируемого органическими растворителями высокомолекулярного углеводородного вещества — битумов. Кроме этого, углерод присутствует в газово-жидких включениях в виде CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и других газообразных углеводородов метанового типа.

#### Карбонатный углерод

Магматические горные породы содержат незначительные концентрации карбонатного вещества, которое составляет обычно от тысячных до десятых долей процента, иногда может достигать первых процентов. Экспериментальные сложности выделения таких ничтожных количеств карбонатного вещества для изотопного анализа обусловили его слабую изученность.

Первые подробные исследования изотопного состава карбонатных включений в магматических горных породах [Hoefs, 1965, 1973; Хефс, 1972] приведены в табл. 23.

На основании этих данных И. Хефс заключает, что относительно большие величины  $\delta^{18}$ О не свидетельствуют в пользу высокотемпературного происхождения карбонатов, когда следовало бы ожидать более легкие значения изотопного состава кислорода (порядка 10). Широкий интервал колебаний  $\delta^{13}$ С указывает на вторичное происхождение карбонатов, отложившихся, по-видимому, из грунтовых вод. Однако это не исключает возможности присутствия малых количеств первичных высокотемпературных карбонатов глубинного происхождения.

На основании изучения образцов (см. табл. 23) гранатовых вебстеритов и базальтов вулканической серии Гонолулу плейстоценового и голоценового возраста было сделано заключение, что карбонатное вещество этих пород также отложилось из грунтовых вод [O'Neil et al., 1970].

Аналогичные результаты были получены для 14 образцов гранитов (третичная интрузия вблизи Крестеу Буттэ в Колорадо) [Fuex, Backer, 1973], где значения  $\delta^{13}$ С из карбонатов при его концентрациях в породе не выше 0,76% колеблются в узком интервале: от -9,0 до -5,6, а  $\delta^{18}$ О - от -1,5 до +14,3. Карбонаты девяти проб основных и ультраосновных пород (из различных интрузий западной части ClllA) характеризуются более широким разбросом значений  $\delta^{13}$ С от -10,3 до +2,9. Определения для трех образцов из этой коллекции показали высокие  $\delta^{18}$ O: +20,6; +23,8; +29,3.

Содержание карбоната в изученных образцах основных и ультраосновных пород составляет 0,23-2%, причем наибольшим содержаниям отвечают положительные значе-

Порода (кол-во образцов)	δ <sup>13</sup> C (P	DB)	δ <sup>18</sup> 0 (PDB)		
	интервал	среднее	интервал	среднее	
Базальты (26)	-24,8 ÷ -0,1	-11,6	19,5-26,9	24,4	
Спилиты (9)	-15,4 ÷ -1,5	<b>-7,9</b>	30,2-19,4	23,8	
Граниты (14)	-18,6 ÷ -4,0	-11,9	26,7-15,1	20,7	
Базальты *(8)	$-16.8 \div -5.9$	-12,8	30,3-24,9	27,1	

Таблица 23 Значения  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О карбонатов изверженных пород [Хефс, 1972],  $%_{00}$ 

\* Данные О'Нейла и др. [O'Neil et al., 1970].

ния  $\delta^{13}$ C. Это обстоятельство позволяет предположить захват некоторого количества осадочных карбонатов магматическим расплавом.

Основываясь на полученных результатах, Фукс и Бакер приходят к выводу о невозможности дать однозначный ответ на вопрос об изотопном составе исходного (мантийного) углерода и вообще о присутствии его в магматических породах. Совпадение данных по изотопному составу углерода и кислорода для карбонатов изверженных пород и подземных вод, по мнению исследователей, свидетельствует в большинстве случаев об их вторичном происхождении. Их значения  $\delta^{13}$ С перекрывают широкий диапазон, включающий и интервал значений  $\delta^{13}$ С для принимаемого ныне мантийного углерода.

Интересные данные получены для так называемых "прыгающих" базальтов, поднятых со дна Атлантического океана при драгировании в районе Срединно-Атлантического рифта [Pineau et al., 1976]. В этих породах был изучен изотопный состав углерода карбонатного вещества и CO<sub>2</sub>, выделенной из образца при его дроблении и при нагревании (после дробления) в вакууме. Углерод карбонатов характеризуется значениями  $\delta^{13}$  С от -12,7 до -2,6. Углекислый газ, выделенный при дроблении, имеет однородный изотопный состав ( $-8,8 \div -7,0$ ). Наибольшим разбросом значений  $\delta^{13}$  С характеризуется CO<sub>2</sub>, выделяющаяся из породы при ее нагревании. В области низких температур (400 °C) углерод CO<sub>2</sub> имеет самый легкий изотопный состав:  $-24,1 \div -21,3$ , в то время как в области высоких температур (1000 °C) он обогащен тяжелым изотопом  $^{13}$  С с  $\delta^{13}$  С от -15,4 до -13,7. Примечательной особенностью изученных образцов является близкий изотопный состав суммарного (общего) углерода ( $-13,7 \div -12,0$ ).

Пинье и др. [Pineau et al., 1976] приходят к выводу, что  $\delta^{13}$  С в CO<sub>2</sub>, выделяющейся при дроблении, отражает исходный изотопный состав глубинного углерода, который, согласно их представлениям, равен -7,7. При этом низкие значения  $\delta^{13}$  С для CO<sub>2</sub>, выделяющейся из породы при ее нагревании, являются результатом кинетического разделения изотопов при дегазации магмы. В правомерности такого вывода можно сомневаться, поскольку углерод CO<sub>2</sub>, выделяющийся при высоких температурах (700-1000 °C), не связан с газовой фазой [Knobel, Freund, 1980; и др].

## Рассеянный некарбонатный углерод

Форма нахождения рассеянного углерода в породе может быть разнообразной: графит, карбиды (когенит, муассанит), высокомолекулярные углеводородные соединения и битумы. Изотопный состав суммарного (рассеянного) углерода изверженных пород впервые был изучен А.В. Трофимовым [1952], Г. Крейгом [1954], А.П. Виноградовым [1959а]. Форма его нахождения в образцах неизвестна. Анализировался изотопный состав углерода в CO<sub>2</sub>, получаемой в результате сожжения пробы в токе кислорода.

Полученные значения  $\delta^{13}$ С варьируют в широком диапазоне: от -26,9 до -13, при средней величине (всей совокупности полученных значений) -22,7 [Галимов, 1978]. Таким образом, рассеянный углерод оказывается сильно обогащенным легким изотопом по отношению ко всем остальным, ранее рассмотренным группам углеродного Таблица 24

Изотопный состав	углерода	в	изверженных	породах,	метеоритах	М	лунном	веществе
------------------	----------	---	-------------	----------	------------	---	--------	----------

Породы	Вид углерода	Интервал значе- ний δ <sup>13</sup> С, % <sub>00</sub> (PDB)	Автор
Изверженные	Суммарный углерод	-26,9 ÷ -13,0	Трофимов, 1950 Виноградов, 1959а
	Остаток после обработки	-26,2 ÷ -19,0	Крейг, 1954
	кислотой	-28,9 ÷ -24,7	Хефс, 1973
		-27,1 ÷ -18,7	Fuex, Backer, 1973
		-36,7 ÷ −23,1	Галимов, Герасимовский, 1978
Изверженные и	Битумы	-33,6 ÷ -26,7	Галимов, Петерсилье, 1968
метаморфические		-40,0 ÷ -10,8	Лебедев, Петерсилье, 1964 Зезин и др., 1967
Углистые хондри- ты	Остаток после обработки кислотой	-28,0 ÷ -11,7	Belski, Kaplan, 1970 Krouse, Modzeleski, 1970
Обычные хондри- ты	Суммарный углерод	-30,2 ÷ -23,9	Boato, 1954 Belski, Kaplan, 1970
Лунная брекчия	Без углекислоты (после сгорания в кислороде)	-25,7 ÷ -22,7	Friedman, 1970

вещества глубинных пород, причем связи между составом пород и значениями  $\delta^{13}$ С заключенного в них углеродного вещества не наблюдается. Однако намечается связь между концентрацией углерода и его изотопным составом: углерод с более высокой его концентрацией в породе обогащен тяжелым изотопом <sup>13</sup>С. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [Лебедев, Петерсилье, 1964; Зезин и др., 1967; Галимов, Петерсилье, 1968; Зезин и др., 1967; Галимов, Герасимовский, 1978; Fuex, Backer, 1973].

В табл. 24 приведены некоторые данные по изотопному составу рассеянного углерода изверженных пород в сравнении с аналогичными данными по метеоритам и лунным образцам. Изотопный состав углерода в хондритах, так же как и в изверженных породах, зависит от его содержания: чем выше концентрация углерода, тем меньше обогащенность его легким изотопом. Так, например, в углистых хондритах I типа (концентрация углерода 2%) среднее значение  $\delta^{13}C = -7,1$ , а в углистых хондритах II типа (концентрация углерода 0,3–0,8%) среднее значение  $\delta^{13}C = -16$  [Воаto, 1954]. В железном метеорите Каньон-Дьябло углерод графита имеет  $\delta^{13}C = -6,3, a$  карбида – -17,9 [Крейг, 1954].

При рассмотрении вопроса об унаследованности легкого углерода изверженных пород от углерода метеоритов Э.М.Галимов заключает, что рассеянный углерод изверженных пород генетически связан не вообще с углеродом метеоритов, а с той его фазой, которая находится в рассеянном состоянии в ассоциации с железом.

Битумы изверженных пород характеризуются таким же изотопным составом, как и рассеянный углерод метеоритов и изверженных пород. Значения  $\delta^{13}$  С битумов из пород различных типов практически одинаковы [Галимов, Петерсилье, 1968]. При этом отдельные фракции битумов не обнаруживают заметных различий в изотопном составе углерода [Галимов, 1968]. Это позволило предположить, что углерод битумов, так же как и рассеянный углерод изверженных пород, генетически связан с легким углеродом метеоритов.

Таким образом, основываясь на изотопных данных по разным формам углеродного вещества изверженных пород, достаточно уверенно можно говорить лишь о глубинном (мантийном) происхождении углерода с легким изотопным составом ( $\delta^{13}$  C = -26 ÷ -25). Источник тяжелого углерода, аналогичного средним значениям  $\delta^{13}$  C алмазов и карбонатитов, остается проблематичным.

#### Углерод вулканических газов

Углеродные соединения газов, связанных с вулканической деятельностью, могут быть разного происхождения. С одной стороны, это продукты дегазации мантии, поступающие в литосферу с летучими компонентами магматического расплава, с другой – это газообразные продукты глубинного метаморфизма, возникающие в процессе термального разложения минералов осадочных комплексов пород. Кроме того, не исключена возможность вовлечения в вулканический процесс поверхностных газов атмосферного и биогенного происхождения.

Разными исследователями, в зависимости от конкретных геологических условий, по-разному оценивается участие углеродных газов из этих трех возможных источников в вулканических эманациях.

Углеродные соединения вулканических газов представлены главным образом CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. Остальные – CO, COS, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и другие более высокомолекулярные соединения метанового ряда – содержатся в крайне малых концентрациях или отсутствуют. Поэтому наиболсе полно изучен изотопный состав CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.

Первые изотопные исследования были произведены А.В. Трофимовым [1952] в газовых выделениях камчатских вулканов. Изотопный состав CO<sub>2</sub> этих газов оказался равным --8.

Г. Крейг [1954] проанализировал изотопный состав углерода CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> из вулканически активного района – Йеллоустоунского заповедника.  $\delta^{13}$ C для CO<sub>2</sub> в них варьирует от -6,4 до -1,1, а для CH<sub>4</sub> – от -28,4 до -10,4. По данным В. Ланга [Lang, 1959], пробы CO<sub>2</sub> из зоны современной тектонической активности в Айдахо (CШA) характеризуются изотопным составом углерода  $\delta^{13}$ C = -10,1. В то же время изотопный состав CO<sub>2</sub> газов, отобранных из триасовых песчаников на глубине 400 м (долина Ют, штат Нью-Мсксико, США), характеризуется величиной  $\delta^{13}$ C, изменяющейся от -0,79 до -0,13. Подобные значения были получены и для газов термальных источников Новой Зеландии [Hulston, McCabe, 1962]. В них значение  $\delta^{13}$ C для CO<sub>2</sub> меняется от -3,9 до -3,0, а для CH<sub>4</sub> – от -27,3 до -26,0.

Аналогичным изотопным составом ( $\delta^{13}C = -5,0 \div -1,8$ ) характеризуется углерод CO<sub>2</sub> из термальных источников Эйфель, Восточной Вестфалии и Некопталь ( $\Phi P\Gamma$ ), определенных И. Хефсом [Hoefs, 1973].

Таким образом, из этого краткого обзора видно, что изотопный состав углерода CO<sub>2</sub> для разных источников различных районов мира довольно близок и меняется от -10 до -1. По сравнению с метаном из этих же источников ( $\delta^{13}$  C от -28 до -10) углерод CO<sub>2</sub> в целом оказался обедненным легким изотопом <sup>12</sup> C. Было показано [Naughton, Terada, 1954; и др.], что свободно выделяющийся CO<sub>2</sub> из расплавленной лавы (Гавайские острова) характеризуется значениями  $\delta^{13}$  C в пределах от -24 до -18.

Не вдаваясь в подробности дискуссии о происхождении анализируемых газов, отметим, что большинство исследователей считают, что CO<sub>2</sub> с высокими значениями  $\delta^{13}$ C (близкими к -7) имеет мантийную природу.

По аналогии с распределением изотопного состава углерода в углеродных соединениях глубинных пород (кимберлиты, карбонатиты и др.) можно предположить, что часть  $CO_2$ , характеризующейся близкими к нулю значениями  $\delta^{13}C$ , в действительности имеет коровое происхождение и, в частности, образована за счет  $CO_2$  осадочных карбонатов. Наличие  $CO_2$  с легким изотопным составом может свидетельствовать, по мнению некоторых исследователей, о ее поверхностном (биогенном) происхождении [Hoefs, 1973].

Таким образом, все рассмотренные группы углеродного вещества глубинных пород и вулканические газы характеризуются большим разбросом значений изотопного состава углерода. Однако можно выделить интервалы, в которые попадает наибольшее число определений  $\delta^{13}$ C. Один из них отличается высокими значениями  $\delta^{13}$ C: от -10 до -1, другой – низкими: от -25 до -20. Это позволило Э.М. Галимову [1968, 1973] по аналогии с углеродным веществом метеоритов предположить две разные генетиче-

ские линии эволюции углеродного вещества мантии. Первая характеризуется высокими  $\delta^{13}$ С ( $-7 \div -6$ ) и связана, по-видимому, с концентрированными формами углерода метеоритов углисто-хондритового типа. Вторая линия эволюции углерода восходит к рассеянному веществу мантии и метеоритов и его  $\delta^{13}$ С, близкому к -22.

Однако при объяснении значений  $\delta^{13}$ С практически всех групп углеродного вещества глубинных пород приходится обращаться к участию в их образовании CO<sub>2</sub> корового происхождения, как тяжелой, образовавыейся за счет разложения осадочных карбонатов ( $\delta^{13}$ C ~ 0), так и биогенного происхождения ( $\delta^{13}$ C = -25 ÷ -20). Весь спектр значений изотопного состава углерода глубинных пород, в том числе и принимаемый средний состав мантийного углерода, можно объяснить смешением этих двух групп.

Следовательно, значение  $\delta^{13}C = -7$ , принимаемое ныне многими исследователями для мантийного углерода, не является однозначным показателем мантийного углеродного вещества и не несет, по сути дела, никакой генетической нагрузки.

Обращаясь к распределению изотопного состава углерода глубинных пород в области высоких значений  $\delta^{13}$  С (первая линия эволюции углеродного вещества по Галимову), можно заключить, что углерод глубинного происхождения должен характеризоваться, по всей видимости, изотопным составом не тяжелее  $-12 \div -10$ . Вопрос об источнике этой углекислоты остается открытым.

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА В ПОРОДАХ ВОЙКАРО-СЫНЫИНСКОГО МАССИВА

## Карбонатные породы

Карбонатные породы в пределах Войкаро-Сыньинского массива распространены весьма ограниченно. В нашем распоряжении имелась лишь коллекция образцов из крупного блока силикатных мраморов, заключенных среди гранатовых амфиболитов (верховье р. Хулги, южная часть массива). Кроме того, были произведены анализы кальцита полосчатой карбонатной жилы мощностью до 20–25 см, рассекающей толщу габбро в верховьях р. Лагорта-Ю. Ее текстура обусловлена чередованием полос карбонатного вещества разного цвета (от белого до темно-серого) и разной концентрацией силикатных минералов.

Из результатов изотопного анализа (табл. 25) видно, что значения изотопного состава углерода для всех проанализированных образцов лежат в довольно узком диапазоне —

Таблица 25

Изотопный состав карбонатных пород Войкаро-Сыньинского массива

№ образ- ца	Характеристика и место отбора	δ <sup>1 3</sup> C, %/00 (PDB)	δ <sup>1 8</sup> O, <sup>0</sup> / <sub>00</sub> (SMOW)	№ образ- ца	Характеристика и место отбора	δ <sup>13</sup> C, <sup>0</sup> / <sub>00</sub> (PD B)	δ <sup>18</sup> O, % (SMOW)
889	Гранатовый мра- мор, верховье р. Хулги	+2,1	+14,9	900	Гранатовый мра- мор, верховье р. Хулги	+0,7	+20,4
890	То же	+0,9	+20,1	901	**	+1,3	+15,7
891	**	+0.7	+19,8	902	**	+1,0	+19,5
982	**	+1.6		903	<b>23</b>	+1,0	+18,2
983	**	+1.1	+22,2	904	"	-2,5	+17,8
844	"	+0.8	_ `	905	**	+1,1	+14,0
895	"	+1.3	+22.7	1028	Карбонатная	+1.6	+10,1
896	**	+0,4	+20,1		жила в габбро,		•
897	**	+0.6	+20,0		верховье р. Ла-		
898	**	+0,3	+22,7		горта-Ю		
899	"	+1,7	+16,8	1029	То же	+1,0	+9,1

от 0,3 до 2,1 и соответствуют значениям  $\delta^{13}$ С осадочных карбонатов. Единственное исключение составляет проба из контактовой зоны (обр. 904), которая характеризуется несколько более низким значением  $\delta^{13}$ С = -2,5, что является, очевидно, следствием процесса фракционирования изотопов углерода при термическом разложении карбонатного вещества, происходящего на границе блока мраморов и вмещающих его гранатовых амфиболитов.

Исследуемые породы характеризуются пониженными значениями  $\delta^{18}$ О по сравнению с осадочными карбонатами. Для блока мраморов  $\delta^{18}$ О меняется от 14,0 до 22,7. Наблюдаемое обогащение мраморов легким изотопом <sup>16</sup>О является следствием их изотопного обмена с кислородом силикатов.

Карбонатное вещество жилы в верховьях р. Лагорта-Ю представляет собой также переотложенный материал осадочных карбонатов. Изотопный состав кислорода переотложенного карбоната целиком обусловлен изотопным составом растворов и температурой, при которой происходило их переотложение. Значения  $\delta^{18}$ О для него составляют 9,1 и 10,1.

## Углерод газово-жидких включений

Были проанализированы газы включений практически всех петрографических разностей пород Войкаро-Сыньинского массива: серпентинизированного и регенерированного гарцбургита, габбро, тоналита, троктолита и дунита (табл. 26, рис. 34 и 35). Разброс значений  $\delta^{13}$ С варьирует в широком диапазоне (от –42,8 до –5), характерном для многих генетических групп углеродного вещества земной коры [Craig, 1953, 1957; Wickman, 1956; Галимов, 1968].

Устанавливается четкая закономерность (см. рис. 34, *a*): CO<sub>2</sub> температурного интервала 500-800 °C характеризуется наиболее низкими значениями  $\delta^{13}$ C (от -28,0 до -14,9), а CO<sub>2</sub>, выделенная при температурах 200-500° и 850-1150°C, – повышенными значениями  $\delta^{13}$ C – от -21,3 до -10,6.

Подобная же закономерность отмечается и в распределении  $\delta^{13}$  С смеси CO + CH<sub>4</sub> (см. рис. 34,  $\delta$ ): в температурном интервале 500-850 °C  $\delta^{13}$  С занимает узкую область низких значений (-42,8 ÷ 36,3), а в интервале 850-1150 °C утлерод этих газов обогащается тяжелым изотопом и  $\delta^{13}$  С варьирует в широком диапазоне (от -27,9 до -5,2).

На рис. 35, *а* показано распределение  $\delta^{13}$ С для CO<sub>2</sub> и смеси CO + CH<sub>4</sub>, выделившихся при температуре 500-850 °C. В этом интервале температур углерод CO<sub>2</sub> всегда гораздо сильнее обогащен тяжелым изотопом <sup>13</sup>С, чем смесь CO + CH<sub>4</sub>. Отмеченная закономерность не наблюдается в температурном интервале 850-1150 °C (рис. 35, *б*).

Таким образом, не обнаруживается никакой корреляции в распределении изотопного состава углерода выделяющихся газов с минеральным составом породы. Этот факт однозначно указывает на генетическую общность источника углерода анализируемых пород. Углеродсодержащие газы наиболее высокотемпературного интервала (850–1150 °C), характеризующиеся повышенными концентрациями тяжелого изотопа <sup>13</sup> C, ближе всего соответствуют изотопному составу углерода, захваченного в момент образования горных пород.

Углекислый газ, выделенный при температуре 200–500 °C, характеризуется повышенными значениями  $\delta^{13}$  C по отношению к CO<sub>2</sub> температурного интервала 500–850 °C. Изотопный состав углерода CO<sub>2</sub> практически во всех температурных интервалах тяжелее либо близок изотопному составу углерода смеси CO + CH<sub>4</sub>. Смесь CO + CH<sub>4</sub> часто характеризуется изотопным составом, отличным от соства углерода органического вещества биогенного происхождения.

Аналогичные результаты были получены, как уже отмечалось ранее, для CO<sub>2</sub> из газово-жидких включений "прыгающих" базальтов [Pineau et al., 1976]. Было показано, что CO<sub>2</sub>, выделяющийся при температурах до 400 °C, характеризуется низкими величинами  $\delta^{13}$ C: от -24,1 до -21,3. Газ, выделяющийся при более высоких температурах (до 600 °C), обогащается тяжелым изотопом  ${}^{13}$ C ( $\delta^{13}$ C – от -21,2 до -10,6).

#### Таблица 26

Nº official contra	Tax management °C	$\delta^{13}$ C, $^{0}/_{00}$ (PDB)			
м образца, состав	Temneparypa, C	со,	CO + CH <sub>4</sub>	Собщ	
530, регенерированный	200-500	-13.5	-	-	
арцбургит	500850	-18.3	-42.8	-15.0	
	850-1150	-	-27.9	10,0	
663, серпентинизирован-	200-500	-14.2			
ный гарцбургит	500-850	-27.1	_	-25.0	
	850-1150	-19.1	-	,-	
559, то же	200-500	-15,0	_		
	500-850	-20.5	-37.9	-17.3	
	850-1150	-15.6	-17.7	,-	
526, троктолит	200-500	_	_		
· -	500-850	-24,9	-36,3	-24.2	
	850-1150	-10,9	-5,2	- • •	
515, тоналит	200-500	-21,3	-		
	500-850	-28,0	-38,4	-28.7	
	850-1150	-10,6	-22,4		
i68, габбро	200-500	_	_		
· •	500-850	-14,9	-38,9	-20,0	
	850-1150	-14,2	-16,9		
25, то же	200-500	-	_		
	500-850	-26,3	-39,0		
	850-1150	-15,7	-12,8		
55, дунит	200-500	12,9	_		
-	500-850	-26,5	_	-19,1	
	850-1150	16,5	-		

Изотопный состав углерода газообразных включений пород Войкаро-Сыньинского массива, выделенных при разных температурах

В области высоких температур (1000 °C) выделяющийся CO<sub>2</sub> характеризуется самыми высокими значениями  $\delta^{13}$ C: от -15,4 до -13,7. При этом его максимальное количество приходится на температуры 600-1000 °C.

Часто считается, что свободные газы, т.е. газы, захваченные растущими кристаллами, являются главным, если не единственным источником газов, которые выделяются при прокаливании горных пород [Сурков и др., 1974; Летников, 1975, 1977; Летников и др., 1975, 1977; Каржавин, 1976; Носик и др., 1978; Доломанова и др., 1978; Hoefs, Stalder, 1977]. Известно, однако, что между углеродсодержащими газообразными соединениями, находящимися в смеси, может происходить изотопный обмен и установиться изотопное равновесие с соответствующими температуре коэффициентами разделения [Басков и др., 1973]. В связи с этим возникает вопрос, соответствуют ли значения изотопного состава углерода газов, выделяющихся из газово-жидких включений, их изначальному составу до прокаливания породы, или они представляют собой результат изотопного обмена между ними при выделении? Для решения этого вопроса обратимся к экспериментальным работам. В. Саккетт и Х. Ханг [Sacket, Hung, 1979) показали, что в газовой смеси CO<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub>, выдержанной при температуре 500 °C в течение 180 ч, обмена изотопами углерода не происходило. Э.М. Галимов с соавторами [1972] выдерживали в автоклавах в течение 4 ч смесь СН<sub>4</sub> - С<sub>2</sub> H<sub>6</sub> - С<sub>3</sub> H<sub>8</sub> -С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> при температурах 25, 150, 300 и 500 °С. При температурах до 300 °С никаких изменений обнаружено не было, но уже при 500 °С отмечается незначительное смещение изотопного состава. При более высоких температурах обмен должен происходить, по всей видимости, более интенсивно.



Рис. 34. Распределение  $\delta^{13}$  С в анализируемых газах в разных температурных интервалах  $a - CO_{1}, \delta - CO + CH_{4}$ 

1 – регенерированный гарцбургит; 2 – серпентинизированный гарцбургит; 3 – габбро; 4 – тоналит; 5 – троктолит; 6 – дунит



Рис. 35. Сравнение изотопного состава CO<sub>2</sub> и смеси CH<sub>4</sub> с CO при температуре:  $a - 500-850^{\circ}$  С,  $\delta - 850-1150^{\circ}$  С

Условные обозначения см. на рис. 34

Насколько полно в наших опытах происходит обмен между выделяющимися газами, судить трудно, так как выделяющийся газ сразу же "перемораживается" в ловушки. Показателем в данном случае может служить, по-видимому, разница в изотопном составе углерода между анализируемыми соединениями. Так, при температурах примерно 1000 °C при достижении изотопного равновесия разница в значениях  $\delta^{13}$  C между ними очень мала [Bottinga, 1969].

Исходя из реально наблюдаемых значений  $\delta^{13}$ С (см. рис. 34, 35), можно заключить, что часть выделяющихся газов при прокаливании пород действительно может достигать условий изотопного равновесия. Некоторые исследователи пришли к выводу, что

газы, которые выделяются при прокаливании, находятся в породах не в свободном состоянии, а являются результатом различных химических реакций в ходе опыта [Никогосян, 1940; Конев, Бекман, 1978; Piperov, Penchev, 1973]. Например, при реакции CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O  $\neq$  CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> появление CO<sub>2</sub> следует ожидать в области высоких температур, при которых реакция сдвигается вправо. Следовательно, если окисные соединения углерода, в частности CO<sub>2</sub>, образуются за счет окисления метана, то их изотопный состав при высоких температурах будет близким к составу углерода исходного метана. В полученных экспериментальных данных это наблюдается не всегда. Разница может достигать существенной величины (см. рис. 35,  $\delta$ ), что указывает на неравновесность условий изотопного обмена в системе CO<sub>2</sub> + CO + CH<sub>4</sub>. Следовательно, часть углекислоты, не находящейся в изотопном равновесии с CO + + CH<sub>4</sub>, имеет другое, не реакционное происхождение.

Одним из возможных способов образования окиси углерода является реакция 3FeO + CO<sub>2</sub>  $\neq$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + CO, которая начинает идти уже при 400 °C, но наиболее интенсивно протекает при значительно больших температурах. В области высоких температур могут также происходить всевозможные реакции между CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O: CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O  $\neq$  CO + 3H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>  $\neq$  CO + H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>  $\neq$  CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O и т.д.

Те реакции, в которых из углеродных соединений участвуют только СО и СН4, для нас не представляют интереса, так как эти газы на изотопный анализ собираются вместе. Важно, что в условиях высоких температур (примерно 1000°C) во всех приведенных реакциях значения δ<sup>13</sup>C для этих соединений должны быть близкими. В некоторых образцах (например, габбро) реально наблюдаемая разница в изотопном составе СО<sub>2</sub> и смеси СО + СН₄ невелика и отвечает равновесным условиям. Разнииа в изотопном составе соепинений, выпеленных при температуре 500-850 °C, в некоторых случаях близка к равновесной, но чаще превышает ее. Таким образом, если исходить из предположения, что выделяющиеся газы (СО<sub>2</sub>, СО и СН<sub>4</sub>) образовались в результате химических реакций при прокаливании горных пород, то разница в их изотопном составе не должна превышать величину, отвечающую изотопным равновесным условиям смеси этих газов. В противном случае она должна быть меньше. Однако экспериментально установленная разница часто гораздо больше равновесной. Это обстоятельство заставляет предполагать, что по крайней мере некоторая часть СН<sub>4</sub> и СО в породе образовалась не в момент выделения, а захвачена на этапе образования или преобразования горной породы. Реальность образования СО и СН<sub>4</sub> за счет химической реакции велика, и при интерпретации изотопных данных ее необходимо учитывать. Изотопный состав таких соединений будет зависеть от изотопного состава исходного соединения, температуры и степени изотопной равновесности условий протекания реакции.

Кроме перечисленных, существует масса теоретически возможных вариантов образования анализируемых газов химическим путем. Среди них можно выделить процессы окисления и восстановления разных углеродных соединений, графита, битумов и других твердых высокомолекулярных углеводородов до СО, СО<sub>2</sub> и СН<sub>4</sub>. В силу сложности процесса и неоднозначности ответа на вопрос, протекают ли подобные реакции во время эксперимента, в настоящей работе мы их не учитываем. Ф. Фройндом с соавторами [Freund et al., 1978; Knobel, Freund, 1980] установлено, что газово-жидкие включения являются главным (если не единственным) источником газов, выделяющихся в интервале температур до 500°С. Причем если не принимать в расчет воду, то преобладающим составным компонентом вскрывающихся вакуолей является СО<sub>2</sub>.

Источником CO<sub>2</sub> при температурах выделения 500-850 °C они считают различные анионные углеродно-кислородные группы ( $[CO_4]^{-4}$ ;  $[CO_3]^{-2}$  и др.), входящие в состав силикатных минералов. Примером образования CO<sub>2</sub> такого типа может служить разложение карбонатного аниона:

 $Mg_4 Si_2 O_7 CO_3 \neq Mg_4 Si_2 O_8 + CO_2$ .

К аналогичному выводу пришли и другие исследователи [Конев, Бекман, 1978], которые установили, что содержание  $CO_2$  и  $H_2O$  в породе прямо зависит от количества минералов, включающих эти летучие в свой состав (цеолиты, канкринит, амфибол и т.д.). В составе изученных нами пород эти минералы не отмечаются либо присутствуют в ограниченном количестве [амфибол].

В области высоких температур (850 °C) единственным источником углеродных соединений является окисление атомарного углерода, который изохимически входит в состав кристаллической решетки силикатных минералов [Oberheisen et al., 1980; Knobel, Freund, 1980]. Образование углеводородов происходит по следующей схеме:

 $mC_i + n/2(H_2)_i \neq C_m H_n$ .

К выводу о неорганическом происхождении газов при прокаливании горных пород пришли также и пругие исследователи Петерсилье. 1963; Лебедев, Петерсилье. 1964; Галимов, Петерсилье, 1967; Зезин и др., 1967; Евецкая, Петерсилье, 1972; Агафонов и др., 1976; Шилин, Носик, 1980]. Они считают, что на ранних стадиях становления изверженных пород мог происходить синтез метана (1200-1500 °C). С понижением температуры могли образовываться и более высокомолекулярные углеводородные соединения метанового ряда (этан, пропан и др.). На заключительных стадиях формирования (600 °C) синтезировались высокомолекулярные жидкие битумы. При изучении зависимости состава газовой фазы гипербазитов от их химизма установлено [Агафонов и др., 1976]: 1) больше всего водорода содержится в магматических разностях основных и ультраосновных пород, где он фиксируется в наиболее высокотемпературном минерале – оливине: 2) метан занимает промежуточное положение между водородом и своими гомологами, составляя наряду с водородом основной объем газов. Самые высокие его концентрации характерны для дунитов, в серпентинах он встречается в ограниченных количествах; 3) этан и пропан накапливаются при низкотемпературных постмагматических процессах, в серпентинах они не встречаются. По суммарному количеству ими наиболее богаты пироксениты; относительная роль этих газов возрастает от дунитов к пироксенитам; 4) углекислота в максимальных абсолютных количествах выявлена в пироксенитах, а в относительных — в серпентинитах.

Таким образом, изотопный состав газов, которые выделяются при прокаливании, отражает главным образом состав исходного углерода. При этом не исключается возизотопно-обменных процессов между газовыми составляюможность протекания щими в момент их извлечения из породы. Очевидно, наиболее представительными в отношении изотопного состава исходного (глубинного) углерода являются газы, которые выделяются при наиболее высоких температурах (850-1150 °C). Их источником служит в основном атомарный углерод, входящий в состав кристаллической решетки силикатных минералов. Эти газы занимают более узкую область значений  $\delta^{13}$ C по сравнению с газами, которые выделяются при более низких температурах. Полученные результаты по CO<sub>2</sub> хорошо согласуются с данными Пинье с соавторами [Pineau et al., 1976] для "прыгающих" базальтов ( $\delta^{13}$ С для последних в температурном интервале 600-1000 °С варьирует в пределах от −15,4 до −13,7). Если принимать во внимание возможность изотопного обмена между углеводородными соединениями в момент их выделения из породы, то исходный изотопный состав углерода СО<sub>2</sub> должен быть близким к самым высоким экспериментально полученным значениям  $\delta^{13}$ C (-12 ÷ ÷ -10). Более низкие значения и их разброс обусловлены изотопным обменом с "легким" углеродом углеводородных соединений.

Газы, выделяющиеся при температурах 500–850 °С, имеют разнообразное происхождение. Основным источником CO<sub>2</sub> этого температурного интервала, как уже отмечалось, служат углеродно-кислородные радикальные группы. При условии их полного разложения изотопный состав CO<sub>2</sub> должен отвечать исходному составу углерода  $(-28,0 \div -14,9)$ .

Смесь газов СО и СН<sub>4</sub>, выделяющихся при температурах 500-850 °C, характеризуется очень легким изотопным составом и занимает узкую. область значений  $\delta^{13}$  С (от -42,8 до -36,3). Таким изотопным составом не характеризуется ни одна группа углеродного вещества изверженных горных пород. Можно думать, что изотопный состав этих газов отражает исходный состав какой-то группы, углеродного вещества с очень низкими значениями  $\delta^{13}$  С.

Не исключена возможность, что незначительная часть газов температурного интервала 500-850 °С может быть образована за счет окисления рассеянного углерода породы. Кроме того, часть из них может выделяться из газово-жидких включений, которые не вскрылись при более низких температурах. Оценить их роль в общем балансе газов не представляется возможным.

Основным источником CO<sub>2</sub> температурного интервала 200-500 °C служат газовожидкие включения ( $\delta^{13}$  С для CO<sub>2</sub> варьируют от -21,3 до -12,9). Можно полагать, что вскрывающиеся вакуоли отражают газовую фазу последующих наложенных процессов преобразования изученных пород, поэтому полученный изотопный состав CO<sub>2</sub> характеризует "вторичную" углекислоту растворов, которые участвовали в преобразовании пород Войкаро-Сыньинского массива.

\* \* \*

Общий спектр изотопных отношений углерода, который выделяется при нагревании пород, очень велик. Он почти перекрывает границы изотопных вариаций земного углерода. По-видимому, углерод мог быть захвачен породами на разных стадиях их существования и из разных его источников. Наиболее высокотемпературные фракции углерода должны, скорее всего, представлять собой первичный углерод захваченный в момент образования породы. Действительно, изотопный состав углерода самой высокотемпературной фракции газа близок к значениям  $\delta^{13}$ С около  $-12\%_{00}$  которые характерны, видимо, для углерода CO<sub>2</sub> мантийного происхождения, как было показано на ряде примеров. Вместе с тем такое совпадение не доказывает ювенильную природу высокотемпературной фракции CO<sub>2</sub>, поскольку именно значением  $\delta^{13}$ С около  $-12\%_{00}$  характеризуется и средний состав углерода земной коры.

Разброс значений  $\delta^{13}$  С в более низкотемпературных фракциях газов очень велик, и наиболее низкие значения отвечают изотопному составу углерода органического вещества. Принципиально заражение пород офиолитовой ассоциации углеродом осадочной оболочки Земли вполне возможно и на океанической стадии формирования ассоциации, и позже, при тектоническом перемещении офиолитов в пределы сиалической коры. На Войкаро-Сыньинском массиве есть прямые признаки такого заражения — наличие крупных ксенолитов и прожилков карбонатного вещества осадочного происхождения.

Важно отметить, что температурные фракции газа, выделенные из самых различных пород в различных районах мира, оказываются сходными по изотопному составу углерода. Это может означать, что во всех случаях магматического породообразования углерод захватывается из внешней среды. Относительное количество ювенильного углерода, если он присутствует, невелико по отношению к углероду, захваченному породой из резервуаров его циклического круговорота.

# АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

## ГЛАВА VI

# РУБИДИЙ И СТРОНЦИЙ

В ультраосновных породах и минералах основных пород концентрации рубидия и стронция очень низки. Такие минералы, как оливин и пироксен, обычно содержат 0,005-1 мкг/г рубидия и 0,04-5 мкг/г стронция. Работа с подобными низкими концентрациями элементов предъявляет очень серьезные требования к чистоте используемых реактивов, чистоте помещения и тщательному исполнению всего измерительного эксперимента. Для определения концентраций рубидия и стронция в ультраосновных породах с необходимой точностью используется метод изотопного разбавления [Tomlinson, Das Gupta, 1953; Aldrich et al., 1953; Long, 1966; Boelrijk, 1968; Dodson, 1970; Russell, 1977; Мельников, Горохов, 1976, 1977; Гольцман и др., 1975].

## МЕТОД ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

Сущность метода состоит в том, что к неизвестному количеству элемента, изотопный состав которого мы знаем, прибавляется строго определенное количество трасера – вещества с другим изотопным составом этого элемента. По величине изотопного сдвига в смеси можно определить количество этого элемента в навеске образца. Точность определения будет в значительной степени зависеть от разницы в изотопном составе элемента в образце и трасере, от соотношения их весовых количеств и качества изотопных измерений. Хорошо известно, в частности, что измеряемая на масс-спектрометре величина изотопного отношения за счет главным образом эффектов фракционирования масс в ионном источнике прибора содержит некоторую дискриминационную ошибку. Метод изотопного разбавления позволяет учесть эту ошибку.

## Уравнения изотопного разбавления для стронция

Если принять, что X и Y<sup>•</sup> – атомные содержания стронция соответственно в образце и трасере, то

$$X = \frac{C_s \cdot G_s}{A_s} , \qquad Y = \frac{C_r \cdot G_r}{A_r} , \qquad (1)$$

где  $C_s$  и  $C_T$  — весовые концентрации стронция в образце и трасере, мкг/г;  $G_s$  и  $G_T$  — навески образца и трасера, г;  $A_s$  и  $A_T$  — атомные веса стронция в образце и трасере (табл. 27).

Долю концентрации изотопов удобно выражать через коэффициенты атомной концентрации К<sub>3</sub> и К<sub>т</sub>

$$K_s = \frac{X}{\frac{86}{5}r_s} = S_1 + S_2 + S_3 + 1; \qquad K_r = \frac{Y}{\frac{86}{5}r_r} = T_1 + T_2 + T_3 + 1.$$
 (2)

<sup>\*</sup>Строго говоря, для получения атомных содержаний нужно разделить величины типа Х и У (имеющие размерность микрограмм) на атомную величину массы, выраженную в микрограммах. Мы отвлекаемся от этого очень большого, но постоянного множителя, поскольку нас интересуют только отношения атомных содержаний.

#### Таблица 27

#### Принимаемые условные обозначения изотопных отношений

Изотопные отношения	Образец	Трасер	Смесь
* 4 Sr/* • Sr	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>
<sup>8</sup> <sup>7</sup> Sr/ <sup>8</sup> <sup>6</sup> Sr	S <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>
* * Sr/* * Sr	S,	T,	M,

#### Таблица 28

#### Принимаемые условные обозначения атомных концентраций изотопов

Изотоп	Образец	Трасер	Смесь
** Sr	$\frac{S_1 \cdot X}{K_3}$	$\frac{\mathbf{T_1} \cdot \mathbf{Y}}{\mathbf{K_T}}$	$\frac{M_1(X+Y)}{K_M}$
<sup>8</sup> <sup>6</sup> Sr	$\frac{X}{K_s}$	$\frac{Y}{K_T}$	$\frac{X+Y}{K_{M}}$
* <sup>7</sup> Sr	$\frac{\mathbf{S_2} \cdot \mathbf{X}}{\mathbf{K_8}}$	$\frac{\mathbf{T_2} \cdot \mathbf{Y}}{\mathbf{K_T}}$	$\frac{M_2(X+Y)}{K_M}$
* * Sr	$\frac{S_{\mathfrak{s}} \cdot X}{K_{\mathfrak{s}}}$	$\frac{\mathbf{T_s} \cdot \mathbf{Y}}{\mathbf{K_T}}$	$\frac{M_{s}(X+Y)}{K_{M}}$

Пользуясь коэффициентами атомных концентраций, удобно выражать атомные содержания различных изотопов (табл. 28).

При смещении образца и трасера справедливы выражения:

$${}^{84}Sr_{s} + {}^{84}Sr_{T} = {}^{84}Sr_{M}; \qquad {}^{86}Sr_{s} + {}^{86}Sr_{T} = {}^{86}Sr_{M}; \qquad (3)$$
  
$${}^{87}Sr_{s} + {}^{87}Sr_{T} = {}^{87}Sr_{M}; \qquad {}^{88}Sr_{s} + {}^{88}Sr_{T} = {}^{88}Sr_{M}.$$

Подставляя в (3) выражения табл. 28, после простых преобразований получим следующие уравнения:

<u>x</u> =	Ks	$\underline{T_1 - M_1}$	
Y	Kr	$\overline{M_1 - S_1}$ '	(4a)

$$\frac{X}{Y} = \frac{K_s}{K_T} \cdot \frac{T_2 - M_2}{M_2 - S_2};$$
(46)

$$\frac{X}{Y} = \frac{K_s}{K_r} \cdot \frac{T_3 - M_3}{M_3 - S_3}$$
(4B)

Эти уравнения дают возможность рассчитать не только концентрации стронция в образцах (Х), но и так называемый коэффициент масс-дискриминации в масс-спектрометре.

#### Расчет коэффициента дискриминации масс

Дискриминационные эффекты в масс-спектрометре связаны с физическими процессами разделения изотопов при анализе образцов, и величина коэффициента массдискриминации (а) зависит от относительной разности масс измеряемых изотопов.

Истинные значения отношений выражаются через измеренные (М') следующим образом:

$$({}^{84}Sr/{}^{86}Sr) = M_1 = M'_1 (1 + 2\alpha);$$
 (5a)

$$({}^{87}\mathrm{Sr}/{}^{86}\mathrm{Sr}) = \mathrm{M}_2 = \mathrm{M}_2' (1-\alpha);$$
 (56)

$$({}^{88}Sr/{}^{86}Sr) = M_3 = M'_3(1-2\alpha).$$
 (5B)

Подставив (7) в (6), получим следующие уравнения:

$$\frac{X}{Y} = \frac{K_s}{K_\tau} \cdot \frac{T_1 - M_1' (1 + 2\alpha)}{M_1' (1 + 2\alpha) - S_1};$$
(6a)

$$\frac{X}{Y} = \frac{K_s}{K_r} \cdot \frac{T_2 - M_2' (1 - \alpha)}{M_2' (1 - \alpha) - S_2};$$
(65)

$$\frac{X}{Y} = \frac{K_s}{K_r} \cdot \frac{T_3 - M'_3 (1 - 2\alpha)}{M'_3 (1 - 2\alpha) - S_3}$$
(6B)

Объединяя уравнения (ба) и (бв), можно рассчитать величину а:

$$2\alpha = \frac{M_1'(S_3 - T_3) + M_3'(T_1 - S_1) - T_1S_3 + S_1T_3}{M_1'(T_3 - S_3) + M_3'(T_1 - S_1)}$$
(7)

Изотопное разбавление с использованием двух изотопных отношений — для определения коэффициента масс-дискриминации и содержания элемента — называется двойным изотопным разбавлением.

Таким образом, из трех уравнений (6) можно определить три неизвестные величины:  $\alpha$ , X, S<sub>2</sub> при условии, что истинные отношения изотопов стронция в трасере известны. Мы видим, что использование метода двойного изотопного разбавления дает возможность вычислить изотопное отношение <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr = S<sub>2</sub> в образце в одном опыте с определением содержания стронция.

Последовательность расчета при анализе стронция:

Известные величины

# Измеренные величины

- $S_{1} = ({}^{84} Sr/{}^{86} Sr)_{06p} = 0,05658; \qquad M'_{1} = ({}^{84} Sr/{}^{86} Sr);$   $S_{3} = ({}^{88} Sr/{}^{86} Sr)_{06p} = 8,37521; \qquad M'_{2} = ({}^{87} Sr/{}^{86} Sr);$   $T_{1} = ({}^{84} Sr/{}^{86} Sr)_{T} = 10,130^{\bullet}; \qquad M'_{3} = ({}^{88} Sr/{}^{86} Sr).$   $T_{2} = ({}^{87} Sr/{}^{86} Sr)_{T} = 0,4268^{\bullet};$  $T_{3} = ({}^{88} Sr/{}^{86} Sr)_{T} = 3,3505^{\bullet}.$
- 1. Определяем коэффициент дискриминации масс

$$2\alpha = \frac{M_1'(S_3 - T_3) + M_3'(T_1 - S_1) - T_1S_3 + S_1T_3}{M_1'(T_2 - S_3) + M_3'(T_1 - S_1)}$$

<sup>\*</sup>Для трасера, используемого в лаборатории. Об измерении изотопных отношений строиция в трасере сказано ниже.

2. Вычисляем нормированные (истинные) отношения в смеси:

$$M_1 = M'_1 (1 + 2\alpha);$$
  $M_2 = M'_2 (1 - \alpha).$ 

3. Определяем отношение  $S_2 = {}^{87}Sr/{}^{86}Sr$  в образце.

Если S<sub>2</sub> не определяется из отдельной навески без добавления трасера, то его можно вычислить, пользуясь уравнениями (6а) и (6г):

$$S_2 = M_2 + \frac{(M_2 - T_2) \cdot (S_1 - M_1)}{M_1 - T_1}$$
 (8)

;

4. Определяем атомный вес стронция в образце и трасере:

$$A_{s} = \frac{83,913 \cdot 0,057 + 85,909 + 86,909 \cdot S_{2} + 87,906 \cdot 8,375}{K_{s}}$$
$$A_{r} = \frac{83,913 \cdot T_{1} + 85,909 + 86,909 \cdot T_{2} + 87,906 \cdot T_{3}}{K_{r}}.$$

5. Определяем количество стронция в образце из уравнения (4а)

$$X = Y \cdot \frac{K_s}{K_T} \cdot \frac{T_1 - M_1}{M_1 - S_1},$$

откуда, подставляя значения X и Y (1), получим весовое содержание стронция в образце, мкг:

$$C_{s} \cdot G_{s} = C_{T}G_{T} \frac{K_{s}}{K_{T}} \cdot \frac{A_{s}}{A_{T}} \cdot \frac{T_{1} - M_{1}}{M_{1} - S_{1}}$$
(9)

Уравнение (9) – основное расчетное уравнение для определения содержания стронция в образцах.

По формулам, аналогичным (4а-в), можно вычислить атомные содержания отдельных изотопов. В частности, для целей датирования интересен изотоп <sup>86</sup>Sr, атомное содержание которого, очевидно, равно

$${}^{86}\mathrm{Sr}_{s} = \frac{C_{s}^{86}\mathrm{G}_{s}}{85,909}, \qquad {}^{86}\mathrm{Sr}_{r} = \frac{C_{r}^{86}\mathrm{G}_{r}}{85,909}$$

где  $C_s^{86} = \frac{C_s \cdot 85,909}{A_s \cdot K_s}$  – весовая концентрация изотопа <sup>86</sup>Sr в образце;  $C_T^{86} =$ 

$$= \frac{C_{T} \cdot 85,909}{A_{T} \cdot K_{T}} -$$
то же, для трасера.

В действительности измеряемое количество стронция включает и добавку фонового стронция. Эту добавку, определяемую из холостого опыта, следует вычитать из полученного количества стронция в образце. В случае предельно низких содержаний стронция в образцах приходится вводить поправку холостого опыта и в измерениях изотопного отношения  $S_2 = {}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr в образце. Для этого нужно знать не только содержание стронция в холостом опыте, но и его изотопный состав.

Нетрудно показать, что из выражения

$${}^{(8^{7}}\mathrm{Sr}/^{8^{6}}\mathrm{Sr})_{\mu_{3M}} = \frac{{}^{8^{7}}\mathrm{Sr}_{s} + {}^{8^{7}}\mathrm{Sr}_{xon}}{{}^{8^{6}}\mathrm{Sr}_{s} + {}^{8^{6}}\mathrm{Sr}_{xon}}$$
(10)

получается выражение для изотопного отношения  $S_2 = ({}^{87} Sr / {}^{86} Sr)_s$ :

$$S_{2} = ({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{\mu_{3M}} + \frac{{}^{86}Sr_{\chi_{0,\pi}}}{{}^{86}Sr_{obp}} [({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{\mu_{3M}} - ({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{\chi_{0,\pi}}].$$
(11)

## Расчет содержания рубидия

Формула для расчета концентрации рубидия аналогична используемой для стронция. Отличие заключается только в том, что при анализе рубидия в опыте с трасером нельзя учесть эффект масс-дискриминации, так как рубидий содержит всего два изотопа, а для двойного изотопного разбавления надо иметь не меньше трех изотопов. Поэтому при анализе рубидия приходится вводить средний коэффициент дискриминации масс по этому элементу. Учет эффекта дискриминации масс для рубидия сводится, по существу, к его стабилизации путем сохранения одинаковых условий ионизации и геометрии источника от опыта к опыту.

Примем обозначения, аналогичные обозначениям для стронция:

S =  ${}^{85}$  Rb/ ${}^{87}$  Rb в образце; T =  ${}^{85}$  Rb/ ${}^{87}$  Rb в трасере; M =  ${}^{85}$  Rb/ ${}^{87}$  Rb в смеси;

Х и У – атомные содержания рубидия соответственно в образце и трасере:

$$X = \frac{C_s \cdot G_s}{A_s}; \quad Y = \frac{C_r \cdot G_r}{A_r},$$

9. 3ak. 18

где C<sub>s</sub> и C<sub>т</sub> – весовые концентрации рубидия в образце и в трасере, мкг/г; G<sub>s</sub> и G<sub>т</sub> – навески образца и трасера, A<sub>s</sub> и A<sub>т</sub> – ат. вес рубидия в образце и трасере

$$K_{s} = \frac{A_{s}}{^{87}Rb_{s}} = S + 1; \qquad K_{r} = \frac{A_{r}}{^{87}Rb_{r}} = T + 1;$$
$$A_{s} = \frac{S}{K_{s}} \cdot 84,912 + \frac{1}{K_{s}} \cdot 86,909;$$
$$A_{r} = \frac{T}{K_{r}} \cdot 84,912 + \frac{1}{K_{r}} \cdot 86,909.$$

Тогда выражение для расчета содержания рубидия в образце записывается в следующем виде:

$$C_{s} \cdot G_{s} = C_{T} \cdot C_{T} \frac{K_{s}}{K_{T}} \cdot \frac{A_{s}}{A_{T}} \cdot \frac{M-T}{S-M} \cdot$$
(12)

Атомное содержание изотопа <sup>87</sup> Rb определяется следующим образом:

$${}^{87}\text{Rb}_{s} = \frac{C_{s}^{\circ} \cdot G_{s}}{86,909} - B \text{ образце}; \quad {}^{87}\text{Rb}_{T} = \frac{C_{T}^{\circ} \cdot G_{T}}{86,909} - B \text{ трасере},$$

где  $C_s^{87} = \frac{C_s \cdot 86,909}{A_s K_s}$  — весовая концентрация изотопа <sup>87</sup>Rb в образце,  $C_T^{87} = \frac{C_T \cdot 86,909}{A_T K_T}$  — то же для трасера.

#### Опорные и трасерные растворы

Естественно, что точность измерения будет зависеть также от точности дозировки трасера. Его концентрация определяется по опорному раствору, который готовится из соли с точно известной стехиометрией. Ошибка в приготовлении опорного раствора не может быть учтена и исправлена никакими дальнейшими операциями и вносит систематическую погрешность во все результаты измерений.

Ниже приводятся характеристики растворов, используемых в лаборатории.

Опорные растворы стронция. Опорный раствор был приготовлен из международного эталона изотопного состава стронция – четырежды перекристаллизованного карбоната стронция E.a.A. Принятое для него отношение  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr = 0,70800. Концентрация стронция в опорном растворе составляет C = 1,7895 мг/г с атомным весом стронция A<sub>8</sub> = 87,6196 ат. ед.

Из основного опорного раствора разбавлением был приготовлен рабочий раствор с концентрацией стронция 56,715 мкг/г.

Растворы трасеров стронция. Раствор готовится из соли SrCO<sub>3</sub>, обогащенной по <sup>84</sup> Sr до 68%. Концентрация его определяется калибровкой по опорному раствору, поэтому химическая чистота трасера не особенно важна. Изотопный состав стронция в трасере был измерен в лаборатории. Коррекция измеренных изотопных отношений в трасере проводится по среднему коэффициенту масс-дискриминации прибора α. Последний оценивается по многочисленным измерениям изотопного стандарта E.a.A. путем сравнения измеренного и истинного (<sup>88</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr = 8,3752) отношения в стандарте.

$$\alpha = \frac{\binom{88 \text{ Sr}/86 \text{ Sr}}{(88 \text{ Sr}/86 \text{ Sr})_{H3M}} (1 - 2\alpha);}{2\binom{88 \text{ Sr}/86 \text{ Sr}}{(88 \text{ Sr}/86 \text{ Sr})_{H3M}}} = \frac{\binom{88 \text{ Sr}/86 \text{ Sr}}{(88 \text{ Sr}/86 \text{ Sr})_{H3M}} - 8,3752}{2\binom{88 \text{ Sr}/86 \text{ Sr}}{(88 \text{ Sr}/86 \text{ Sr})_{H3M}}}$$

где  $({}^{88} \text{Sr}/{}^{86} \text{Sr})_{H3M}$  — среднее измеренное отношение в стандарте стронция E.a.A.  $\alpha$  — средний коэффициент дискриминации масс-прибора.

Так, среднее из 11 измерений (с 26.12.79 по 12.06.80 г.) значение  $\alpha = -0,00080 \pm 0,00010$ . Измеренные изотопные отношения в трасере ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) поправляются с помощью коэффициента  $\alpha$  следующим образом:

$$T_{1} = ({}^{84} \text{Sr}/{}^{86} \text{Sr})_{T} = T'_{1} (1 + 2\alpha); \qquad T_{2} = ({}^{87} \text{Sr}/{}^{86} \text{Sr})_{T} = T'_{2} (1 - \alpha);$$
  
$$T_{3} = ({}^{88} \text{Sr}/{}^{86} \text{Sr})_{T} = T'_{3} (1 - 2\alpha).$$

Изотопные отношения для трасера, который используется в лаборатории, с учетом эффекта масс-дискриминации следующие:

$$T_{1} = ({}^{84} \text{Sr}/{}^{86} \text{Sr})_{T} = 10,1296; \quad T_{2} = ({}^{87} \text{Sr}/{}^{86} \text{Sr})_{T} = 0,4286;$$
  
$$T_{3} = ({}^{88} \text{Sr}/{}^{86} \text{Sr})_{T} = 3,3505.$$

Тогда K<sub>т</sub> = 14,9087, A<sub>т</sub> = 85,0312 ат. ед.

Концентрация трасера определяется при масс-спектрометрическом анализе смеси опорного раствора и трасера и рассчитывается по формулам (4a) и (1), где в качестве неизвестной величины выступает  $C_{\rm T}$ .

В лаборатории используются два трасера разных концентраций:  $C_1 = 2,948$  мкг/г,  $C_2 = 0,2479$  мкг/г. Второй трасер готовился из первого путем разбавления.

Опорные растворы рубидия. Опорный раствор рубидия был приготовлен из соли Rb<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> особой чистоты. Концентрация его равна 65,006 мкг/г. Второй опорный раствор был приготовлен разбавлением аликвоты первого раствора. Концентрация второго раствора – 0,4795 мкг/г.

Растворы трасеров рубидия. Основной раствор трасера рубидия приготовлен из соли RbCl, обогащенной по <sup>87</sup> Rb до 98%.

Изотопный состав трасера измерен в лаборатории и равен  $T = {}^{8.5} \text{ Rb}/{}^{8.7} \text{ Rb} = 0,0170$ . Его концентрация, которая определялась при масс-спектрометрическом анализе смеси опорного раствора с трасером и рассчитывалась по формуле (12), равна 26,076 мкг/г. Из этого трасера разбавлением приготовлены еще два трасера с концентрациями 1,637 и 0,1688 мкг/г.

# Выбор соотношений между трасером и образцом при изотопном разбавлении

Как показано выше, при использовании метода изотопного разбавления содержание элементов рубидия и стронция получается путем пересчета по уравнениям (12) и (9). Ошибка определения зависит от параметров трасера, от погрешности взвешивания, погрешности измерения изотопных отношений.

Выбранное конкретное соотношение при разбавлении характеризуется значением изотопного отношения в смеси (М). Относительная ошибка измерения содержания рубидия или стронция будет иметь минимальную величину при вполне определенном значении изотопного состава в смеси. Такое разбавление принято называть оптимальным.

Напомним, что согласно так называемой элементарной теории ошибок абсолютная ошибка измерения любой величины, являющейся функцией некоей переменной (y = f(x)), получится при дифференцировании этой функции (y) относительно переменной (x):

$$\Delta y \simeq \frac{\partial y}{\partial x} \Delta x. \tag{13}$$

Относительная ошибка измерения величины будет выражаться следующим образом\*;

$$\frac{\Delta y}{y} \simeq \frac{\partial f}{\partial x} \frac{x}{f} \frac{\Delta x}{x}.$$
(14)

y  $\partial x f x$ Относительная ошибка будет минимальна при минимуме величины  $\left| \frac{\partial f x}{\partial x f} \right|$  при

условии постоянства  $\frac{\Delta x}{x}$ . Чтобы получить минимум величины  $\left|\frac{\partial f}{\partial x}\frac{x}{f}\right|$ , надо взять ее производную по x и приравнять полученное выражение к нулю.

## Ошибка измерения содержания рубидия

Обозначим измеряемое в опыте количество рубидия символом Rb'. Количество Rb' в образце дается уравнением (12):

$$Rb' = C_s \cdot G_s = C_r \cdot G_r \frac{K_s}{K_r} \cdot \frac{A_s}{A_r} \cdot \frac{M-T}{S-M}$$

Оценим ошибку определения Rb' как функцию изотопного состава  ${}^{85}Rb/{}^{87}Rb$  в смеси (M).

$$\left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} - \frac{\Delta x_i}{f}\right)^2,$$

где у – функция независимых переменных x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, ..., x<sub>n</sub>.

<sup>\*</sup> Если измеряемая величина является функцией нескольких переменных, то правильнее записывать выражение для относительной ошибки ее измерения в общем виде:

Нетрудно показать аналогично (13) и (14), что абсолютная ошибка

$$\Delta \mathbf{Rb'} = \frac{\partial \mathbf{Rb'}}{\partial \mathbf{M}} \cdot \Delta \mathbf{M} = \mathbf{C}_{\mathbf{T}} \mathbf{G}_{\mathbf{T}} \frac{\mathbf{A}_{\mathbf{s}}}{\mathbf{A}_{\mathbf{T}}} \cdot \frac{\mathbf{K}_{\mathbf{s}}}{\mathbf{K}_{\mathbf{T}}} \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{T}}{(\mathbf{T} - \mathbf{M})^2} \Delta \mathbf{M}, \qquad (15)$$

а относительная:

$$\frac{\Delta Rb'}{Rb'} = \frac{(S-T)M}{(S-M)(M-T)} \cdot \frac{\Delta M}{M} = B \cdot \frac{\Delta M}{M}.$$
(16)

Назовем величину В коэффициентом ошибки измерения содержания рубидия. Минимум  $\Delta Rb'/Rb'$  будет при таком значении M, когда  $\partial B/\partial M = 0$ :

$$\frac{\partial}{\partial M} \left[ \frac{(S-T)M}{(S-M)(M-T)} \right] = 0.$$
(17)

Таким образом, если продифференцировать выражение и решить полученное при этом уравнение относительно M, то получится так называемое оптимальное отношение рубидия в смеси, равное [Webster, 1960]:

$$M_{off} = \sqrt{ST}.$$
 (18)

Для используемого в лаборатории трасера (T = 0,017) M<sub>опт</sub> = 0,21.

Чтобы добавить требуемое количество трасера для достижения оптимального разбавления, надо заранее приблизительно знать измеряемое содержание элемента в образце.

В реальной работе нет необходимости точно придерживаться значения оптимального разбавления. Соотношения разбавления образца трасером могут изменяться достаточно широко без заметного увеличения погрешности измерения содержания. Это хорошо видно из графика (рис. 36), представляющего собой зависимость коэффициента ошибки *B* в выражении для относительной ошибки  $\Delta Rb'/Rb'$  от разных пропорций смешения образца и трасера. В качестве независимой переменной удобно использовать величину  $\Theta/(1+\Theta)$ , где  $\Theta = {}^{87} Rb_{ofp}/{}^{87} Rb_{T}$ . При изменении  $\Theta/(1+\Theta)$ от 0 до бесконечности изотопное отношение в смеси будет изменяться от отношения в чистом трасере до отношений в природном образце.

Из рис. 36 видно, что минимум у функции В оказывается очень пологим, т.е. коэффициент ошибки слабо зависит от пропорций смешения образца с трасером. Минимум коэффициента ошибки равен 1,18 и достигается при оптимальном разбавлении (M = = 0,21). При изменении пропорций смешения в 50 раз изотопное отношение в смеси меняется от 0,06 до 1,3, а коэффициент ошибки увеличивается только до 2,0. Такое увеличение погрешности за счет неоптимальности разбавления малосущественно.

Чем более моноизотопен трасер, т.е. отношение <sup>85</sup> Rb/<sup>87</sup> Rb в нем стремится к нулю, тем менее целесообразно вообще использование оптимального разбавления, так как  $M_{ont} = \sqrt{ST}$  при этом тоже стремится к нулю, что, вообще говоря, увеличивает ошибку измерения самого отношения.

Естественно, что погрешность измерения содержания рубидия  $\Delta Rb'/Rb'$  зависит от погрешности измерения самого изотопного отношения  $\Delta M/M$ . Пределы изменения  $\Delta M/M$  для возможного спектра изменений изотопного состава рубидия в смеси — от отношения в чистом трасере до отношения в природном рубидии — приводятся в табл. 29. Для составления таблицы взята случайная выборка.

Из табл. 29 видно, что средняя ошибка определения <sup>85</sup> Rb/<sup>87</sup> Rb для единичного опыта не превосходит 0,1%. Теперь можно оценить, какой вклад в общую ошибку определения количества рубидия вносит ошибка измерения изотопного отношения при работе с разными типами пород и минералов. В лаборатории для проб разного состава (и разного содержания рубидия) используются трасерные растворы трех концентраций, при работе с породами основного состава — раствор трасера с концентрацией рубидия 1,637 мкг/г. Во все пробы добавляется приблизительно одинаковое 132 Рис. 36. Зависимость коэффициента ошибки измерения В содержания Rb от различных пропорций смешения образца и трасера. Пунктирной лицией показана величина ошибки в случае изменения пропорций смещения в 50 раз по сравнению с оптимальным разбавлением

количество раствора трасера – 0,10–0,15 г. Навеска образца составляет около 0,05 г. При работе с ультраосновными породами и минералами, а также с пироксенами из основных пород в лаборатории используется другой раствор трасера с концентрацией рубидия 0,1688 мкг/г и тоже добавляется к навеске образца в количестве около 0,1–0,15 г. Навеска образца в этом случае составляет 0,20–0,25 г.

Естественно, что содержание рубидия в анализируемом материале различно, и соотношения рубидия в навеске и взятом количестве трасера меняются в больших пре-



делах. Крайние значения этих соотношений, а также рассчитанные ошибки измерения количества рубидия в пробах приведены в табл. 30. Для сравнения приведены погрешности измерения, характерные для оптимального разбавления. Расчет ошибки при-

водится по формуле  $\frac{\Delta Rb'}{Rb'} = B \cdot \frac{\Delta M}{M}$ ; В берется по графику рис. 36,  $\Delta M/M$  – из

данных табл. 29. Данные табл. 30 иллюстрируют сделанный выше вывод о том, что стремление к оптимальному изотопному разбавлению не представляется оправданным.

По-видимому, более важным фактором ошибки при измерении содержания рубидия является эффект масс-фракционирования при анализе изотопного состава рубидия.

#### Таблица 29

Зависимость относительной оцибки измерения изотопного отношения <sup>85</sup> Rb/<sup>87</sup> Rb от величныы самого изотопного отношения в смеси образца и трасера

Дата измерения	M = <sup>8 s</sup> Rb/ <sup>8 7</sup> Rb	$\Delta M = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (M_i - \overline{M})^2}{n-1}}$	$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta ({}^{85} \text{Rb} / {}^{87} \text{Rb})}{{}^{85} \text{Rb} / {}^{87} \text{Rb}} \cdot 100\%$
13.04.79	2,5991	0,0004	0.015
26.12.79	2,5989	0,0016	0,061
03.01.80	2,6025	0,0014	0,054
11.05.79	2,0015	0,0018	0,070
14.03.79	1,9000	0,0017	0,090
3.01.79	1,2970	0,0018	0,140
30.06.80	0,72623	0,00006	0,080
18.06.80	0,53107	0,00006	0,011
2.08.79	0,17098	0,00007	0,041
10.03.80	0,13673	0,00006	0,047
18.06.80	0,07440	0,00010	0,130
2.11.80	0,03088	0,000017	0,055
3.11.80	0,02730	0,00003	0,110
23.11.78	0,01704	0,00002	0,110
26.12.79	0,01698	0,000014	0,08

Нетрудно показать аналогично (13) и (14), что абсолютная ошибка

$$\Delta \mathbf{R}\mathbf{b}' = \frac{\partial \mathbf{R}\mathbf{b}'}{\partial \mathbf{M}} \cdot \Delta \mathbf{M} = \mathbf{C}_{\mathbf{T}}\mathbf{G}_{\mathbf{T}}\frac{\mathbf{A}_{\mathbf{s}}}{\mathbf{A}_{\mathbf{T}}} \cdot \frac{\mathbf{K}_{\mathbf{s}}}{\mathbf{K}_{\mathbf{T}}} \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{T}}{(\mathbf{T} - \mathbf{M})^2} \Delta \mathbf{M}, \tag{15}$$

а относительная:

$$\frac{\Delta Rb'}{Rb'} = \frac{(S-T)M}{(S-M)(M-T)} \cdot \frac{\Delta M}{M} = B \cdot \frac{\Delta M}{M}.$$
(16)

Назовем величину В коэффициентом ошибки измерения содержания рубидия. Минимум  $\Delta Rb'/Rb'$  будет при таком значении М, когда  $\partial B/\partial M = 0$ :

$$\frac{\partial}{\partial M} \left[ \frac{(S-T)M}{(S-M)(M-T)} \right] = 0.$$
(17)

Таким образом, если продифференцировать выражение и решить полученное при этом уравнение относительно M, то получится так называемое оптимальное отношение рубидия в смеси, равное [Webster, 1960]:

$$M_{o\pi\tau} = \sqrt{ST} . \tag{18}$$

Для используемого в лаборатории трасера (T = 0,017) M<sub>опт</sub> = 0,21.

Чтобы добавить требуемое количество трасера для достижения оптимального разбавления, надо заранее приблизительно знать измеряемое содержание элемента в образце.

В реальной работе нет необходимости точно придерживаться значения оптимального разбавления. Соотношения разбавления образца трасером могут изменяться достаточно широко без заметного увеличения погрешности измерения содержания. Это хорошо видно из графика (рис. 36), представляющего собой зависимость коэффициента ошибки *B* в выражении для относительной ошибки  $\Delta Rb'/Rb'$  от разных пропорций смешения образца и трасера. В качестве независимой переменной удобно использовать величину  $\Theta/(1+\Theta)$ , где  $\Theta = {}^{87} Rb_{ofp}/{}^{87} Rb_{T}$ . При изменении  $\Theta/(1+\Theta)$ от 0 до бесконечности изотопное отношение в смеси будет изменяться от отношения в чистом трасере до отношений в природном образце.

Из рис. 36 видно, что минимум у функции В оказывается очень пологим, т.е. коэффициент ошибки слабо зависит от пропорций смешения образца с трасером. Минимум коэффициента ошибки равен 1,18 и достигается при оптимальном разбавлении (M = = 0,21). При изменении пропорций смешения в 50 раз изотопное отношение в смеси меняется от 0,06 до 1,3, а коэффициент ошибки увеличивается только до 2,0. Такое увеличение погрешности за счет неоптимальности разбавления малосущественно.

Чем более моноизотопен трасер, т.е. отношение <sup>85</sup> Rb/<sup>87</sup> Rb в нем стремится к нулю, тем менее целесообразно вообще использование оптимального разбавления, так как  $M_{ont} = \sqrt{ST}$  при этом тоже стремится к нулю, что, вообще говоря, увеличивает ошибку измерения самого отношения.

Естественно, что погрешность измерения содержания рубидия  $\Delta Rb'/Rb'$  зависит от погрешности измерения самого изотопного отношения  $\Delta M/M$ . Пределы изменения  $\Delta M/M$  для возможного спектра изменений изотопного состава рубидия в смеси – от отношения в чистом трасере до отношения в природном рубидии – приводятся в табл. 29. Для составления таблицы взята случайная выборка.

Из табл. 29 видно, что средняя ошибка определения <sup>85</sup> Rb/<sup>87</sup> Rb для единичного опыта не превосходит 0,1%. Теперь можно оценить, какой вклад в общую ошибку определения количества рубидия вносит ошибка измерения изотопного отношения при работе с разными типами пород и минералов. В лаборатории для проб разного состава (и разного содержания рубидия) используются трасерные растворы трех концентраций, при работе с породами основного состава — раствор трасера с концентрацией рубидия 1,637 мкг/г. Во все пробы добавляется приблизительно одинаковое 132 Рис. 36. Зависимость коэффициента ошибки измерения В содержания Rb от различных пропорций смешения образца и трасера. Пунктирной линией показана величина ошибки в случае изменения пропорций смещения в 50 раз по сравнению с оптимальным разбавлением

количество раствора трасера – 0,10--0,15 г. Навеска образца составляет около 0,05 г. При работе с ультраосновными породами и минералами, а также с пироксенами из основных пород в лаборатории используется другой раствор трасера с концентрацией рубидия 0,1688 мкг/г и тоже добавляется к навеске образца в количестве около 0,1--0,15 г. Навеска образца в этом случае составляет 0,20--0,25 г.

Естественно, что содержание рубидия в анализируемом материале различно, и соотношения рубидия в навеске и взятом количестве трасера меняются в больших пре-



делах. Крайние значения этих соотношений, а также рассчитанные ошибки измерения количества рубидия в пробах приведены в табл. 30. Для сравнения приведены погрешности измерения, характерные для оптимального разбавления. Расчет ошибки при-

водится по формуле  $\frac{\Delta Rb'}{Rb'} = B \cdot \frac{\Delta M}{M}$ ; В берется по графику рис. 36,  $\Delta M/M$  – из

данных табл. 29. Данные табл. 30 иллюстрируют сделанный выше вывод о том, что стремление к оптимальному изотопному разбавлению не представляется оправданным.

По-видимому, более важным фактором ошибки при измерении содержания рубидия является эффект масс-фракционирования при анализе изотопного состава рубидия.

#### Таблица 29

Зависимость относительной ошибки измерения изотопного отношения <sup>85</sup> Rb/<sup>87</sup> Rb от величины самого изотопного отношения в смеси образца и трасера

Дата измерения	M = <sup>8 s</sup> Rb/ <sup>8 7</sup> Rb	$\Delta M = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (M_i - \overline{M})^2}{n-1}}$	$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta ({}^{\$5} Rb / {}^{\$7} Rb)}{{}^{\$5} Rb / {}^{\$7} Rb} \cdot 100\%$
13.04.79	2,5991	0,0004	0,015
26.12.79	2,5989	0,0016	0,061
03.01.80	2,6025	0,0014	0,054
11.05.79	2,0015	0,0018	0,070
14.03.79	1,9000	0,0017	0,090
3.01.79	1,2970	0,0018	0,140
30.06.80	0,72623	0,00006	0,080
18.06.80	0,53107	0,00006	0,011
2.08.79	0,17098	0,00007	0,041
10.03.80	0,13673	0,00006	0,047
18.06.80	0,07440	0,00010	0,130
2.11.80	0,03088	0,000017	0,055
3.11.80	0,02730	0,00003	0,110
23.11.78	0,01704	0,00002	0,110
26.12.79	0,01698	0,000014	0,08

Образец	Концентрация Rb, мкг/г	Содержание Rb в опыте, мкг	Rb <sub>s</sub> /Rb <sub>T</sub>	M = <sup>8 \$</sup> Rb/ <sup>8 7</sup> Rb	$\frac{\Delta Rb}{Rb} \cdot 100\%$
Габбро.	(0.1	0.005	0.03	0.0395	0.18
диабаз	{ 0.9	0,046	0,28	0,21007	0.12
	1,5	0,075	0,46	0,325	0,12
Диопсиды	(0,006	0,0015	0,09	0,0813	0,13
энстатиты,	0,024	0,0047	0,28	0,21 <sub>007</sub>	0,12
оливины	0,25	0,05	2,96	1,205	0,19
Холостой опыт	<b>`</b> _	0,0005	0,06	0,06	0,14

Оценка погрешности (минимальная, средняя, максимальная) измерения содержания при разных соотношениях образца и трасера

Этот эффект для таких двухизотопных элементов, как рубидий, не поддается количественной оценке. Учет коэффициента фракционирования масс, по существу, сводится к его стабилизации путем выполнения одинаковых условий измерений рубидия в разных опытах. В свою очередь, стабилизация условий ионизации и измерения рубидия в большой степени контролируется чистотой выделенного препарата рубидия. Итак, реальная ошибка измерения содержания рубидия определяется не подбором соотношений образца и трасера в смеси, а качеством химической обработки образца.

## Ошибка измерения содержания стронция

Для стронция выражение погрешности измерения значительно сложнее, чем для рубидия. Это связано с тем, что для стронция в опыте с трасером одновременно определяется коэффициент масс-дискриминации и содержание стронция (см. формулы 7 и 9). Все измеренные отношения ( $M'_1$ ,  $M'_2$ ,  $M'_3$ ) корректируются в соответствии с вычисленным коэффициентом масс-дискриминации  $\alpha$ , и по этим нормированным значениям определяется содержание стронция. Поэтому в выражении (9) для расчета содержания стронция отношение  $M_1 = {}^{84}$  Sr/ ${}^{86}$  Sr не является независимой переменной, как это было для рубидия. Оно зависит от коэффициента масс-дискриминации  $\alpha$ , который, в свою очередь, является функцией двух переменных – измеренных отношений  $M'_1$  и  $M'_3$ .

Обозначим символом Sr' количество стронция, измеряемое в опыте (9):

$$\operatorname{Sr}' = \operatorname{C}_{\mathrm{s}} \cdot \operatorname{G}_{\mathrm{s}} = \operatorname{C}_{\mathrm{T}} \cdot \operatorname{G}_{\mathrm{T}} \frac{\operatorname{K}_{\mathrm{s}}}{\operatorname{K}_{\mathrm{T}}} \cdot \frac{\operatorname{A}_{\mathrm{s}}}{\operatorname{A}_{\mathrm{T}}} \cdot \frac{\operatorname{T}_{1} - \operatorname{M}_{1}}{\operatorname{M}_{1} - \operatorname{S}_{1}}$$

Аналогично выражению (16) для рубидия относительная погрешность измерения стронция в зависимости от  $M_1 = {}^{84} Sr / {}^{86} Sr$  запишется следующим образом:

$$\left(\frac{\Delta Sr'}{Sr'}\right)^{2} = \left[\frac{(S_{1} - T_{1})M_{1}}{(M_{1} - S_{1})(T_{1} - M_{1})}\right]^{2} \cdot \left(\frac{\Delta M_{1}}{M_{1}}\right)^{2}.$$
(19)

 $M_1$  для стронция представляет собой функцию от  $M_1'$  и  $M_3'$ . Из выражений (5а) и (7) получаем

$$M_{1} = M'_{1} (1 + 2\alpha) = \frac{M'_{1} [2M'_{3} (T_{1} - S_{1}) + T_{3}S_{1} - T_{1}S_{3}]}{M'_{1} (T_{3} - S_{3}) + M'_{3} (T_{1} - S_{1})}.$$
 (20)

Оценим теперь  $\Delta M_1/M_1$  — погрешность определения отношения  $M_1 = {}^{84}Sr/{}^{86}Sr$  при различных пропорциях смешения образца и трасера:

$$\left(\frac{\Delta M_1}{M_1}\right)^2 = \left(\frac{\partial M_1}{\partial M_1'} \cdot \frac{\Delta M_1'}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial M_1}{\partial M_3'} \cdot \frac{\Delta M_3'}{M_1}\right)^2.$$
 (21)

 $\partial M_1 / \partial M'_1$  и  $\partial M_1 / \partial M'_3$  получим дифференцированием выражения (20):

$$\frac{\partial M_1}{\partial M_1'} = \frac{M_3' (T_1 - S_1) [2M_3' (T_1 - S_1) + T_3 S_1 - T_1 S_3]}{[M_1' (T_3 - S_3) + M_3' (T_1 - S_1)]^2}; \qquad (22)$$

$$\frac{\partial M_1}{\partial \tilde{M}'_3} = \frac{M'_1 (T_1 - S_1) [2M'_1 (T_3 - S_3) - (T_3 S_1 - T_1 S_3)]}{[M'_1 (T_3 - S_3) + M'_3 (T_1 - S_1)]^2}$$
(23)

Для оценки ошибки делаем два допущения.

Будем считать, что относительные ошибки измерения отношений  $\Delta M_1/M_1$  и  $\Delta M_3/M_3$  равны между собой. Так как обычно коэффициент масс-дискриминации мал, то для оценки ошибки можно считать, что  $M_1 \simeq M_1'$  и  $M_3 \simeq M_3'$ . Пользуясь формулами (19–25), можно вычислить ошибку измерения содержания стронция для разных соотношений трасера и образца:

$$\left(\frac{\Delta Sr'}{Sr'}\right)^{2} = \frac{2M_{1}^{\prime 2} \cdot M_{3}^{\prime 2} \left[2M_{1}^{\prime} \left(T_{3} - S_{3}\right) - T_{3}S_{1} + T_{1}S_{3}\right]^{2}}{\left[M_{3}^{\prime} \left(M_{1}^{\prime} - S_{1}\right) + M_{1}^{\prime} \left(M_{3}^{\prime} - S_{3}\right)\right]^{2} \left[M_{1}^{\prime} \left(T_{3} - M_{3}^{\prime}\right) + M_{3}^{\prime} \left(T_{1} - M_{1}^{\prime}\right)\right]^{2}} \left(\frac{\Delta M_{1}^{\prime}}{M_{1}^{\prime}}\right)^{2}$$
(24)

В выражении (24) обозначим коэффициент ошибки А следующим образом:

$$\left(\frac{\Delta Sr'}{Sr'}\right)^2 = A^2 \cdot \left(\frac{\Delta M_1'}{M_1'}\right)^2$$

На таком же, как и для рубидия, графике зависимости коэффициента ошибки A от разных пропорций образца и трасера для используемого в лаборатории конкретного трасера ( $T_1 = 10,130$ ,  $T_3 = 3,3505$ ) результаты представлены как функция величины  $\Theta/(1+\Theta)$ , где  $\Theta = {}^{86}Sr_{06p}/{}^{86}Sr_{T}$  (рис. 37, кривая 1). Так же как и в случае с рубидием, здесь можно работать в широких пределах пропорций разбавления образца трасером.

Коэффициент ошибки содержания A в выражении  $\left(\frac{\Delta Sr'}{Sr'}\right)^2 = A^2 \left(\frac{\Delta M'_1}{M'_2}\right)^2$  не будет

превышать величины 2 для  $\Theta/(1+\Theta)$  в пределах от 0,8 до 0,99. Эти пределы  $\Theta/(1+\Theta)$ будут соответствовать величине  $M'_1 = ({}^{84} Sr/{}^{86} Sr)_{_{H3M}}$  от 2 до 0,16 и, в свою очередь, величина  ${}^{86} Sr_{ofp}/{}^{86} Sr_{r}$  будет изменяться от 4 до 100. Особенностью метода двойного изотопного разбавления применительно к стронцию является возникновение особой точки, характеризующейся так называемой критической смесью образца и трасера. В окрестности этой точки ошибка рассчитанного коэффициента масс-дискриминации становится бесконечно большой. За счет этого возрастает ошибка определения содержания стронция. Положение этой точки связано с конкретными параметрами используемого трасера и определяется степенью обогащения трасера по изотопу  ${}^{86}$ Sr. Если  $T_3 \ge S_3$ , то указанная особенность вообще не возникает (см. рис. 37, кривая 2) [Гольцман и др., 1975].

Рис. 37. Зависимость коэффициента ошибки измерения A содержания Sr от различных пропорций смешения образца и трасера

<sup>1 -</sup> для трасера, используемого в лаборатории (T<sub>1</sub> = = 10,1236; T<sub>3</sub> = 3,3505); 2 - для трасера, обогащенного по <sup>8 в</sup>Sr для исключения особой точки (T<sub>1</sub> = 10,13; T<sub>3</sub> = = 8,375)



Двойное изотопное разбавление часто применяют для определения в одном опыте и содержания, и изотопного состава стронция. При необходимости измерять изотопный состав стронция с точностью до сотых долей процента это представляется неудобным. Неизбежная ошибка в определении изотопного состава трасера приводит к дополнительной ошибке измерения изотопного состава стронция в образце. Поэтому в лаборатории изотопный состав и содержание стронция определяют или из разных навесок, или после разделения раствора разложенной пробы. Заметим, кроме того, что определение содержания стронция и изотопного состава стронция в разных опытах обеспечивает статистическую независимость ошибок определения этих величин, что полезно для обработки результатов.

### ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПРОБ

Приняты три варианта химической обработки образцов в зависимости от задачи исследований. В первом варианте в навеске образца определяется только изотопный состав стронция, во втором — только концентрация рубидия и стронция методом изотопного разбавления. В третьем варианте в одной навеске определяются изотопный состав стронция и концентрация рубидия и стронция. Условно последовательность обработки образцов в разных вариантах показана на рис. 38. Измерение изотопного состава стронция, а также концентраций рубидия и стронция из разных навесок делается для образцов с низкими содержаниями рубидия и стронция (ультраосновные породы и их минералы).



Рис. 38. Схемы последовательности обработки проб

4 – изотопный состав; б – изотопное разбавление; в – деление на изотопный состав и изотопное разбавление после разложения. М.С. – масс-спектрометр; И.Р. – изотопное разбавление, И.С. – изотопный состав

#### Разложение проб

Для всех трех вариантов разложение проб происходит одинаково. Оно ведется во фторопластовых капсулах в автоклавах из нержавеющей стали (рис. 39). В лаборатории используется два типа капсул. Первоначально мы пользовались капсулами (рис. 39, *a*), форма которых была предложена Т. Кроу [Krogh, 1973]. Затем были изготовлены более простые капсулы с плоской крышкой (рис. 39, *b*). После разложения крышка легко открывается при нажимании на нее в направлении, перпендикулярном оси капсулы. Проточка в крышке сделана для того, чтобы не дать ей полностью соскользнуть с поверхности капсулы. Для этой же цели используется охранное кольцо; при операциях упаривания кольцо служит подставкой под крышку капсулы. Очень важно, что в дне капсулы сделано конусообразное углубление, в котором собирается последняя капля испаряющейся жидкости, и интересующий нас компонент раствора концентрируется почти в одной точке.

Навеска загружаемого в капсулу образца не превышает 250-300 мг в зависимости от концентраций рубидия и стронция. Если в навеске предполагается определять только концентрации элементов, то сразу после взятия навески в капсулу добавляются трасеры рубидия и стронция. Мерным объемом добавляется около 1 см<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> и 2-3 см<sup>3</sup> HF. Капсулы помещаются в автоклавы и выдерживаются в сущильном шкафу



– 0งนนเอกทองน์ 603อินุx

Рис. 39. Схемы капсул для разложения образцов и бюкса для упаривания кислот

а – капсула, корпус и крышка; б – упрощенная модель капсулы с плоской крышкой, корпус, крышка и охранное кольцо; в – бюкс, корпус и крышка (размеры, мм)

Рис. 40. Схема бокса для упаривания кислот при обработке образца

1 — фторопластовый стакан с отверстиями для выхода паров кислоты и воздуха и для кварцевой трубки с электролампой; 2 — крышка стакана с проточкой для бюкса и отверстиями для прохода воздуха; 3 — кварцевая трубка с галогенной лампой накаливания и штуцером для продувки воздуха; 4 — подставка со штуцером для подачи воздуха; 5 — электроплитка, спираль из нихрома (d = = 0,5 мм) во фторопласте



при температуре 200°C до двух суток для разложения образца. После вскрытия автоклава капсула открывается и ставится в бокс для упаривания.

Конструкция применяемых боксов показана на рис. 40. Они сделаны из стандартного фторопластового стакана с крышкой, емкостью 0,5 л (ТУ 95-143-73). Упаривание растворов ведется галогенной лампой КГМ-24—150 и, кроме того, маломощной (около 15 Вт) плиткой, сделанной из фторопласта. После отдымливания паров HClO<sub>4</sub> к образцу добавляется 6 н. HCl. Как правило, уже на этом этапе образец полностью растворяется. Если же в растворе кислоты виден осадок, приходится повторить упаривание с HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>.

Для растворения пробы обычно достаточно добавления 1-2 см<sup>3</sup> 6 н. HCl. В том случае, если разложенный образец делится для определения изотопного состава и содержаний рубидия и стронция, количество 6 н. HCl увеличивается до 6-8 г и проба делится на две аликвоты, которые взвещиваются после остывания капсул.

В случае третьего варианта обработки (разделение навески после разложения) к аликвоте, предназначенной для определения содержаний элементов, добавляются трасеры, капсула снова ставится в автоклав и выдерживается при 200°С 6-8 ч для лучшей гомогенизации вещества образца и трасера.

После полного высущивания образца осадок растворяется примерно в 1,5 см<sup>3</sup> 2 н. HCl. Проба центрифутируется (7000 об/мин, 30 мин) во фторопластовых пробирках с крышками, и прозрачный раствор переносится в хроматографическую колонку.

Фракции рубидия и стронция, взятые из хроматографической колонки, высушиваются, растворяются в HCl соответствующей нормальности и пропускаются через вторую серию колонок. Выделенные из них рубидий и стронций переводятся в нитраты, высушиваются и хранятся до масс-спектрального анализа.

## Хроматографическое выделение рубидия и стронция

В лаборатории применяются два типа хроматографических колонок, выполненных из кварца. Колонки заполнены ионообменной смолой (Bio-Rad, 50 W x 8, 200-400 меш). Высота смолы в них составляет около 200 мм, а диаметр колонки для первого пропускания – 11 мм, для второго – 7 мм (рис. 41). Главная цель операции хроматографирования – выделение чистого препарата стронция. Хороший показатель такой чистоты – изотопный состав рубидия в стронциевой фракции при изотопном разбавлении образца. Если отделение стронция от рубидия полное, то рубидий в





Рис. 41. Схематический чертеж хроматографической колонки (размеры, мм)

Рис. 42. Кривые элюнрования 2н. HCl для Rb, Mg, Ca и Sr



Рис. 43. Кривая элюирования 0,6н. НСІ для Rb. Длина колонки 220 мм, внутренний диаметр 7 мм Рис. 44. Кривая элюирования 2н. НСІ для Sr. Длина колонки 200 м, внутренний диаметр 7 мм



Рис. 45. Система из пяти хроматографических колонок для двойного пропускания (I, II) образцов на изотопный состав (И.С.) и изотопное разбавление (И.Р.). Давление в колонках создается сифонным перетеканием воды из верхней бутыли в нижнюю. Обратный подъем воды производится с помощью вакуумной откачки из верхней бутыли. Давление подается по полиэтиленовому шлангу, надеваемому на колонку

Рис. 46. Пробка для хроматографической колонки

1 — муфта, одеваемая на колонку; 2 — прокладка из вакуумной резины; 3 — наконечник (заглушка) (размеры, мм)

Таблица 31 Хроматографическое выделение Rb и Sr

Последовательность элюнрования	Суммарное время, мин	Последовательность элюнрования	Суммарное время, мин
Внесен образец в 1,5 мл 2 н. НСІ	0	Залито 73 г 2 н. HCl	50
Добавлено 2 г 2 н. НС1	3	Залито 15 г 2 н. НСІ и отобрана	
Добавлено 15 г 2 н. НС1	10	фракция Sr	
Залито 58 г. 2 н. НСІ	25	Залито 300 г 4 н. НС1	60
Залито 15 г 2 н. НСІ и отобрана	30	Залито 30 г 2 н. НСІ	150
фракция Rb			

стронциевой фракции будет иметь природный изотопный состав фонового рубидия. В противном случае он окажется смещенным из-за добавки рубидия из трасера. Практически не удается добиться полной очистки стронция от рубидия при одном пропускании раствора через колонку. Кроме того, важное значение имеет степень очистки рубидиевой фракции от магния и стронциевой – от кальция, поскольку и магний, и кальций содержатся в породах основного-ультраосновного состава в очень больших количествах.

На рис. 42 приведены кривые элюнрования, полученные по колонке первого пропускания. Кривые выхода магния и рубидия почти совпадают. Частично перекрываются также выходы кальция и стронция. Судя по графику, кривые выхода рубидия и стронция полностью разрешены. Однако даже при таком разрешении вклад хвоста пика рубидия в пик стронция все еще слишком велик. Поэтому все образцы пропускают через колонки повторно. Для повторного пропускания объем колонок сделан меньшим (за счет меньшего диаметра), поскольку концентрация растворов после первого пропускания значительно снижается.

Рубидий элюируется 0,6 н. HCl, что полностью позволяет отделить его от магния. Стронций элюируется той же 2 н. HCl, и после второго пропускания почти полностью освобождается от кальция. Кривые выхода рубидия и стронция из малых колонок показаны на рис. 43 и 44.

Удобно иметь систему из пяти колонок: две большие колонки первого пропускания: одна — для работы без трасера (И.С.), другая — для работы с трасером (И.Р.); три маленькие колонки используются для повторного пропускания: одна для выделения стронция на определение его изотопного состава, две другие — для лучшей очистки рубидиевой и стронциевой фракции образца в опыте с трасером (рис. 45). Скорость протекания кислоты через колонки очень маленькая, и, чтобы сократить время хроматографирования, в колонке создается избыточное давление, равное примерно 4 м водяного столба. В результате весь процесс элюирования занимает менее 1 ч (табл. 31). Нужно помнить только, что давление в колонке должно быть снято, пока над слоем смолы есть слой кислоты. В противном случае в смолу заходит воздух и требуется перепаковка колонки. После работы колонка закрывается специальной пробкой (рис. 46) и над слоем смолы оставляется некоторое количество кислоты.

При элюировании необходимо строго следить за плотностью используемой кислоты и проводить элюирование при одной и той же температуре или учитывать температурную поправку на плотность используемой кислоты. Практически удобно готовить кислоту для элюирования сразу в большом объеме, так как точное приготовление кислоты нужной плотности занимает довольно много времени.

Плотность кислоты определяется весовым способом с помощью пикнометра. В лаборатории используются кислоты следующих плотностей (при 20°С): 2 н. HCl – 1,0357 г/см<sup>3</sup>; 0,6 н. HCl – 1,0084 г/см<sup>3</sup>. Весь ход химической обработки фиксируется в протоколе стандартной формы (см. Протокол I). I. Протокол химической обработки пробы, обр. 668, габбро, валовая проба Деление на И.Р. и И.С.

05.05.80 Навеска, г Разложение муфель 8<sup>00</sup> 05.05.80 - 109.40745 Капс. 6 + обр. HF - 3<sup>-</sup>мл снят 1200 06.05.80 Капс. 6 - 109.28430 НСЮ4 - б калель Т 200° С 28 ч. Навеска - 0.12315 HNO<sub>1</sub> - -Упаривание: бокс 4 + HCl O<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HCl 6 н. – деление Капс. 6 + раствор - 110.98985 - 109.74250 Капс. 25 + раствор Капс. б - 109.28430 Капс. 25 -107.71275 Аликвота на И.Р. – 1.70555 Аликвота на И.С. - 2.02975 Навеска на И.Р. – 0,0562 г Навеска на И.С. - 0,0670 г Добавление трасеров Sr \* Rb\*08.05.80 Kanc. 6 + Sr \* + Rb\* - 111.28190  $C_{Bb*}^{87} = 1,6005 \text{ MKr/r} \underline{Bec \ Rb*} = 0,05300 \text{ r}$  $C_{Sr^{*}}^{*} = 0,1997 \text{ MKr/r} \text{ Bec } Sr^{*} = 0,23925 \text{ r}$ Капс. 6 + Sr \* - 111.22890 Капс. б (с раств.) - 110,98965 Автоклав 10 ч 200° С Упаривание: бокс 5, HCl 2 н. Центрифуга – гнездо 1 – капс. 6 1-е пропускание, колонка 1, образец – 30 капель 13.05.80 68 г HCl 2 н. + 22 г (Rb бюкс 108) Упаривание: бюкс 108, бокс 5 58 г=HCl 2н. + 14 г (Sr бюкс 18) Упаривание: бюкс 18, бокс 6 Rb – второе пропускание 13.05.80 Sr - второе пропускание 14.05.80 колонка 12, образец – б капель колонка 3, образец – 6 капель 95 г HCl 0,6 н + 25 г (Rb бюкс 108) 52 г HCl 2 н. + 12 г (SI бюкс 18) Упаривание: бюкс 108, бокс 5 Упаривание: бюкс 18, бокс 6 Изотопный состав Упаривание: капс. 25, бокс 4, HCl 2 н. Центрифуга – гнездо 2 – капс. 25 1-е пропускание, колонка 10, образец – 30 капель 13.05.80 120 г HCl 2 н. + 20 г (бюкс 84). Упаривание: бюкс 84, бокс 4 2-е пропускание, колонка 5, образец – 6 капель 13.05.80 65 г HCl 2 н. + 20 г (бюкс 84) Упаривание: бюкс 84, бокс 4 Примечание. Данные, фиксируемые оператором, набраны курсивом (капс. – капсула; И.С. - изотопный состав, И.Р. - изотопное разбавление).
Вода в лаборатории подвергается 4-кратной перегонке. Водопроводная вода первоначально перегоняется в стандартном дистилляторе марки Д-25 из нержавеющей стали. Последующие три ступени перегонки мы производим в пураторах, выполненных из стекла пирекс<sup>1</sup>.

Азеотропная смесь HCl перегоняется в пирексе и два раза в кварце. При необходимости получить особо чистую кислоту она подвергается еще одной перегонке (рис. 47) во фторопласте без кипения [Mattinson, 1972]. НF концентрации около 45% дважды перегоняется во фторопласте без кипения. HNO<sub>3</sub> исходной концентрации 70% также перегоняется во фторопласте дважды без кипения. HClO<sub>4</sub> трижды перегоняется в специальном аппарате из кварцевого стекла (рис. 48) при пониженном давлении. Вы-









Рис. 47. Схема перегонного аппарата для очистки кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF) во фторопласте без кипения (размеры, мм)

Рис. 48. Схема перегонного аппа- *Отначна* рата из кварцевого стекла для очистки HClO<sub>4</sub>

> нагреватель; 2 – колба с исходной кислотой; 3 – приемная колба; 4 – соединительная трубка холодильника; 5 – расширитель; 6 – конденсатосборник (размеры, мм)

пускаемая промышленностью хлорная кислота обычно имеет концентрацию немного ниже азеотропной смеси. Поэтому первая порция конденсата выбрасывается. В лаборатории для перегонки HClO<sub>4</sub> используют кварцевые колбы емкостью около 0,4 л. Колбы и дефлегматор закрываются асбестовой тканью. Соединительная трубка между колбами не имеет принудительного охлаждения. Для спокойной и безопасной пере-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В настоящее время две последние ступени перегонки воды выполнены целиком из кварца.

Таблица 32

Содержания Rb и Sr в исходных (1) и очищенных (2) реактивах, иг/г

Реактив	1		2		
	Rb	Sr	Rb	Sr	
Н,О	0,1*	0,1*	0,003±0,001	0,010±0,005	
HCI	0,015±0,003	0,2±0,05	0,004±0,001	0,030±0,010	
HF		_	0,015±0,003	0,030±0,010	
HNO,	_	_	0,008±0,002	0,010±0,005	
HCIO,	0,10±0,02	11,0±0,1	0,010±0,005	0,030±0,010	

• Содержания в воде после первой перегонки в стандартном дистилляторе (Д-25) из нержавеющей стали.

Таблица 33

Вклад Rb и Sr из различных реактивов и при химических операциях в суммарный холостой опыт

Реактив		Rb		Sr		
	концентра- ция в реак- тиве, нг/г	количест- во реакти- ва в опыте, г	вносится при хими- ческой об- работке, нг	концентра- ция в реак- тиве, нг/г	КОЛИЧЕСТ- ВО реакти- Ва в опыте, Г	вносится при хими- ческой об- работке, нг
HF	0,015	3	0,045	0,03	3	0,09
HCIO,	0,010	2	0,020	0,03	2	0,06
HC1	0,004	7	0,028	0,03	13	0,39
H,O	0,003	23	0,070	0,01	22	0,22
Ионообменная.	-	-	0,36	-	-	3,0
Bcero			0.52			3.76
реальный * холостой опыт	-	-	0,5±0,1	-	-	5±1

•В настоящее время содержания Rb и Sr в холостых опытах упали до 0,1 и 1 нг соответственно.

гонки очень важно подобрать мощность нагревателя. Контролировать ее лучше всего по температуре трубки ниже места впайки расширителя; она должна быть около 50° (т.е. некоторое время трубку можно держать рукой, не обжигаясь). Представление о качестве очистки дают табл. 32 и 33.

# ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ

При работе с малыми количествами вещества и особенно с низкими отношениями Rb/Sr к масс-спектрометру предъявляются очень высокие требования. Им отвечает, в частности, прибор MAT-260 фирмы "Вариан" (ФРГ – Швейцария), на котором проводились наши исследования.

# Общая конструкция масс-спектрометра МАТ-260

Принципиальная оптическая схема прибора аналогична примененной в отечественном масс-спектрометре МИ-1201. В нем используется 90°-ный анализатор с радиусом траектории движения ионов 23 см и "косым" входом, который обеспечивает фокусировку в магнитном поле пучка ионов по вертикали. Камера откачивается двумя ионо-геттерными насосами до вакуума, который обеспечивает заданные характеристики  $(P \le 10^8 \text{ тор})$ . Область ионного источника откачивается форвакуумным и турбомолекулярным насосами. Последний создает разрежение в области ионного источника около  $10^{-7}$  тор, причем выход на рабочий вакуум обеспечивается через 1-2 ч после начала откачки от атмосферного давления. Кроме того, в области ионного источника помещается азотная ловушка, которая при заполнении ее жидким азотом повышает разрежение до  $10^{-8}$  тор.

Катодные блоки располагаются на сменном многопозиционном (13 позиций) барабане и состоят из двух ленточек, расположенных на расстоянии 0,6 мм друг от друга. Одна из них используется в качестве ионизатора, другая — испарителя. Обе ленточки расположены торцом к плоскости вытягивающей линзы. Именно благодаря такому решению удается помещать ленточки так близко одна к другой. Это очень выгодно для повышения эффективности ионизации и уменьшения эффектов дискриминации. При анализе стронция, например, можно вести измерения, нагревая только лентуионизатор. Ее энергии хватает и для испарения вещества с ленты-испарителя, и для его ионизации. В результате происходит испарение с поверхностной пленки нанесенной пробы, что обусловливает меньший эффект изотопного фракционирования элементов в ходе испарения, чем при прогреве всей массы вещества лентой-испарителем.

При барабанном расположении лент можно вручную выбирать любое из 13 положений для анализа без нарушения вакуума. При желании можно вести тренировку образцов в задаваемом режиме одновременно для двух последующих за анализируемым положений. Предусмотрен автоматический режим измерений, при котором все 13 или любое меньшее число положений анализируется без вмешательства оператора.

Приемник ионов имеет два коллектора и электронный умножитель. Соответствующие им три входные щели расположены в фокальной плоскости. Ни в источнике ионов, ни в приемнике нет ни одной регулируемой щели. Расстояние между двумя коллекторами устанавливается вручную при снятом приемнике. Двухколлекторная система предназначена специально для измерений изотопных отношений <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr.

Входные сопротивления электрометров  $-1 \cdot 10^{11}$  Ом. Магнитное поле может управляться от общей системы развертки или от системы автоматического сканирования по любым из 13 выбираемых каналов. В каждом из каналов вручную предварительно устанавливается требуемая напряженность магнитного поля (масса), которая в каждой зоне может быть выбрана в пределах всего диапазона масс. От точности предварительной ручной настройки масс по зонам зависит результат измерения. Настройка по зонам сохраняется в течение нескольких месяцев, а коррекция настройки ежедневно проводится ручкой общего смещения магнитного поля.

Все управление прибора и выдача результатов измерений производятся электронным калькулятором HP-9325. Измерения интенсивностей ионных токов ведутся с помощью этого калькулятора на одной из двух заранее выбранных шкал: 2 и 10 В. В случае выхода измеряемых сигналов за предел выбранной шкалы результаты измерений искажаются. За изменением сигнала в ходе измерения можно следить по ленте самописца или по информации, выдаваемой калькулятором на цифропечать. Перед началом анализа рекомендуется проводить так называемую калибровку измерительного тракта по одной из автоматических программ, включающую фиксацию (рис. 49): 1) нулевой линии усилителя постоянного тока (УПТ) в виде числа импульсов (частоты) на шкале 2 В при закороченном входе усилителя; 2) то же, для шкалы 10 В; 3) общего числа импульсов на всю шкалу 2 В; 4) то же, для шкалы 10 В; 5) нулевой линии УПТ с подключенным электрометром на шкале 2 В; 6) то же, на шкале 10 В.

На калибровку расходуется около 10 мин. Данные последней калибровки хранятся в памяти машины и учитываются в расчетах. Реальная нестабильность калибровки составляет не более нескольких импульсов (счетов) в течение продолжительного времени. Если руководствоваться рекомендацией и проводить калибровку перед каждым измерением, то можно уверенно фиксировать двухвольтовый сигнал с точностью 100 000 ± 1 импульс, т.е. реальная чувствительность схемы составляет 2000 ± 0,02 мВ для 2-вольтовой и 10 000 ± 0,5 мВ для 10-вольтовой шкал.

# CALIBRATION

far(1), sem(0)?

		1
1	f0(2V)=	1006
2	f0(10Y)=	9 <b>90</b>
3	f2(2V)=	99622
4	f2(10V)=	20716
5	fu(2V)=	921
6	fu(10V)=	972

Рис. 49. Пример записи результата калибровки измерительного тракта прибора (пояснения см. в тексте)

Рис.	50.	Прі	имер	запи	СИ	экспе	ри-
мента	ап	ри	анал	изе	НЗ	отопн	ого
соста	ва						

Рис. 51. Пример записи результата измерения одной серии изотопного отношения Sr в эталоне E.a.A.

14.0 М 8.276647 М 0.700515 Μ 0.990014 M 0.000309 rtc T2(min): 20.7 MAT 260 date: exp.: 1 sample: 777.0000000 run not з 88/ 86 mean(D): 8.357971 std.dev.(D): 0.000638 rel.dev.(D)(%): 0.007630 outliers(D): R(cor): 8.556971 1.00000000 cort R87/86(c&n) mean(D): 0.708008 std.dev.(D): 0.000067 rel.dev.(D)(%): 0.009408 outliers(D): R(cor): 0.716338 cort 1.00000000 85/ 86 mean(D): 0.000249 std.dev.(D): 0.000018

rel.dev.(D)(%):

R(cor): 0.000247

Рис. 51

outliers(D):

cort

7.059942

1.00000000

з

rtc Tl(min):

Перед началом измерений в программу калькулятора вводятся данные по так называемому эксперименту. Пример записи одного из экспериментов приведен на рис. 50. Первая серия вопросов в диалоге вычислительная машина-оператор касается выбранных каналов измерения и измеряемых массовых чисел на этих каналах. Затем фиксируются шкала измерения по каждому каналу, время интегрирования каждого из выбранных пиков и время выжидания до начала интегрирования при смене каналов, общее для всех каналов. Машина сама вычисляет требуемые отношения, которые задаются в эксперименте в виде отношений напряжений по каналам. При желании можно задать коэффициенты коррекции по каждому измеряемому отношению и коэффициент дискриминации, которые будут учтены при расчете.

massdiscr:

dev.limit:

R87/86c&n: yes=1:

Рис. 50

scanst

runst

1.00000000

.10

1.2

5

1

Далее задается число сканов, т.е. число сканирований по выбранным каналам. По 1/2 10. Зак. 187 145

каждому скану можно получить измеренное отношение. После выполнения заданного числа сканов, которое составляет одну серию (ран), выдаются средние значения измеряемых отношений и внутренние погрешности измерений, затем продолжается сканирование в пределах следующего рана. Число ранов также задается. Измерения внутри одного рана автоматически обрабатываются по специальному критерию (Диксона), выпадающие значение отбрасываются и не учитываются в вычислении среднего. Жесткость этого критерия определяется специальным коэффициентом, который задается оператором.

Наконец, последний ответ, который должен дать оператор в диалоге с машиной, касается вопроса, нужно ли корректировать и нормировать отношение <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. Любое изменение в ответах оператора потребует записи нового или переписывания старого эксперимента. Возможность одновременно хранить на кассете 10 записей различных экспериментов практически перекрывает реальные потребности. Вызов нужного эксперимента осуществляется простым набором на клавиатуре машины его номера. Настройка пиков на каналы производится вручную — машина ее не контролирует.

Усредненные данные по изотопным отношениям выдаются в каждой серии (ране). Мы обычно запрашиваем пять серий по 10 измерений (сканов) в каждой серии. При анализе стронция калькулятор автоматически вводит поправки на концентрацию рубидия (по интенсивности сигнала <sup>85</sup>Rb) и нормирует отношение <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr по принимаемому значению <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 8,37521. Коррекция на рубидий берется согласно выражению

$$({}^{87}\mathrm{Sr}/{}^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{Kop}} = ({}^{87}\mathrm{Sr}/{}^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{Kop}} - K({}^{85}\mathrm{Rb}/{}^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{H3M}},$$

где  $K = 0,386 = {}^{87}\text{Rb}/{}^{85}\text{Rb}$  в природном рубидии.

Нормализация проводится согласно выражению

$$({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{HOPM} = ({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{H3M} \cdot \sqrt{8,37521/({}^{88}Sr/{}^{86}Sr)_{H3M}}.$$

Легко показать, что нормализация отношения  $({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{HOPM} = \sqrt{\frac{({}^{88}Sr/{}^{86}Sr)_{HCT}}{({}^{88}Sr/{}^{86}Sr)_{HSM}}},$ вводимая калькулятором, вполне аналогична поправке  $({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{HOPM} = ({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{HOPM} = ({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_{HSM} (1 - \alpha)$  при условии, что величина  $\alpha$  очень мала.

Объединяя эти выражения, получаем

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{HCT}} = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{KOP}} \cdot \sqrt{8,37521/({}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{H3M}}} =$$
  
= [({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})\_{\text{H3M}} - 0,386({}^{85}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})\_{\text{H3M}} \cdot \sqrt{8,37521/({}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})\_{\text{H3M}}} =

Следует отметить, что введение поправки на рубидий предполагает точное знание его изотопного состава. В действительности этот состав не контролируется в опыте и вследствие эффектов фракционирования или других причин может не отвечать составу, принимаемому в расчете. Поэтому при больших примесях рубидия ошибка измерения изотопного отношения стронция может увеличиваться. Реально измерения ведутся только после снижения отношения <sup>85</sup> Rb/<sup>86</sup> Sr < 0,0005 и величины сигнала <sup>85</sup> Rb < < 0,1 мВ.

При желании можно получить непоправленные и ненормированные значения. На рис. 51 показаны результаты измерения одной из серий изотопного отношения стронция в эталоне E.a.A.

### Основные характеристики прибора

Прибор обладает весьма совершенной фокусировкой, которая обеспечивает хорошую форму пика при высокой изотопической чувствительности. Дисперсия прибора составляет 4 мм на 1% разницы в массах. Форма пика приведена на рис. 52.

Важно еще раз подчеркнуть, что выходная щель источника ионов и входная щель приемника постоянны и все параметры оптической системы прибора снимаются при этих рабочих щелях.



Рис. 52. Запись пика<sup>236</sup> U для расчета коэффициента K, характеризующего форму пика; шкала 0,1 В

K = (a-b)/c = (101-61)/81 = 0,491, где линия с проведена на полувысоте пика, а линии а и b на 10%-ной высоте от основания в вершины пика



Общее разрешение прибора, измеренное в интервале массовых чисел изотопов урана на 10%-ной высоте пика, составляет 500 на единицу массы. Параметр общего разрешения, однако, не определяет качества оптической системы при изотопных исследованиях. Гораздо более важна изотопическая чувствительность, т.е. величина разрешения на низких уровнях высоты пика. Только этот параметр определяет величину интерференции соседних пиков. Рекламируемая фирмой и реально измеряемая величина вклада хвоста пика <sup>238</sup>U в положение соседних масс 239 и 237 не превышает 2 · 10<sup>-6</sup> от величины пика <sup>238</sup>U. Столь высокая изотопическая чувствительность прибора позволяет избежать внесения поправок на недостаточное разрешение.

Очень важным параметром является степень плоскостности вершины пиков. Она определяется как отношение шумового сигнала ( $\Delta I$ ) при записи вершины пика к общему сигналу *I*. В расчет принимается средняя треть плоской вершины пика. Считается приемлемой величина  $\Delta I/I < 3 \cdot 10^4$ . На рис. 53 приведен пример измерения этого параметра. Сигнал, отвечающий <sup>238</sup>U, имел величину 8 В. Он был скомпенсирован встречным напряжением примерно в 100 раз, и вершина пика была прописана несколько раз в увеличенном (по чувствительности) масштабе на шкале 0,1 В. Шум при записи вершины пика составляет около 1,2 мВ. Отсюда величина неплоскостности вершины ны (F) равна

$$F = \frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta V}{V} = \frac{1,2 \text{ MB}}{8000 \text{ MB}} = 1.5 \cdot 10^{-4}.$$

Чувствительность прибора характеризуется коэффициентами использования пробы (КИП). Этот коэффициент показывает отношение числа атомов, внесенных в ионный источник (n), к числу зарегистрированных ионов (i). Число ионов рассчитывается по интегральному току на выходе прибора

$$i = \frac{V \cdot t}{R \cdot 1, 6 \cdot 10^{-19}} ,$$

где V — среднее выходное напряжение, B; t — время записи, c; R — выходное сопротивление, Ом; 1,6 · 10<sup>-19</sup> — заряд одновалентного иона.

Элемент	Кол-во на ленте, мкг	Время записи, ч	Чувствительность, ионы/атомы
U	1,0	7	1/500
Sr	0,150	18	1/70
Rb	0,005	4	1/8

Таблица 34 Результаты проверки чувствительности масс-спектрометра МАТ-260

Таблица 35

Эффект масс-дискриминации при выгорании пробы U

Время с начала опыта, мин	Выгорание пробы, %	Начальное и конечное напряже- ние <sup>238</sup> U, В	<sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U*	
215	24	5,5-4,0	0,010138	
260	36	3,6-3,1	0,010138	
315	46	2,9-2,7	0,010124	
350	63	7,8-6,3	0,010121	
400	73	5,7-4,1	0,010118	
435	86	3,9-2,6	0,010121	
475	100	9,4-0,7	0,010127	
	NDC) 23511/23811 - 0.01			

\*Паспортное значение (NBS)  $^{335}$  U/  $^{336}$  U = 0,01014.

### Таблица 36

Эффект масс-дискриминации при выгорации эталонной пробы Sr (К-70)

Время после выхо- да на режим, мин	Выгорание про- бы, %	Выходное на- пряжение, В	<sup>в в</sup> Sr / <sup>в в</sup> Sr изме- ренное	<sup>87</sup> Sr / <sup>86</sup> Sr нор- мированное	
		Нагрев ионизато	1 1981		
70	5.5	3.4	8.3642	0,70891	
120	12.5	7.0	8,3660	0,70893	
170	19.4	6.5	8,3681	0,70896	
280	35.7	4.0 8.3683		0,70893	
	. Нагр	ев ионизатора и ис	парителя		
380	41.5	6.1	8,3146	0,70890	
470	52,5	5,6	8,3518	0,70898	
1100	99,8	7,0	8,4663	0,70917	

Таблица 37

Эффект масс-дискриминации при выгорании пробы Rb

Время после выхо- да на режим, мин	Выго <b>рание п</b> ро- бы, %	Выходные напря- жения, В (началь- ные и конечные)	<sup>8 5</sup> Rb/ <sup>8 7</sup> Rb изме- ренное	Отличие от при- нятого, %	
50	18,2	7,1-3,4	2,6048	0,47	
80	31,5	4,6-3,0	2,6046	0,46	
100	40,4	6,5-2,9	2,6016	0,35	
130	59,9	5,9-4,2	2,5984	0,22	
175	84,8	5,9-4,5	2,5877	-0,19	
240	94,4	8,0-1,1	2,5346	-2,29	

Эталон	Принятое зна- чение <sup>87</sup> Sr / <sup>86</sup> Sr	Число измерений (интервал времени)	Среднее значе- ние	Отклонение от среднего (95%- ный доверитель- ный интервал)
E.a.A.	0,70800	11 (7.01.81-9.08.81)	0,70806	0,00003
SRM-987	0,71014	12 (3.04.79-23.11.79)	0,71030	0,00004
к-70	0,70910	<b>5 (20.01.79</b> -5.04.79)	0,70897	0,00005

Результаты измерения изотопных отношений в эталонных пробах

Число атомов элемента, внесенного в ионный источник, равно

$$n = \frac{G \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{A \cdot P} ,$$

Таблица 38

где G – вес элемента, г; A – атомный вес элемента; P – доля изотопа, по которому ведется запись интегрального тока. Она равна примерно 0,7; 0,8 и 1,0 для природной распространенности изотопов <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr и <sup>238</sup> U соответственно. Тогда

$$\mathsf{K}\mathsf{U}\Pi = \frac{n}{i} = \frac{R}{V \cdot t} \cdot \frac{G \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{A \cdot P} \simeq \frac{R}{V \cdot t} \frac{G}{A \cdot P} \cdot 10^{5} \operatorname{atomob/uoh.}$$

Результаты измерений чувствительности масс-спектрометра по Rb, Sr и U приведены в табл. 34.

Чувствительность прибора в очень большой степени зависит от чистоты препарата. Часто оказывается выгоднее потерять часть (иногда бо́льшую) вещества при его химическом выделении и получить более чистый остаток, чем стремиться нанести на катодную ленточку бо́льшее количество элемента. Изотопное фракционирование при выгорании пробы устанавливалось в ходе экспериментов по определению чувствительности. Записи изотопных отношений проводились несколько раз по мере выгорания пробы (табл. 35, 36, 37).

На примере рубидия хорошо видно, что "истинное" отношение <sup>85</sup> Rb/<sup>87</sup> Rb = 2,59265 [Catanzaro et al., 1969] фиксируется при выгорании примерно 70% пробы, что отвечает случаю нормальной релеевской дистилляции. Измеряемое отношение меняется в пределах 0,1% в течение длительного времени вплоть до выгорания почти 50% пробы. Анализ изотопного отношения стронция проводился сначала при накале только лентыионизатора, а после выгорания 30-40% пробы для поддержания интенсивности выходных сигналов приходилось подогревать и ленту-испаритель. Из табл. 36 видно, что фракционирование резко возрастает при включении испарителя. Однако процесс нормирования полностью компенсирует эффект изотопного фракционирования.

Точность изотопных измерений систематически проверялась примерно в течение полутода (период испытаний прибора) по анализам трех эталонов изотопного отношения стронция (табл. 38). При оценке полученных и приведенных в табл. 38 значений среднеквадратичных отклонений от среднего следует учитывать, что они получены из серии отдельных опытов. Внутри каждого единичного измерения точность среднего значения бывает обычно выше, и именно эти точности единичного измерения публикуются, как правило, в литературе.

Все перечисленные результаты были получены при однолучевых измерениях. Серия измерений, проведенных двухлучевым методом, показала, что воспроизводимость результатов внутри каждого измерения несколько выше, чем при однолучевых измерениях. Однако воспроизводимость между опытами остается той же, и особого смысла использовать двухлучевые измерения нет. При работе методом изотопного разбавления двухлучевые измерения вообще невозможны.

II. Протоколы масс	-спектроме	трических из	мерений	
Изотопный состав	Sr, ofp. 66	58, валовая пр	оба, бюкс 84	
15.05.80	** Sr, B	88/86	87/86 (%)	85/86
Маг. 25. п. 9	7.5	8.34170	0,702712 (0,02)	0,00032
I HOHHA - 2,0 A	8,4	8,34938	0,702583 (0,01)	0,00015
$I_{\rm HCHAD} = 1.4 \rm A$	8,8	8,34958	0,702671 (0,006)	0,00008
Прогр. 6.5	8,9	8,350 <b>41</b>	0,702542 (0,001)	0,00007
87/86 <sub>эт</sub> = 0,70799	8,8	8,35157	0,702566 (0,01)	0,00004
97/86 = 0,70800	· 87/86 =	0,70800	$0,702615 \pm 0,0000$ 0.702615 = 0.70262	7
87/86 эт	07,00	0,70799	<u></u>	
Rb-изотопное разб	авление, би	окс 108		
25.05.80	* 7 Rb, B	85/87		
Маг. 25, п. 11	0,70	0,06532		
I <sub>иониз</sub> - 2,0 А	0,66	0,06530		
I <sub>испар</sub> - 0,0 А	0,59	<u>0,06539</u>		
Прогр. 6,6		0,06537		
Rb <sub>хол</sub> 0,0005 мкI	•			
$C_T^{*7}$	G <sub>T</sub> · (85/8'	7 – 0,01708)	Rb <sub>хол</sub> , мкг	-
86,909	· G <sub>ofin</sub> · (	2,609 - 85/87	) 308,44 · G <sub>обр</sub>	
1,6005 • 0,053	10 · (0,065	537 - 0,0170	8) 0,0005	
= <u>86,909</u> · 0,056	2 · (2,609	- 0,06537)	308,44 0,0	562
[Rb] = 308,44	. * 7 Rb <sub>ar</sub> =	= 308,44 ·	0,000301 = 0,093 I	мкг/г
S1 -изотопное разб	бавление, об	5р. 668, валов	ая проба, бюкс 18	
15.05.80	**Sr,1	B 88/86	84/86 (%)	
Маг. 25, п. 9	2,4	8,0766	0,57597 (0,09)	•
I <sub>нониз</sub> – 2,0 А	5,3	8,0729	0,57614 (0,01)	1
I <sub>нспар</sub> - 1,4 А	5,9	8,0758	0,57595 (0,03)	1
Прогр. 6.5	6,3	8,0802	0,57563 (0,02)	)
Sr <sub>хол</sub> 0,010, мкг	6,6	8,0837	0,57541 (0,02)	20
		0,0770	0,57562 10,000	29
$84/86 = \frac{(2 \cdot 1)}{2}$	0,084 · 88,	/86 - 84,744)	· 84/86	
10,00	84 · 88/86	– 5,0279 · 8	4/86	
= (2 · 10,084 ·	8,0778 - 8	4,744) · 0,5	7582 = 0,5729	
10,084 · 8	,0778 – 5,	0279 · 0,575	582	
${}^{*}S_{I} = \frac{C_{T}^{*}}{}$	G <sub>T</sub> · (10,14	1 - 84/86 <sub>K</sub> )	<u>Sr <sub>хол</sub>, м</u>	ikr =
- 85,909	G <sub>обр</sub>	(84/86 <sub>K</sub> – 0	<b>),0566) 888,47</b>	б <sub>обр</sub>

$$= \frac{0,1997 \cdot 0,2395 \cdot (10,141 - 0,57282)}{85,909 \cdot 0,0562 \cdot (0,57294 - 0,0566)} - \frac{0,010}{888,47 - 0,0562} = 0,182$$
[Sr] = (86,909 \cdot 87/86 + 826,91) \cdot 8^6 Sr ar  
[Sr] = (86,909 \cdot 0,70262 + 826,91) \cdot 0,182 = 161,6 MKr/r  
\*7 Rb/\*6 Sr =  $\frac{0,000301}{0,182}$  = 0,00165

Как отмечалось выше, прибор может работать в полностью автоматическом режиме. реальная проверка на анализах урана и стронция показала, что автоматический режим измерений очень удобен для однотипных проб, когда можно заранее уверенно заложить в программу эксперимента параметры выхода на режим. К сожалению, обычно при работе с природными образцами это сделать трудно и боязнь потерять пробу заставляет использовать ручной режим, при котором оператор сам выставляет нужное положение барабана с пробой, вручную производит подъем тока накала ленточек и юстировку.

Измерения ведутся на рениевых ленточках размером 20х0,7х0,03 мм, которые предварительно тренируются в течение 90 мин при температуре около 2000°С. Время одного измерения изотопного состава стронция зависит от многих причин и обычно лежит в интервале от 1 до 4 ч. (см. протокол II).

# ГЛАВА VII

# МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА

#### выделение кислорода из силикатов

За тридцатилетнюю историю изотопных исследований было разработано несколько методов извлечения кислорода из силикатов. В самых ранних установках выделение силикатного кислорода проводили посредством высокотемпературного (до 2000°С) нагрева образца с графитом [Виноградов, Донцова, 1947]. Значительно большее распространение получили различные способы фторирования силикатов. Для этого применялся как газообразный фтор, так и некоторые его соединения. Хотя использование газоообразного фтора [Taylor, Epstein, 1962а] имеет ряд специфических преимуществ, работать с менее летучими фтористыми соединения несомненно значительно удобней.

В большинстве зарубежных изотопных лабораторий в качестве агента фторирования используется пятифтористый бром (BrF<sub>5</sub>) [Clayton, Mayeda, 1963]. Ю.А. Борщевским с соавторами [Борщевский и др., 1971] для этой цели был предложен синтезированный в Советском Союзе [Климов и др., 1968] двухфтористый ксенон (XeF<sub>2</sub>). Он очень удобен в обращении, так как представляет собой при нормальных условиях кристаллический порошок.

Остановив свой выбор на этом соединении, мы, однако, сочли нецелесообразным в наших условиях воспроизводить разработанную Ю.А. Борщевским и др. методику из-за ее сложности. Высокая упругость пара  $XeF_2$  (3–5 мм рт. ст.) при нормальных условиях дает возможность дозировать и наполнять им реактор без нарушения герметичности вакуумной системы аналогично тому, как это делается с  $BrF_5$  [Clayton, Mayeda, 1963].

Схема нашей установки изображена на рис. 54. Она может быть разделена на три функциональные линии. Линия I предназначена для работы с XeF<sub>2</sub>. Она выполнена из устойчивых к фторированию материалов: никеля, монель-метапла и тефлона. Реактив хранится в никелевом сосуде (1) объемом около 40 см<sup>3</sup>. Этот сосуд через вакуумный вентиль (2) может быть соединен с дозировочным объемом (3), представляющим собой тефлоновый стакан объемом ~900 см<sup>3</sup>. Оба сосуда и соединительные коммуникации между ними нагреваются до 40–45°С. При этой температуре равновесное давление паров XeF<sub>2</sub> составляет примерно 16–18 мм рт. ст., что в объеме 900 см<sup>3</sup> отвечает количеству реактива 120–150 мг. К дозировке можно не предъявлять строгих требований, так как реактив берется в 5–7-кратном избытке по сравнению со стехиометрией, однако нагрев должен быть достаточно равномерным, иначе XeF<sub>2</sub> будет в большом количестве конденсироваться на относительно холодных поверхностях и тратиться непроизводительно.



Рис. 55. Схема реактора (размеры, мм)

Образцы загружаются в показанные на рис. 55 никелевые реакторы. Количество образца зависит от содержания кислорода в нем. В кварце оно составляет около 16,7, анортите – 14,4, энстатите – 14,9, оливине (в зависимости от железистости) от 10,1 до 14,3 мкмоль/мг и т.д. Обычно берется около 10-12 мг силиката, что достаточно для получения 3-4 см<sup>3</sup> кислорода. Перед реакцией образцы тренируются (откачиваются при нагреве), чтобы удалить примесь воздушного кислорода и атмосферной влаги, количество которои в некоторых водных минералах может достигать 5-7 вес.%. Безводные минералы (и амфибол) тренируются при температуре 400°С, серпентин, хлорит и другие гидроксилсодержащие минералы – при 250°С, чтобы избежать потери гидроксильного кислорода; для глинистых минералов температура, очевидно, не должна превышать 100-150°С. Удаление сорбированного газа длится обычно 1,5-2 ч – до достижения вакуума 2÷5 · 10<sup>-4</sup> мм рт.ст.

После тренировки в каждый из реакторов, охлажденных жидким азотом, поочередно переводится отмеренная порция XeF<sub>2</sub>. Время достижения равновесного давления паров XeF<sub>2</sub> в емкости (3) (см. рис. 54) после соединения с хранилищем реактива составляет 3-4 мин. В реактор газ переводится около 10 мин. Чтобы ускорить эту операцию, система греется газовой горелкой (до 50-70°C). После перегонки реагента для удаления возможных посторонних примесей охлажденный азотом реактор 2-3 мин откачивается. Как уже говорилось, разложение минералов с помощью XeF<sub>2</sub> происходит при тех же температурах, что и с помощью BrF<sub>5</sub>: фторирование кварца и плагиоклаза при 400-450°C, пироксена, амфибола, серпентина – при 550-600°C. Валовые пробы большинства пород (за исключением оливинсодержащих) разлагаются также при 600°С. Полное разложение магнетита и оливина происходит при температуре 675-700°С. Отдельные эксперименты показали, что кварц и плагиоклаз полностью разлагаются уже в течение 1,5-2 ч. Мы оставляем включенными печи реакторов на ночь (12-14 ч), что удобно с точки зрения экономии времени и достаточно для разложения любых минералов. Верхние части реакторов охлаждаются съемными змеевиками с проточной водой.

Успешное разложение образца происходит лишь тогда, когда стенки реактора предварительно обработаны фторидом ксенона при 400-450°С. В противном случае бо́льшая часть XeF<sub>2</sub> расходуется на реакцию с никелем. Из упоминавшихся минералов лишь кварц (наименее устойчивый к фторированию) разлагается и в "свежем" реакторе. Так как фторид никеля, покрывающий стенки реактора, весьма гигроскопичен, перезарядку реакторов производят в осушаемом (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или жидким азотом) боксе, при этом реактор снимается вместе с запорным вентилем и отсоединяется от вентиля уже в боксе. "Холостой" опыт при зарядке в боксе дает количество кислорода, не превышающее 5-6 мкмоль (2-3% от обычного выхода).



рис. 56. Схемзтический чертеж вентиля, используемого в установке для выделения кислорода (размеры, мм)

Изотопный состав кислорода, выделяющегося в результате "холостого" опыта (его удается измерить, объединив 3-4 ампулы), воспроизводится в интервале  $\delta^{18}$  О от -1,5 до +1,0. Очевидно, его происхождение связано с атмосферной влагой, а не с воздушным кислородом. Столь незначительная примесь к заметному искажению результата привести не может. Следует отметить, что XeF<sub>2</sub> может сорбировать небольшие количества посторонних примесей и после зарядки в хранилище новой порции (которой хватает на 200-300 образцов), поэтому целесообразно проводить 5-10 "холостых" анализов.



Все вентили, используемые в линии I (см. рис. 54), однотипны. Они выполнены из монель-металла с диафрагмой и уплотнительным конусом из тефлона (рис. 56). При монтаже коммуникаций из никеля и монель-металла использовалась аргоно-дуговая сварка, в разъемных соединениях – фторопластовые прокладки. Объем соединительных коммуникаций – 10 см<sup>3</sup>, вентиля – 2 см<sup>3</sup>, реактора – 20 см<sup>3</sup>. Функциональные линии II и III выполнены из стекла и кварца, вентили – из нержавеющей стали.

В линии II кислород переводится в CO<sub>2</sub>, более удобный для масс-спектрометрического измерения.

После окончания фторирования реактор охлаждается жидким азотом и кислород через вентиль (4), стеклянную ловушку (5), также охлаждаемую жидким азотом, и вентиль (6) переводится в одну из сорбщонных ловушек с активированным углем. Продукты реакции (Xe, SiF<sub>4</sub> и др.), а также остаток XeF<sub>2</sub> при температуре жидкого азота конденсируется. Между двумя сорбщонными ловушками располагается кварцевая трубка с графитовым стержнем, который нагревается внешним нагревателем до температуры ~ 600° C. При этой температуре CO в заметных количествах не образуется, но образование CO<sub>2</sub> идет достаточно медленно. Поэтому для полного перевода кислорода в CO<sub>2</sub> (что контролируется термопарной манометрической лампой) необходимо несколько раз перекачать кислород над нагретым графитом из одной сорбщонной ловущки в другую (7–8). В то время как одна из сорбщионных ловушек охлаждается азотом, другая нагревается до температуры 300°C съемной печкой до полной десорбщии кислорода. Стеклянная ловушка (9) в течение всей процедуры находится в жидком азоте и в ней задерживается образующаяся CO<sub>2</sub>.

Функциональная линия III служит для измерения количества  $CO_2$  и расфасовки газа в стеклянные ампулы. Через вентиль (10) газ из ловушки (9) переводится в ловушку(11), а затем его количество измеряется ртутным манометром (12). Объем манометра между вентилями (10) и (13) равен 16,1±0,3 см<sup>3</sup>. Точность измерения количества газа ±3%.

При сопоставлении ожидаемого и реального выхода кислорода следует учитывать точность взвешивания образца (0,1 мг), возможность присутствия в образце сорбированной влаги и незначительной (1-2%) потери образца при загрузке в реактор, а также неопределенность вычисления содержания кислорода в данном образце (особенно для минеральных смесей). Мы считаем выход удовлетворительным, если он укладывается в интервал 95–103% по отношению к ожидаемому.

После измерения полученный газ делится на две порции и переводится в две ампулы, предназначенные для введения в систему напуска масс-спектрометра. Как известно, при изменении изотопного состава кислорода в CO<sub>2</sub> вводится поправка, зависящая от величины  $\delta^{13}$ C в данном образце [Craig, 1957]. Она невелика, и для образцов, близких по  $\delta^{13}$ C (в пределах  $10^{0}/_{00}$ ), может не учитываться. Измерение  $\delta^{13}$ C в CO<sub>2</sub>, полученном на нашей установке, обнаруживает воспроизводимость в пределах  $-19\pm1$ ,

<sup>р</sup> анализа	δ <sup>i 8</sup> O	N* анализа	δ <sup>18</sup> Ο	№ анализа	δ <sup>1 8</sup> Ο
1	+0,05	8	-0,7	15	+0,4
2	+0,08	9	-0,32	16	-0,08
3	-0,23	10	-0,15	17	-0,7
4	-0,3	11	+0,47	18	0
5	-0,32	12	-0,4	19	-0.5
6	-0,47	13	+0,8	20	-0,2
7	-0,8	14	+0,4	21	-0,48
			δ <sup>1 в</sup> О <sub>средн</sub>	$ee = -0,18 \pm 0,22$	

Таблица 39 Воспроизводимость определения  $\delta^{14}$  О в эталоне NBS-28 ( $\delta^{14}$  О = +9,6) относительно лабораторного стандарта

поэтому указанных корректировок не требуется. Реальную точность определения  $\delta^{18}$  О с помощью описанной установки можно оценить из табл. 39, в которой приведены результаты измерений  $\delta^{18}$  О эталонного кварца (NBS-28, +9,6) относительно лабораторного стандартного CO<sub>2</sub> (получен термическим разложением карбонатита с Кольского полуострова), которые проводились периодически в течение двух лет для привязки к SMOW. В 95%-ном доверительном интервале ошибка не превышает ±0,25, т.е. точности, достижимой на масс-спектрометре МИ-1201. Повторные определения других образцов (см. табл. 21) не выходят за пределы этой оценки.

# выделение водорода из природных вод и гидроксилсодержащих минералов

В установке для выделения водорода, изображенной на рис. 57, использованы разработки Д. Годфри [Goddfrey, 1962], предложившего металлический уран в качестве реагента, разлагающего воду с выделением водорода, и И. Фридмана и К. Хардкастла [Friedman, Hardcastle, 1970], которые установили, что благодаря свойству урана образовывать устойчивые гидриды он может работать как эффективный водородный насос, заменив громоздкие насосы Теплера, применявшиеся ранее. Описываемая установка позволяет работать как с образцами гидроксилсодержащих пород, так и с природными водами.

Образцы, завернутые в никелевую фольгу, загружаются в количестве 10-12 штук в кварцевую трубу · (1), которая затем запаивается. После этого образцы тренируются при температуре 150°C в течение 4-5 ч (до достижения вакуума 10° мм рт. ст.). Оттренированные образцы перемещаются с помощью магнита в печь и нагреваются до 1200°С. Выделившаяся вода собирается в ловушке (2), охлаждаемой смесью сухого льда со спиртом или ацетоном. Все прочие газы откачиваются. Затем вода перегоняется в ловушку (4), после этого вентиль (3) закрывается, ловушка (4) размораживается и вода поступает на уран, нагретый до 750-800°С (ловушка-барбатер 5), где разлагается с образованием окиси урана и водорода. Выделившийся водород пропускается через V-образную ловушку (б), которая задерживает остатки воды в том случае, если реакция прошла не до конца (до настоящего времени этого не было замечено) и собирается в ловушку (8), содержащую около 500 мг урана, нагретого до 80°C, при которой образуется гидрид урана UH<sub>3</sub>. Затем вентиль (7) закрывается и температура на печке (8) поднимается до 800°С. Это приводит к разложению UH<sub>3</sub> и высвобождению водорода, который затем (вентиль 10) переводится в съемную ампулу (13) объемом 60-70 см<sup>3</sup>. Ртутный манометр (9) предназначен для измерения количества выделившегося водорода с точностью до ±3%. Съемная колба (14) используется для ввода в систему водных образцов. Для этого проба воды (8-12 мг) набирается в капилляр, который запаивается и помещается в колбу (14). После этого колба откачивается до



Рис. 57. Схема установки для выделения водорода из минералови природных вод. Пояснения см. в тексте

высокого вакуума и капилляр разбивается с помощью магнита и никелевого бойка. Термопарная (15) и ионизационная (16) лампы предназначены для контроля вакуума. Система изоготовлена из нержавеющей стали, кварцевого стекла двойной переплавки и молибденового стекла. За исключением разъемного соединения (11) и вентиля (12), она не содержит вакуумной смазки. Это позволяет прогревать соединительные коммуникации и вентили до температуры 100°С, обеспечивая достаточно полную десорбцию воды со стенок. Размеры изображенной на рис. 57 установки (включая высоковакуумную ловушку) не превышают 30х30х50 см.

Измерения изотопного состава водорода проводились на масс-спектрометре Micromass-602 Е.Д. Сынгаевским, которому автор выражает глубокую признательность. В табл. 40 приведены результаты определения δD в стандарте ВСЕГИНГЕО "Московский водопровод" относительно SMOW и стандарта "Морская вода". Точность определения δD не выходит за пределы ±3% в природных водах ±5% в породах.

#### Таблица 40

Воспроизводимост	ь результатов	определени	я изотопно	ого состава	водорода в стандарте '	'Москов-
ский водопровод"	относительно	стандартов	SMOW и	"Морская в	юда''	

SMOW		"Морская вода"				
№ измерения	δD	№ измерения	δD	№ измерения	δD	
1	-104,0	1	108,0	7	101,7	
2	-108,0	2	96,0	8	96,5	
3	-102,5	3	96.0	9	101,0	
4	-96,5	4	103,5	10	105,0	
Среднее	-102,8±4	5	108,0	11	104,5	
-		6	106.0	12	105,5	
				Среднее	102,7±3	

#### **ГЛАВА VIII**

# выделение углерода из пород для изотопного анализа

## ВЫДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА УГЛЕРОДА

Для извлечения газообразных углеродных соединений из включений в горных породах использовался метод нагревания образцов до высокой температуры [Никогосян, 1940; Летников, Шкандрий, 1973; Каржавин, 1976; Hoefs, Stalder, 1977].

Изучение состава газовых включений магматических пород основного и ультраосновного состава, извлеченных этим способом, показало их большое разнообразие [Петерсилье и др., 1961; Петерсилье, 1963; Агафонов и др., 1973, 1976]. Выделяющиеся газы в основном водородно-углеводородные. Практически во всех анализах водород составляет существенную часть от общего количества выделяющихся газов. Среди углеводородов содержание метана (CH<sub>4</sub>) на порядок и больше превышает содержание остальных газообразных аналогов этого ряда. Кроме него, часто присутствуют этан ( $C_2H_6$ ) и пропан ( $C_3H_8$ ). Из других, более высокомолекулярных углеводородных соединений редко обнаруживаются в незначительных количествах бутан ( $C_4H_{10}$ ), пентан ( $C_5H_{12}$ ) и крайне редко гексан ( $C_6H_{14}$ ). Помимо водорода и углеводородов, практически всегда присутствуют СО и СО<sub>2</sub>. Содержание последних нередко преобладает. Другие газы ( $N_2$ , SO<sub>2</sub>, He, Ar и др.) обычно составляют незначительные количества от общего объема выделяющихся газов. Практически во всех опытах выделяется большое количество воды.

Абсолютное и относительное количество выделяющихся из породы газов непостоянно и находится в зависимости от минерального состава изучаемой породы и степени ее измельчения. Исходя из опыта методических исследований других авторов и наших данных, для работы была выбрана фракция размером меньше 0,1 мм.

Для извлечения углеродсодержащих газов из включений пород методом нагревания пробы до высокой температуры в вакууме была собрана вакуумная установка (рис. 58). Навеска пробы около 2 г фракции меньше 0,1 мм, предварительно отмытой от пыли в дистиллированной воде, заворачивается в никелевую фольгу и через разьем (3) вставляется в кварцевую трубку (реактор) печи (22). Никелевая фольга предварительно прокаливается при 1000°С в вакууме в течение 1 ч. После того как образец помещен в реактор, включается печь (22). Образец тренируется при 150–200°С в течение 17–20 ч при постоянной откачке, затем температура печи (22) повышается и образец нагревается в заданном температурном интервале 1,5 ч. Одновременно с включением печи (22) открывается кран (7), и весь выделяющийся из пробы газ переводится в систему ловушек (13–15), где происходит разделение газов. Пары воды задерживаются в ловушке (13) с сухим льдом, СО<sub>2</sub> собирается в ловушке (14) с жидким азотом, а все остальные газы сорбируются активированным углем в ловушке (15) при температуре жидкого азота.

Контроль за полнотой перехода выделяющихся газов на ловушки осуществляется по ртутному манометру (17) и манометрической лампе (18). После того как весь выделившийся газ переведен в систему ловушек, CO<sub>2</sub> отделяется от остальных газов. Для этого ловушка (15) размораживается и газ переводится в ловушку (16) через окисно-медную печь (21). Полнота газоотдачи активированного угля достигается его нагреванием до температуры 270–300°С, контроль за полнотой перевода осуществляется по вакууму. Затем краны (7, 8) перекрываются и ловушка (14) размораживается. По манометру (17) определяется количество выделившегося газа. Через кран (11) CO<sub>2</sub> переводится в ампулы (20). Степень перехода газа из системы гребенки в ампулу проверяется по вакуумно-манометрической лампе (19). Остаточное давление обычно составляет 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> мм рт. ст. После того как от выделившейся при нагревании газовой смеси отделили CO<sub>2</sub>, газы из ловушки с CO и CH<sub>4</sub> 6–8 раз пропускают



Рис. 58. Принципиальная схема устройства установки по извлечению газообразных включений из пород

1 - узлы установки, выполненные из нержавеющей стали; <math>2 - проба; 3 - заглушка; 4-12 - краны; 13 - ловушка с "сухим льдом"; 14 - ловушка с жидким азотом; 15, 16 - ловушки с активированным углем; 17 - ртутный манометр; 18, 19 - термопарные лампы; 20 - ампулы; 21, 22 - печи

над окисью меди (21), нагретой до температуры  $450-500^{\circ}$  С. Образующийся CO<sub>2</sub> улавливается ловушкой (14) с жидким азотом. Невымороженные газы (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и др.) откачиваются. После этого ловушка (14) размораживается, определяется количество выделившегося газа и газ перепускается в систему гребенки ампул, где он переводится в ампулу, которая отпаивается.

Для сбора газа на определение изотопного состава общего углерода предварительно оттренированная и откаченная проба нагревается до температуры  $1150^{\circ}$ C в течение 1,5 ч, и выделяющийся газ прогоняется 6-8 раз через ловушку (14) и окисью меди. CO<sub>2</sub>, выделяющийся при нагревании породы и образующийся при окислении CO и CH<sub>4</sub>, задерживается на ловушке (14). Он отделяется от невымораживающихся газов (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, Ar и др.), перепускается в гребенку, переводится в ампулу, которая отпаивается.

Используемая методика отбора газов на изотопный анализ имеет ряд недостатков, кроющихся в первую очередь в неполном разделении газов между собой. Разделение газов основано на разной температуре их замерзания. Так, в первой ловушке с сухим льдом (13) улавливаются газы с температурой замерзания выше  $-78.5^{\circ}$ C. Во второй ловушке с жидким азотом (14) задерживаются газы, прошедшие через первую ловушку и имеющие температуру замерзания не ниже  $-195.8^{\circ}$ C (температура кипения жидкого азота). В третьей ловушке с активированным углем (15) при температуре жидкого азота сорбируются все остальные газы, прошедшие первые две ловушки.

В табл. 41 сведены температуры кипения или возгонки газов при различных давле-

Компонент		Температура кипения или возгонки (°С), Р насыщенного пара (мм. рт. ст.)					Тплавления,
		0,1	1	10	100	700	
co		-231,3 <sub>тв</sub>	-226,9 <sub>TB</sub>	-221,5 <sub>тв</sub>	–205,9 <sub>тв</sub>	-191,6	-205,1
CO2_		-147,7	135,2	119,9	-100,5	-78,5	-57,5
CH	метан	_	-206 <sub>тв</sub>	-195,4	-181,5	-116,6	-182,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -	этан	_	-159	-142,9	-119,3	-88,6	-182,8
C, H, -	пропан	_	-129	-108,5	-79,6	-42,1	-187,7
• •	бутан	_	-101	-77,8	-44,2	-0,5	-138,3
$C_{4}H_{10} -$	изобутан	_	-109,6	-86,6	-54,1	-11,7	-159,6
	пентан	-	-76	-50,1	-12,6	+36,1	-129,7
C,H,,-	изопентан	-	-82,8	-56,9	-20,1	+27,8	-159,9
	неопентан	_	-102 <sub>TB</sub>	76	+39 <sub>11B</sub>	+9,5	-166
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	гексан	-	-54	-25	+15,8	+68,7	-95,3
H,		-265,2 <sub>тв</sub>	-263,6 <sub>тв</sub>	-261,4 <sub>тв</sub>	-258,1	-252,8	-259,2
N <sub>2</sub>		-232,4 <sub>TB</sub>	-226,1 <sub>TB</sub>	-219,2 <sub>TB</sub>	-209,7	-195,8	-210,0
0,		-225,0 <sub>TB</sub>	-219,0 <sub>TB</sub>	-210,7	-198,7	-183,0	-218,8
He		-272,2	-271,9	-271,4	-270,5	-268,9	-
SO <sub>2</sub>		-111,6 <sub>TB</sub>	-96,2	-77,4 <sub>TB</sub>	-47,9	-10,1	-75,5

#### Таблица 41 Температуры кипения или возгонки некоторых соединений при различных давлениях [Справочник химика, 1963]

#### Таблица 42

Значение  $\delta^{13}$ С газа, собранного на ловушке (14) с жидким азотом, без окисления (I) и после его окисления (II) над окисью меди (21)

ND - 5	æ°c.	$\delta^{13}$ C, $^{0}/_{00}$ (PDB)		
N° образца, порода	1, C	I	II	
659 .	200-500	-14,6	-15,1	
серпентинизированный гарц-	500-850	-20,2	-21,3	
бургит	850-1150	-15,5	-16,6	
655, дунит	500-850	-23,7	-25,2	

ниях. Применяемая система разделения газов приводит к их разделению по группам, конденсирующимся в отдельных ловушках. Так, в первой ловушке вымораживаются в основном пары воды, содержащиеся в большом количестве в горных породах. Вместе с водой здесь может улавливаться и гексан, который в составе газовых включений отмечен в единичных случаях. Во второй ловушке задерживается в основном CO<sub>2</sub>.

Кроме CO<sub>2</sub>, здесь же задерживаются C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, что приводит к усложнению определения изотопного состава углерода в CO<sub>2</sub>. Судя по количественным соотношениям этих газов и их молекулярных весов, их примесь не должна сказываться на определении изотопного состава углерода в CO<sub>2</sub>. Чтобы проверить отсутствие ошибки в определении изотопного состава углерода за счет органических соединений, был проведен следующий опыт. Газ, собранный в ловушке *14* с жидким азотом, был разделен на две порции. Одна из них (I, табл. 42) была сразу переведена в ампулу для изотопного анализа, другая (табл. 42, II) – прогнана над окисью меди (*21*) при температуре 450°C. В последнем случае углеводородные соединения, входящие в состав вымороженного газа, должны окисляться до CO<sub>2</sub>. Из результатов анализов изотопного состава газов этого опыта видно, что во втором случае изотопный состав углерода незначительно облегчен за счет окисления присутствующих углеводородных: соединений. На основании полученных результатов можно утверждать, что примесь углеводородных соединений в составе ионизированного газа не оказывает существенного влияния на изотопный состав углерода в измеряемом CO<sub>2</sub>.

В третьей ловушке с активированным углем (15) сорбируются CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar и другие газы. CO и CH<sub>4</sub> окисляются до CO<sub>2</sub> и переводятся в ампулу для изотопного анализа. Значение  $\delta^{13}$ C этого газа будет характеризовать изотопный состав углерода смеси этих газов.

Таким образом, используемая методика позволяет отбирать газы для определения изотопного состава как общего углерода газообразных углеродсодержащих соединений, так и раздельно CO<sub>2</sub> и смесь CO + CH<sub>4</sub> из совокупности газов, выделяющихся при прокаливании горных пород в разных температурных интервалах.

# РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗОТОПНОМУ АНАЛИЗУ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА

Обычно для определения изотопного состава углерода и кислорода используется CO<sub>2</sub>. Для его получения существует несколько методик, основанных на разных способах разложения карбонатов. Наиболее простым является метод термического разложения в вакууме. В его основе лежит диссоциация карбонатов до газообразного CO<sub>2</sub> и окиси металлов по следующей схеме:

$$\operatorname{Me}_{n}(\operatorname{CO}_{3})_{m} \xrightarrow{T^{\circ} C} m\operatorname{CO}_{2}^{\uparrow} + \operatorname{Me}_{n}\operatorname{O}_{k}.$$

Температура разложения разных карбонатных минералов различна. Наиболее термостойким оказывается кальцит. В зависимости от количества примесей и их состава температура его диссоциации лежит в пределах 800–1000°С [Цветков и др., 1964].

Метод термического разложения является самым простым и удобным для получения CO<sub>2</sub> из мономинеральных фракций карбонатных минералов. Однако в природных объектах породы часто состоят из нескольких минералов. Например, мраморы часто содержат кальцит и доломит, очень редко к ним добавляется еще и магнезит. При таком способе разложения полиминеральных карбонатных проб изотопный состав образующегося CO<sub>2</sub> будет соответствовать изотопному составу смеси газов, выделившихся при разложении входящих в состав пробы карбонатных минералов.

При определении изотопного состава кислорода в  $CO_2$ , полученном таким способом, возникают затруднения, обусловленные тем, что при диссоциации карбонатной молекулы происходит разделение изотопов кислорода между продуктами реакции – газообразной  $CO_2$  и окислами металлов. При условии равновесности образующейся системы ( $CO_2$  – окись Me) можно определить соответствующие коэффициенты фракционирования изотопов кислорода при заданной температуре. При внесении соответствующих поправок можно использовать этот метод для определения изотопного состава кислорода в мономинеральных карбонатных пробах.

Ю.А. Борщевским и др. [1972] был предложен метод разложения карбонатных минералов в расплаве безводных гидрофторидов щелочных металлов (КНF<sub>4</sub>, NaHF<sub>4</sub> и др.) при температуре 250°C в течение 10–15 мин со 100%-ным выходом CO<sub>2</sub>. Однако, кроме карбонатов, при таком способе разлагаются и содержащиеся в карбонатной породе силикатные минералы с выделением "силикатного" кислорода в виде воды. Кислород воды вступает в изотопнообменные процессы с кислородом выделившегося CO<sub>2</sub>, вследствие чего измеряемый изотопный состав кислорода может не соответствовать составу его в исходной карбонатной породе. Поэтому, несмотря на большую производительность, этот метод не получил широкого распространения и ограничивается использованием для чистых мономинеральных карбонатных фракций.

В 1974 г. Ю.А. Борщевским с соавторами [1974] был предложен простой и эффек-

тивный метод разложения карбонатов в расплаве галогенидов свинца (PbCl<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>) при температуре 380-500°C:

 $CaCO_3 + PbCl_2 \xrightarrow{500^{\circ}C} CaCl_2 + PbCO_3 \swarrow CO_2 PbO$ 

В основе метода лежит свойство PbCO<sub>3</sub> полностью разлагаться при температуре 315°C на PbO и CO<sub>2</sub>. Метод разложения карбонатов в расплаве галогенидов, как и вышеописанный, отличается высокой производительностью. Однако при этом способе также не устраняется ограниченность применения.

В.И. Устинов и В.П. Стрижов [1976] разработали метод 100%-ного разложения карбонатов на основе реакции карбоната с SbF<sub>3</sub> ( $T_{плавл} = 292^{\circ}$ C,  $T_{cy6n} = 142^{\circ}$ C). Реакцию проводят при  $T = 150^{\circ}$ C в течение 30 мин. Предлагаемая методика проверена ими для CaCO<sub>3</sub>. Из результатов непосредственного сравнения проб CO<sub>2</sub>, выделенных с помощью H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и SbF<sub>3</sub>, произведена оценка фактора изотопного фракционирования реакции карбоната с SbF<sub>3</sub> при 150°C.

$$\Delta \delta^{18} O = \delta^{18} O_{CO_2} - \delta^{18} O_{C8CO_3} = 7,6\% \pm 0,3\%,$$

где 0,3% соответствует инструментальной точности измерения.

Принципиально отличный способ разложения карбонатов основан на взаимодействии карбонатного вещества с пентафторидом брома (BrF<sub>5</sub>) [Sharma, Clayton, 1965]. Этот способ позволяет разлагать различные карбонаты (Mg, Ca, Sr, Ba, N1, Pb и др.) как до  $CO_2$ , так и до  $CF_4$ . Во всех случаях выделяется свободный кислород. В первом случае реакцию проводят при температуре  $125^{\circ}C$ :

$$BrF_5 + CaCO_3 \xrightarrow{125^{\circ}C} CaF_2 + BrF_3 + CO_2 + 1/2O_2.$$

При температуре 700°С эта реакция проходит иначе:

 $3BrF_5 + CaCO_3 \xrightarrow{700^{\circ}C} CaF_2 + 3BrF_3 + CF_4 + 3/2O_2.$ 

Преимущество этого метода заключается в том, что устраняется возможность изотопного фракционирования исследуемых элементов в продуктах реакции.

В настоящей работе использовалась стандартная методика разложения карбонатов в вакууме 100%-ной ортофосфорной кислотой (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [McCrea, 1950]. Разложение карбонатного материала происходит при температуре 25°C в соответствии с реакцией:

$$3CaCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O + 3CO_2$$
.

Используемая для разложения H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> подвергается специальной обработке для устранения воды и органических соединений. Один из способов приготовления такой кислоты был предложен Маккри [McCrea, 1950]. По более простой методике [Алексеев и др., 1967], которая была использована в нашей работе, кислота приготавливается следующим образом. К концентрированной ортофосфорной кислоте прибавляют небольшими порциями фосфорный ангидрит до прекращения кипения; затем добавляют небольшое количество хромового ангидрита или хромовой кислоты (до желтокрасного цвета); далее по каплям приливают концентрированную перекись водорода до тех пор, пока жидкость не окрасится в слабо-зеленый цвет. После этого всю смесь прогревают до прекращения выделения пузырьков. Хранить ортофосфорную кислоту следует в сосуде с притертой пробкой. Приготовленная таким образом кислота хорошо откачивается до форвакуума.

Разложение карбонатов проводится при комнатной температуре (25°С), колебание которой не сказывается на изотопном составе выделяющегося газа, что было экспериментально подтверждено Боуэном [1959]. Используемые им образцы карбоната кальция дали следующие результаты изотопного анализа кислорода: 1,09 и 1,10 в случае

Время реакции, мин	Выход, %	δ <sup>1 3</sup> C, <sup>0</sup> /00	δ <sup>18</sup> Ο, <sup>0</sup> / <sub>0</sub> σ
Кальцит			
0-5	55	-1,1	+31,3
5-15	19	-1,0	+31,5
15-30	13	-1,0	+31,4
0-30	87	-1,0	+31,5
Полное разложение (24 ч)	100	0,9	+31,6
Лоломит			
0-240	21	-2,1	+20,4
240 – конец реакции	79	-1,8	+20,8
Полное разложение (72 ч)	100	-1,8	+20,7

#### Таблица 43 Выход и значения $\delta^{13}$ С и $\delta^{13}$ О СО<sub>2</sub> из чистых карбонатов в зависимости от времени разложения [Epstein et al., 1964]

#### Таблица 44

Сравнение изотопного состава для доломита и кальцита при кислотном разложении их смеси (1:1) при различных временных интервалах реакции разложения [Epstein et al., 1964]

Образец	Время реакции, ч	δ <sup>13</sup> C, <sup>0</sup> /00	δ <sup>10</sup> O, <sup>0</sup> / <sub>00</sub>
Доломит (чистый)	72	-1,8	+20,7
Калыцит (чистый)	24	-0,9	+21,6
Доломит-калынтовая	0-1	-1,1	+21,4
смесь (1:1)	4-7	-1,9	+20,7

разложения при 14°C; 1,00 и 0,95 – при 25°C; 0,43 и 0,43 – при 37°C. Различия в концентрациях фосфорной кислоты между 85 и 100% сопровождались незначительным изменением в изотопном составе кислорода выделяющегося газа. Таким образом, ошибка в значениях изотопного состава за счет колебания температуры реакции разложения карбоната при комнатных условиях не выходит за пределы инструментальной точности (ошибки) измерения: ±0,2–0,3.

С помощью этого метода можно вести последовательное выделение  $CO_3$  из кальцита и доломита в их смеси, что обусловлено разной: скоростью разложения данных минералов в  $H_3PO_4$  [Epstein et al, 1964] (табл. 43, 44). Значения изотопного состава утлерода и кислорода для исследуемых минералов во всех опытах близки, и их разброс колеблется в пределах инструментальной точности измерения (±0,2). Исходя из приведенных результатов, можно заключить, что используемая методика позволяет анализировать изотопный состав углерода и кислорода раздельно для доломита и кальцита из их физической смеси. К этому же выводу пришли Лестер и др. [Lester et al, 1972].

Таким образом, для определения изотопного состава кальцита из кальцит-доломитовой смеси необходимо ее обработать в ортофосфорной кислоте в гечение 1 ч. Изотопный состав выделяющегося при этом газа будет соответствовать изотопному составу разлагающегося кальцита. Для разложения доломита необходимо увеличить время его обработки. В лаборатории для разложения карбонатного вещества использовалась вакуумная установка (рис. 59). Разложение проб проводилось в реакторе (рис. 60) при комнатной температуре в течение 1 ч.

При зарядке реактора вскрывается разъем (3). В стеклянную пробирку (1) наливается 2-3 см<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, и пробирка загружается в реактор. Тефлоновая чашечка с пробой (30-50 мг CaCO<sub>3</sub>) помещается в снятую часть корпуса реактора (6). На тефлоновом стержне (5) навернута никелевая шайба, которая удерживается вместе с



Рис. 59. Принципиальная схема устройства вакуумной установки для разложения карбонатов в H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>

1 — узлы установки, ограниченные штриховыми линиями, выполнены из стекла; 2-4 реакторы; 5-8 — сельфонные запорные вентили; 9 — ловушка с жидким азотом; 10 — ртутный манометр; 11 — ампулы; 12 — ловушка с сухим льдом; 13, 14 — термопарные лампы

Рис. 60. Принципиальная схема устройства реактора для кислотного разложения карбонатов в вакууме

 внутренняя стеклянная колба; 2 – внешняя стеклянная колба; 3 – вакуумные разъемы; 4 – коваровый переход "металлстекло", 5 – тефлоновая чашечка с пробой; 6 – съемная верхняя часть корпуса реактора; 7 – никелевая шайба; 8 – магнит; 9 – сельфонный запорный вентиль



пробой в крышке корпуса при помощи магнита (8). После закрытия реактора и откачки его снимается магнит (8), и чашечка с пробой падает в кислоту.

После разложения пробы в течение 1 ч образовавшийся  $CO_2$  переводится в ампулы (11). Для этого в предварительно откаченной системе до давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. открывается вентиль реактора (2-4), и образовавшийся газ переводится в течение 10-15 мин на стеклянную ловушку (9) с жидким азотом. Давление в системе контролируется по термопарной лампе (14). Невыморозившиеся газы откачиваются через вентили (7, 8), и ловушка размораживается. Количество выделившегося  $CO_2$  определяется по ртутному манометру (10). Через вентиль (6) в систему гребенки ампул напускается необходимое количество газа. Пары воды улавливаются ловушкой (12) с "сухим льдом". Из системы гребенки  $CO_2$  переводится в ампулы (11), которые затем отпаиваются. Чистота газа и степень его извлечения контролируются по термо-парной лампе (13). Рабочее количество анализируемого газа обычно составляет около 1 см<sup>3</sup>. Размер ампул задается конструкцией ампулоломателя стойки напуска массспектрометра, объем их около 1 см<sup>3</sup>.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный в работе материал позволяет отметить несколько важных моментов. Прежде всего подтверждается положение, что породы офиолитовой ассоциации, в том числе и офиолиты Войкаро-Сыньинского массива, действительно происходят непосредственно из вещества мантии. Можчо полагать, что на первых этапах геологического развития планеты мантийное вещество представляло собой однородную смесь, которая впоследствии разделилась, дав начало континентальной и океанической ветвям эволюции коры. Сегодня нельзя достоверно утверждать, существует ли первично недеплетированное правещество Земли. Породы офиолитовой ассоциации представляют собой продукт эволюции в одной из ветвей дифференциации этого правещества.

Можно думать, что другой дифференциат вещества исходной мантии заключен в составе пород континентальной сиалической коры.. Тогда приходится признать, что глобальное разделение исходного земного вещества с образованием континентальной и океанической коры произошло на первых этапах геологического развития планеты и позднее это вещество неоднократно вовлекалось в процессы перемешивания и повторной дифференциации.

Для пород Войкаро-Сыньинского массива верхний возрастной предел первичной дифференциации оценивается по модели одностадийного развития мантии в 1600 млн. лет. Судя по сохранившимся реликтам очень низких изотопных отношений стронция в породах массива, реальный возраст отделения вещества офиолитов от первичной недеплетированной мантии может достигать 3 млрд. лет. В этом отношении породы Войкаро-Сыньинского офиолитового массива не являются исключением, и признаки ранней дифференциации исходной однородной мантии фиксируются практически во всех изученных офиолитовых массивах независимо от времени их образования. Верхний рубеж этапа последующей дифференциации офиолитового вещества иногда удается определить. Для базитов Войкаро-Сыньинского массива он оценивается в 1,5 млрд. лет.

После образования породы офиолитовой ассоциации подвергаются вторичным изменениям, что находит отражение в их изотопных характеристиках. Эти изменения могут начаться еще на океанической стадии жизни пород за счет глубинной циркуляции океанических вод и продолжаться при тектоническом перемещении блоков океанической коры и их последующем остывании с участием термальных вод как морского, так и континентального происхождения.

Действительно такие классические офиолитовые массивы, как Бей-оф-Айлендс, Троодос и др., несут отчетливые следы взаимодействия пород с морской водой, глубина которого превышала 2 км. Породы Войкаро-Сыньинского массива являются исключением: изотопный состав кислорода в базит-гипербазитовой части разреза не несет никаких признаков обмена кислородом между породами и водой. Отсутствие этих признаков не означает, конечно,, что такого обмена не было. Сочетание условий, когда обмен не отразится на изотопном составе кислорода пород, вполне вероятно.

Между тем в изотопном составе стронция фиксируются совершенно четкие признаки заражения пород радиогенным стронцием и нарушения Rb-Sr системы. По-видимому, открытие Rb-Sr системы происходило неоднократно. Во всяком случае четко фиксируются два таких этапа. Первый из них связан с временем формирования тоналитов, что определяется по корреляционной зависимости изотопного состава кислорода и стронция в них. Другой этап связан с серпентинизацией ультраосновных пород массива.

Значения <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr в серпентинизированных породах даже выше, чем в морской воде. Значит, серпентинизация происходила уже после выведения пород офиолитового комплекса в окружение сиалического материала. Этот вывод детализируется данными по изотопному составу кислорода. Они со всей очевидностью демонстрируют, что серпентинизация ультраосновных пород Войкаро-Сыньинского массива связана с деятельностью вод атмосферного происхождения.

В изотопном составе углерода также фиксируются признаки заражения пород офиолитовой ассоциации веществом коры: тяжелым углеродом углекислоты карбонатов и легким углеродом органических соединений.

По-видимому, крайним выражением степени преобразования исходных пород офиолитов является образование тоналитовых массивов. Судя по первичным изотопным отношениям стронция, вещественной основой тоналитов выступали габброиды. Их преобразование происходило при некотором участии вещества сиалической коры и, видимо, в несколько разные моменты времени в различных частях массива. Таким образом, процесс формирования тоналитов в пределах Войкаро-Сыньинского офиолитового комплекса можно рассматривать в качестве ступени вещественного преобразования пород океанической коры в породы коры континентального типа.

Любое изотопное исследование предполагает использование сложной экспериментальной техники. Можно сказать даже больше, что именно совершенствование и развитие техники экспериментально-измерительных работ обусловливает прогресс изотопно-геохимических исследований. Вот почему вторая часть работы посвящена описанию методических разработок и приемов, используемых в лаборатории. Описание дано достаточно подробно, чтобы при желании эти разработки можно было применить и в других лабораториях.

# ЛИТЕРАТУРА

- Агафонов Л.В. Минералогия алыпинотипных гипербазитов Корякско-Камчатской складчатой области: Автореф. дис. ... канд. геол.минерал. наук. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975. 30 с.
- Агафонов Л.В., Андреева Г.А. Газы в алыпинотипных гипербазитах Анадыро-Корякской складчатой области. – Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 3, с. 689-692.
- Агафонов Л.В., Банников О.Л., Андреева Г.А. Зависимость состава газовой фазы гипербазитов от их химизма и генезиса. – Тр. ИГиГ СО АН СССР, 1976, т. 10, вып. 305, с. 64–74.
- Алексеев Ф.А., Лебедев В.С., Крылова Т.А. и др. Изотопный состав углерода природных углеводородов и некоторые вопросы их генезиса. М.: ВНИИЯГГ, 1967. 232 с.
- Алешков А.Н. Дунито-перидотитовые массивы Полярного Урала. – В кн.: Материалы Комиссии экспедиционных исследований АН СССР. М., 1929, вып. 18. 120 с.
- Багдасаров Ю.А., Галимов Э.М., Прохоров В.С. Об изотопном составе углерода анкеритовых карбонатитов и источнике углерода карбонатитов, формировавшихся в осадочных породах. – Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 6, с. 1372-1375.
- Басков Е.А., Ветштейн В.Е., Суриков С.Н. и др. Изотопный состав Н, О, С, Аг, Не термальных вод и газов Курило-Камчатской области как показатель условий их формирования. – Геохимия, 1973, № 2, с. 180–189.
- Белевцев Р.Я., Говоров И.Н., Качанов Н.Н. и др. Основные и ультраосновные породы Аравийско-Индийского срединно-океанического хребта: Препр. № 79-18. Киев: Ин-т геол. наук АН УССР, 1979. 66 с.
- Бескровный Н.С., Кудрявцева Е.И., Лобков В.А. Изотопный состав углерода природных газов Камчатки. – Геохимия, 1975, № 11, с. 1160– 1167.
- Бобров В.А. Влияние постмагматических и гидротермальных процессов на изотопный состав углерода карбонатов кимберлита и вмещающих пород. – В кн.: VII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1978, с. 255–257.
- Борщевский Ю.А., Амосова Х.Б., Борисова С.Л. и др. Новый метод выделения элементов из минералов для изотопного анализа. – Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 5, с. 1203.
- Борщевский Ю.А., Борисова С.Л., Попова Н.К. Новый метод выделения кислорода и углерода из карбонатов и карбонатно-силикатных

пород для изотопного анализа. – В кн.: V Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1974, с. 207–209.

- Борщевский Ю.А., Борисова С.Л., Сидоренко С.А., Медведовская Н.И., Амосова Х.Б. Изотопно-киспородное исследование пород гранулитового комплекса района Сальных Тундр (Кольский полуостров). – В кн.: VII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1978, с. 142– 144.
- Борщевский Ю.А., Попова Н.К., Устинов В.И., Шавлов В.М. Новые методы выделения углерода в форме СО<sub>2</sub> из углеродсодержащих минералов для изотопного анализа. – В кн.: IV Всесоюз. симпоз. по применению стабильных изотопов в геохимии: Тез. докл. М., 1972, с. 113-114.
- Боуэн Р. Палеотемпературный анализ. Л.: Недра, 1969. 207 с.
- Буртман В.С., Молдаванцев Ю.Е., Перфильев А.С., Шульц С.С. (мл). Оксаническая кора варисцид Урала и Тянь-Шаня. — Сов. геопогия, 1974, № 3, с. 23-36.
- Васильев В.Г., Ковальский В.В., Черский Н.В. Проблема происхождения алмазов. Якутск: Кн. изд-во, 1961. 152 с.
- Васильев В.Г., Ковальский В.В., Черский Н.В. Происхождение алмазов. М.: Недра, 1968. 259 с.
- Вдовыкин Г.П. О происхождении алмазов в метеоритах и кимберлитах. – Геохимия, 1970, № 11, с. 1373–1380.
- Виноградов А.П. Метеориты и земная кора. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1959а, № 10, с. 5– 27.
- Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. М.: Иэд-во АН СССР, 19596. 44 с.
- Виноградов А.П., Донцова Е.И. Изотопный состав кислорода алюмосиликатных горных пород. – Докл. АН СССР, 1947, т. 53, № 1, с. 83.
- Виноградов А.П., Донцова Е.И., Герасимовский В.И., Кузнецова Л.Д. Изотопный состав кислорода карбонатитов континентальных рифтовых зон Восточной Африки. – Геохимия, 1971, № 5, с. 507–514.
- Виноградов В.И., Краснов А.А., Кулешов В.Н., Сулержицкий Л.Д. <sup>13</sup>С/<sup>12</sup>С, <sup>18</sup>О/<sup>16</sup>О и концентрация <sup>14</sup>С в карбонатитах вулкана Калианго (Восточная Африка). – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 6, с. 33-41.
- Виноградов А.П., Кропотова О.И. Об изотопном фракционировании углерода в геологических

процессах. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, № 11, с. 3–13.

- Виноградов А.П., Кропотова О.И., Герасимовский В.И. Изотопный состав углерода карбонатитов Восточной Африки. – Геохимия, 1970, № 6, с. 643-646.
- Виноградов А.П., Кропотова О.И., Орлов Ю.Л., Гриненко В.А. Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо. – Геохимия, 1966, № 12, с. 1395-1397.
- Виноградов А.П., Кропотова О.И., Устинов В.И. Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным <sup>12</sup> C/<sup>13</sup> C. – Геохимия, 1965, № 6, с. 643–651.
- Виноградов А.П., Кропотова О.И., Эпштейн Е.М., Гриненко В.А. Изотопный состав углерода калыцитов различных стадий карбонатитового процесса в связи с вопросами генезиса карбонатитов. – Геохимия, 1967, № 5, с. 499-509.
- Войновский-Кригер К.Г. Два комплекса палеозоя на западном склоне Полярного Урала. – Сов. геология, 1945, № 6, с. 5–14.
- Войновский-Кригер К.Г. Девонские отложения Лемвинской структурно-фациальной зоны и прилежащих районов (западный склон Полярного Урала). – Бюл. МОИП. Отд. геол., 1962, т. 37, вып. 2, с. 103–123.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
- Галимов Э.М. Происхождение окрашенных алмазов. – В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972, с. 390–404.
- Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
- Галимов Э.М. Проблема происхождения алмазов в свете новых данных по изотопному составу алмазов. – В кн.: VII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1978, с. 13–17.
- Галимов Э.М., Герасимовский В.И. Изотопный состав углерода магматических пород Исландин. – Геохимия, 1978а, № 11, с. 1615-1621.
- Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Клюев Ю.А. и др. Изотопный состав и особенности кристаллической структуры природных поликристаллов алмаза с лонсдейлитом. – Геохимия, 1980, № 4, с. 533–539.
- Галимов Э.М., Каминский В.Ф., Ивановская И.Н. Исследование изотопного. состава углерода алмазов Урала, Тимана, Саян, Украины и других районов. – Геохимия, 19786, № 3, с. 340-349.
- Галимов Э.М., Кононова В.А., Прохоров В.С. Изотопный состав углерода карбонатитов и карбонатитоподобных пород: (в связи с проблемой источника вещества). – Геохимия, 1974, № 5, с. 708-716.
- Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и CO<sub>2</sub>, содержащихся в щелочных изверженных породах Хибинского, Ловозерского и Иллимауссакского массивов. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 4, с. 914–917.

- Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Изотопный состав углерода битумов изверженных и метаморфических пород. – Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 1, с. 186–189.
- Галимов Э.М., Посягин В.И., Прохоров В.С. Экспериментальное изучение фракционирования изотопов углерода в системе  $CH_4 - C_2H_6 - C_3H_6 - C_4H_{10}$  при различных температурах. – Геохимия, 1972, № 8, с. 977– 987.
- Голубчина М.А., Рабинович А.В. Изотопный состав углерода алмазов и связанных с ними пород. Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1958, № 5, с. 113-117.
- Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д., Шанин Л.Л., Буякайте М.И. Применение двойного трасера <sup>84</sup> Sr.-<sup>8</sup> Sr при определении стронция методом изотопного разбавления. – В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1975, с. 37-42.
- Гончаренко А.И. Пластические деформации гипербазитов и их петрогенетическое значение. – Сов. геология, 1976, № 12, с. 75-86.
- Гончаренко А.И. Складчатые деформации альпинотипных гипербазитов юга Сибири. – Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 431– 434.
- Гончаренко А.И., Чернышев А.И. Деформация и петроструктура гипербазитов Войкаро-Сынынского массива (Полярный Урал). – Геология и геофизика, 1980, № 10, с. 61– 72.
- Грачев А.Ф., Федоровский В.С. Зеленокаменные пояса докембрия: рифтовые зоны или островные дуги? – Геотектоника, 1980, № 5, с. 3-24.
- Дергунов А.Б., Казак А.П., Молдаванцев Ю.В. Серпентинитовый меланж и структурное положение гипербазитового массива Рай-Из (Полярный Урал). – Геотектоника, 1975, № 1, с. 28-34.
- Добрецов Н.Л. Лавсонит-глаукофановые и глаукофановые сланцы СССР и некоторые проблемы метаморфизма орогенических поясов. – В кн.: Петрология: МГК. XXII сес. Докл. сов. геологов. Пробл. 3. М.: Наука, 1968.
- Добрецов Н.Л. Глаукофансланцевые и эклогитглаукофансланцевые комплексы СССР. – Новосибирск: Наука, 1974. 429 с.
- Доломанова Е.И., Носик Л.П., Рождественская И.В. К вопросу о физико-химических условиях формирования оловорудных месторождений по данным масс-спектрометрии газово-жидких включений. – В кн.: Термобарохимия и рудогенез: VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии: Тез. докл. Владивосток, 1978, ч. 2, с. 64-65.
- Донцова Е.И. Опыт применения изотопных соотношений кислорода в химических исследованиях. – В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2, с. 631–637.
- Дэшман С. Научные основы вакуумной техники /Пер. с англ. под ред. М.И. Меньшикова. М.: Мир, 1964. 716 с.

- Евецкая Е.А., Петерсилье И.А. Изотопный состав углеродных газов Кольского полуострова. – В кн.: IV Всесоюз. симпоз. по геохимии стабильных изотопов: Тез. докл. М., 1972, с. 155–156.
- Заварицкий А.Н. Перидотитовый массив Рай-Из на Полярном Урале. Л.: Гл. геол.-развед. об-ние, 1932. 221 с.
- Зезин Р.Б., Лебедев В.С., Сынгаевский Е.Д. Изотопный состав углерода углеродистых веществ Хибинского щелочного массива. – Докл. АН СССР, 1967, т. 177, № 2, с. 436– 438.
- Зезин Р.Б., Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Лукьянович М.В. Связь изотопного состава углерода с типоморфными особенностями алмазов из кимберлитовых трубок Якутии. – В кн.: VII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1978, с. 91-92.
- Иеановская И.Н., Клюев Ю.А., Грицик В.В. и др. Особенности изотопного состава и кристаллической структуры природных поликристаллов алмаза с примесью лонсдейлита. – Там же, с. 193–194.
- Йодер X. Образование базальтовой магмы /Пер. с англ. О.А. Луканина, А.В. Уханова; Под ред. А.А. Капика, М.: Мир. 1979. 237 с.
- Каминский Ф.В., Галимов Э.М., Ивановская И.Н. и др. Изотопный состав углерода мелких алмазов Украины. – Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 5, с. 1207-1208.
- Каминский Ф.В., Гуркина Г.А., Ивановская И.Н., Галимов Э.М. Распределение изотопов углерода внутри кристаллов алмазов различного габитуса. – В кн.: VII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1978, с. 221.
- Каржавин В.К. Исследование кинетических особенностей газовыделения из минералов при нагревании. – Геохимия, 1976, № 11, с. 1701– 1713.
- Карпенко С.Ф. Обзор исследований по геохимии изотопов самария и неодима.І. Лунные породы. – Геохимия, 1980, № 4, с. 595-604.
- Кашенцев Г.Л., Кузнецов И.Е., Рудник Г.Б. Типы пространственной ориентировки оливина в гипербазитах массива Рай-Из (Полярный Урал). – Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1971, № 2, с. 105-109.
- Климов В.Д., Легасов В.А., Чайванов Б.Б. Исследования соединений благородных газов. – Вестн. АН СССР, 1968, № 7, с. 103–105.
- Книппер А.Л. Офикалыциты и некоторые другие типы брекчий, сопровождающие доорогенное становление офиолитового комплекса. – Геотектоника, 1978, № 2, с. 50-66.
- Ковальский В.Г., Черский Н.В. Изотопный состав углерода алмазов и возможные источники углерода для их образования. – Геология и геофизика, 1972, № 9, с. 10–14.
- Колман Р.Г. Офиолиты /Пер. с англ. Г. Закариадзе; Под ред. П.П. Смолина. М.: Мир, 1979. 262 с.
- Колман Р.Г., Хэдли Д.Г., Флек Р.Г. и др. Миоце-

новые офиолиты Тихама-Азира и их генезис в связи с образованием Красного моря. – В кн.: Тектоническое развитие земной коры и разломы. М.: Наука, 1979, с. 107–123.

- Конев А.А., Бекман И.К. О природе газов, выделяющихся при прокаливании горных пород (на примере нефелиновых сиенитов Прибайкалья). – Геохимия, 1978. № 3. с. 390-397.
- Коптева В.В., Перфильев А.С., Херасков Н.Н. Диабазовые комплексы Хабарнинской офиолитовой ассоциации Южного Урала. – Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 4, с. 927-931.
- Кравцов А.И., Бобров В.А., Кропотова О.И. н др. Изотопный состав углерода битумных и газовых проявлений в кимберлитовых телах. – В кн.: VII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1978, с. 252–254.
- Кравцов А.И., Войтов Г.И., Бобров В.А. и др. Газы: (Химический и изотопный состав) кимберлитовой трубки Мир. – Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 4, с. 950–953.
- Кравцов А.И., Кропотова О.И., Войтов Г.И., Иванов В.А. Об изотопном составе углерода алмазов и углеродистых соединений трубок Восточно-Сибирской алмазоносной провинции. – Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 1, с. 206-208.
- Крейс Г. Геохимия стабильных изотопов углерода. – В кн.: Изотопы в геологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 440-494.
- Кропотова О.И., Гриненко В.А., Безруков Г.Н. К вопросу о возможных изотопных эффектах при образовании алмазов. – Геохимия, 1967, № 8, с. 1003–1004.
- Кропотова О.И., Федоренко Б.В. Изотопный состав углерода алмазов и графита из эклогита. – Геохимия, 1970, № 10, с. 1279.
- Кулешов В.Н., Илупин И.П. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных ксенолитов из кимберлитовых трубок Сибири. – Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 6, с. 1437– 1440.
- Кулешов В.Н., Илупин И.П. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонате цементирующей массы кимберлитов Якутии. — В кн.: VIII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1980, с. 48-49.
- Лаптев В.А., Ивановская И.Н., Галимов Э.М. Исследование фракционирования изотопов углерода в процессе синтеза алмазов. – Там же, с. 95.
- Лебедев В.С., Петерсилье И.А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и битумов изверженных пород Кольского полуострова. – Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 5, с. 1102–1104.
- Ленных В.И., Перфильев А.С., Пучков В.Н. Особенности внутренней структуры и метаморфизма алыпинотипных офиолитовых массивов Урала. – Геотектоника, 1978, № 4, с. 3-22.
- Летников Ф.А. Некоторые проблемы эволюции вещества в земной коре при высоких

температурах и давленнях. – В кн.: Проблемы наук о Земле и их развитие. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1975, с. 43-52.

- Летников Ф.А. О распределении флондных компонентов в магматических и метаморфических породах. – Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 2, с. 463-465.
- Летников Ф.А., Вилор Н.В., Гантимурова Т.П. и др. Эволюция флюндов при формировании золотоносных метаморфогенных кварцевых жил и возможные формы переноса золота. – Геохимия, 1975, № 12, с. 1827–1836.
- Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.И., Шкандрий Б.О. Флюндный режим земной коры и верхней мантин. М.: Наука, 1977, 214 с.
- Летников Ф.А., Шкандрий О.Б. О степени сохранности первичного состава докембрийских пород при развитии метаморфических процессов. – В кн.: Литология и осадочная геология докембрия. М.: Наука, 1973, с. 166–168.
- Лодочников В.Н. Серпентины и серпентиниты Ильчирские и другие. – Тр. ЦНИГРИ, 1936, вып. 36, с. 817.
- Лупанова Н.П., Маркин В.В. Зеленокаменные толщи Собско-Войкарского синклинория. М.: Наука, 1964. 175 с. (Тр. Геол. музея им. Кариннского АН СССР; Вып. 12).
- *Лутц Б.Г.* Геохимия океанического и континентального магматизма. М.: Недра, 1980. 247 с.
- Малпас Д., Стивенс Р.К. Происхождение и структурное положение офиолитового комплекса на примере Западного Ныофаундленда. – Геотектоника, 1978, № 6, с. 83–102.
- Мамчур Г.П., Мельник Ю.М., Харькив А.Ф., Ярыныч О.А. О происхождении карбонатов и битуминозного вещества в кимберлитовых трубках по данным изотопного состава углерода. – Геохимия, 1980, № 4, с. 540-547.
- Мантийные ксенолиты и проблемы ультраосновных магм: Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Новосибирск, 1980. 170 с.
- Марков М.С. Метаморфические комплексы и базальтовый слой земной коры островных дуг. М.: Наука, 1975. 232 с.
- Мельников И.Н., Горохов И.М. Метод двойного изотопного разбавления. 1. Теоретические основы. – В кн.: Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л.: Наука, 1976. с. 7-27.
- Мельников Н.Н., Горохов И.М. Метод двойного изотопного разбавления. 2. Погрешности при анализе стронция геологических материалов. — В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л.: Наука, 1977, с. 236-243.
- Меляховецкий А.А. О пластической деформации оливина и энстатита гипербазитов Билинского массива (Восточная Тува) в связи с оценкой ее условий. – Тр. ИГиГ СО АН СССР, 1977, вып. 3, с. 84–111.
- Миясиро А. Метаморфизм и связанный с ним магматизм в свете положений тектоники плит. – В кн.: Новая глобальная тектоника. М.: Мир, 1974, с. 243–265.
- Молдаванцев Ю.Е. Особенности проявления интрузивного магматизма на Полярном Урале

(пример длительно существующей унаследованной глубинной зоны магматической активности). – В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 412–415.

- Морковкина В.Ф. Метасоматические преобразования гипербазитов в связи с зонами глубинных разломов. – В кн.: Петрографические формации и проблемы петрогенезиса. М.: Наука, 1964, с. 66-76.
- Морковкина В.Ф. Габбро-перидотитовая формация Полярного Урала. М.: Наука, 1967. 280 с.
- Никогосян Х.С. Некоторые данные по изучению газовой составляющей горных пород. – В кн.: Тр. III совещ, по эксперим. минералогии и петрографии, 31 янв. – 4 февр. 1939 г. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940, с. 55-64.
- Носик Л.П., Доломанова Е.И., Рождественская И.В. Особенности формирования оловорудных месторождений по данным изотопного состава углерода, кислорода и серы газово-жидких включений в минералах. – В кн.: Термобарохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978, с. 135-147.
- Овчинников А.М. О гидрогеологическом изучении гидротермальных процессов. – В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 45-52.
- *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 223 с.
- Павлов Н.В., Кравченко Г.Т., Чупрынина И.И. Хромиты Кемпирсайского плутона. М.: Наука, 1968. 178 с.
- Падалка Г.Д. Перидотитовый массив Пай-Ер на Полярном Урале. – Тр. Аркт. ин-та, 1937, вып. 47, с. 200–220.
- Пейве А.В. Океаническая кора геологического
- прошлого. Геотектоника, 1969, № 4, с. 5– 24.
- Пейве А.В. Офиолиты и земная кора. Природа, 1974, № 2, с. 5–13.
- Пейве А.В., Перфильев А.С., Руженцев С.В. Проблема внутриконтинентальных эвгеосинклиналей. – В кн.: Тектоника: МГК. XXIV сес. Докл. сов. геологов. Пробл. 3. М.: Наука, 1972, с. 27–37.
- Перфильев А.С. Особенности тектоники севера Урала. М.: Наука, 1968. 223 с. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 182).
- Перфильев А.С. Формирование земной коры Уральской геосинклинали. М.: Наука, 1979, 188 с.
- Перфильев А.С., Херасков Н.Н. Диабазовые комплексы и проблема тектонической расслоенности океанической коры. – В кн.: Тектоническая расслоенность литосферы. М.: Наука, 1980, с. 64–104.
- Петерсилье И.А. Органическое вещество в изверженных и метаморфических породах Кольского полуострова. – В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1963, с. 48-61.
- Петерсилье И.А., Икорский С.В., Смирнова И.И. и др. Опыт применения газового каротажа для исследования горючих газов и битумов

168

Хибинского интрузивного массива. – Геохимия, 1961, № 10, с. 855–868.

- Петров В.С., Никитин О.Г. Исследование состава стабильных изотопов углерода в кимберлитах. – Вести. МГУ. Сер. 4, Геология, 1962, вып. 3, с. 51-53.
- Петрология и метаморфизм древних офиолитов (на примере Полярного Урала и Западного Саяна) /Н.Л. Добрецов, Ю.Е. Молдаванцев, А.П. Казак, Л.Т. Пономарева, Г.Н. Савельева, А.А. Савельев. Новосибирск: Наука, 1977. 220 с.
- Пинус Г.В., Велинский В.В., Леснов Ф.П. н др. Алыпнотипные гипербазиты Анадырско-Корякской складчатой системы. Новосибирск: Наука, 1973. 320 с.
- Пинус Г.В., Колесник Ю.Н. Алыннотипные гипербазиты юга Сибири. М.: Наука, 1966. 211 с.
- Пономарева Л.Г., Добрецов Н.Л. Орнентировка оливина в гипербазитах массивов Борусского (Западный Саян) и Пайер (Полярный Урал). – Геология и геофизика, 1965, № 5, с. 136-143.
- Природные изотопы гидросферы /Под ред. В.И. Ферронского. М.: Недра, 1975. 277 с.
- Прохоров В.С. Изотопия эндогенного углерода. – В кн.: Геофизические исследования нефтяных и газовых скважин. М.: Недра, 1971, с. 188–194.
- Путеводитель экскурсин "Офиолиты Полярного Урала": 4-я полевая офиолитовая конф., 1–15 августа 1978 г. /Под ред. Н.А. Богданова. М.: Наука, 1978. 165 с.
- Пучков В.Н. Лемвинская зона Полярного Урала и ее гомологи. – В кн.: Тектоника Восточно-Европейской платформы и ее обрамления. М.: Наука, 1975, с. 75–97.
- Ранкама К. Изотопы в геологии /Пер. с англ. И.Д. Беспаловой и др.; Под ред. И.Е. Старика. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 464 с.
- Рудник Г.Б. Петрогенезис ультраосновных пород Нуралинского массива на Южном Урале. – В кн.: Соотношение магматизма и метаморфизма в генезисе ультрабазитов. М.: Наука, 1965, с. 68–100.
- Савельев А.А. Денудационная поверхность на Полярном Урале и некоторые вопросы его ледниковой истории. – В кн.: Геология кайнозоя севера европейской части СССР. М.: Изд-во МГУ, 1966, с. 73-84.
- Савельев А.А. Хромиты Войкаро-Сынынского массива. — Тр. Ин-та геологии и геохимии УНЦ АН СССР, 1977, вып. 127, с. 63-77.
- Савельев А.А. Структурное положение и тектонический режим становления ультрабазитгаббрового комплекса Главного хребта на Кольском полуострове. – Геотектоника, 1981, № 3, с. 24–40.
- Савельев А.А., Савельева Г.Н. Офиолиты Войкаро-Сыныниского массива (Полярный Урал). – Геотектоника, 1977, № 6, с. 46-60.
- Савельев А.А., Савельева Г.Н. Пластическое течение ультрабазитов и габбро-алыпинотипных массивов. – В кн.: Тектоническая расслоенность литосферы. М.: Наука, 1980, с. 147– 171.

- Савельев А.А., Самыгин С.Г. Офиолитовые аллохтоны Полярного Урала. – В кн.: Тектоническое развитие земной коры и разломы. М.: Наука, 1979, с. 9–30.
- Савельева Г.Н. Алыпинотипные гипербазиты Войкаро-Сынынского массива (Полярный Урал). – Тр. Ин-та геологии и геохимии АН УНЦ АН СССР, 1977, вып. 127, с. 3–17.
- Савельева Г.Н. Сопоставление ультраосновных пород в некоторых тектонических структурах дна океана. – В кн.: Магматические породы дна океана и их генезис: Гез. докл. Всесоюз. совеш. М., 1980, с. 16–18.
- Савельева Г.Н., Савельев А.А. Гипербазиты южной части Войкаро-Сынынского массива. – В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар: Коми. кн. изд-во, 1970, т. 6, с. 205–221.
- Савельева Г.Н., Степанов С.С. Эволюция энстатитов при высокотемпературных деформациях гарцбургитов Войкаро-Сынынского массива (Полярный Урал). – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 2, с. 47-55.
- Савельева Г.Н., Шляхова Х.Т. Плагнограннты Войкаро-Сынынского массива. – В кн.: Материялы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1970, т. 6, с. 222–231.
- Савельева Г.Н., Щербаков С.А., Денисова Е.А. Роль высокотемпературных деформаций при формировании дунитовых тел в гарцбургитах. – Геотектоника, 1980. № 3, с. 16-26.
- Самыгин С.Г. Дифференцированное смещение оболочек литосферы и эволюция формационных комплексов (Урал). – В кн.: Тектоническая расслоенность литосферы. М.: Наука, 1980, с. 29–63.
- Семенов И.В., Шилов В.А., Верховский А.М. О структурных и возрастных соотношениях рифтогенного комплекса и параллельных базальтовых даек с габбро-гипербазитовыми массивами Платиноносного. пояса Урала. – Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 1, с. 187–190.
- Сидоренко А.В., Розен О.М., Теняков В.А., Сидоренко Св.А. Углеродсодержащие метаморфические комплексы докембрия как потенциальный источник алмаза. – Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1433–1436.
- Силвермен С.Р. Геология изотопов кислорода. В кн.: Изотопы в геологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 505-528.
- Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов. – Геология и геофизика, 1960, № 1, с. 7-22.
- Соболев Н.В., Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Ефимова Э.С. Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения. – Докл. АН СССР, 1980, т. 249, № 5, с. 1217–1220.
- Соколов Г.А. Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности распространения. М.: Изд-во АН СССР, 1948.

12. 3ak. 187

127 с. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР; Вып. 97. Сер. руд. месторождений, № 12).

- Справочник химика, т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. Л.; М.: Госхимиздат, 1963. 1168 с.
- Степаненко В.И., Суханов Н.В. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатитов среднего Тимана. – Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 3, с. 699-702.
- Сурков Ю.А., Шандор В.В., Топоров Ю.П., Вдовыкин Г.П. Исследование продуктов термодесорбции из лунного грунта. – Геохимия, 1974. № 10. с. 1516-1522.
- Тайер Т.П. Некоторые аспекты структурного положения серии параллельных даек в офиолитовых комплексах. – Геотектоника, 1977, № 6. с. 32-45.
- Тейлор Х.П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования. — В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 213– 294.
- Тектоника Урала: (Объясн. зап. к тектон. карте Урала; масштаб 1 : 1 000 000) /А.В. Пейве, С.Н. Иванов, В.М. Нечеухин, А.С. Перфильев, В.Н. Пучков. М.: Наука, 1977.
- Трофимов А.В. Соотношение изотопов углерода в метеоритах. – Докл. АН СССР, 1950, т. 72, № 4, с. 663-666.
- Трофимов А.В. Изотопный состав углерода магматических пород. – Докл. АН СССР, 1952, т. 85, № 1, с. 169-172.
- Устинов В.И., Стрижев В.П. Выделение СО<sub>2</sub> из карбонатсодержащих пород для масс-спектрального изотопного анализа. – В кн.: VI Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М., 1976, с. 231–232.
- Хедж К.Е., Горшков Г.С. Изотонный состав стронция вулканических пород Камчатки. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 6, с. 1200— 1203.
- Херасков Н.Н. Геосинклинальные формации уралид западного склона Урала. Тектоника и формации: Избр. тр. М.: Наука, 1967. 404 с.
- Хаин В.Е. Офиолиты и покровная структура Передового хребта Северного Кавказа. – Геотектоника, 1979, № 4, с. 63-80.
- Хёфс И. Изотопный состав углерода в изверженных породах. – В кн.: І Междунар. геохим. конгр. Москва, 20–25 июля 1972 г. М., 1972, т. 1, с. 255–265.
- Цветков А.А., Карпухин В.Е., Савельева Г.Н., Суханов М.К. Магматические породы разлома Мария Целеста (Индийский океан). – Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 5, с. 1228– 1232.
- Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964. 168 с.
- Шилин Н.Л., Носик Л.П. К вопросу о возникновении и эволюции золотоносных магм при формировании вулканических поясов. – В кн.: Мезозойский и кайнозойский вулканизм и связанные с ним полезные ископае-

мые. Тбилиси: Мецинереба, 1980, с. 335-337.

- Штейнберг Д.С., Чащухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977. 312 с.
- Шербаков С.А. Механизм пластических деформаций ультрабазитов Войкаро-Сынынского массива (Полярный Урал). – Геотектоника, 1981, № 4, с. 44-56.
- Юри Г., Лоуенштам Г., Эпштейн С.И., Мак-Кини К. Определение палеотемператур, в частности температур верхнего мела Англии, Дании и юго-восточных штатов США. – В кн.: Изотопы в геологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 543-572.
- Язева Р.Г. О проявлениях инициального вулканизма в основании эвгеосинклинального разреза (на примере Войкарского района на Полярном Урале). – Тр. Ин-та геологии и геохимии УНЦ АН СССР, 1978, вып. 134, с. 87–96.
- Aldrich L.T., Doak J.B., Davis G.L. The use of ion exchange columns in mineral analysis for age determinations. – Amer. J. Sci., 1953, vol. 251, p. 377–387.
- Allegre C.J., Polve M. Orogenic lherzolite complex studied by <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr: a clue to understand the mantle convection process? – Earth. and Planet. Sci. Lett., 1980, vol. 51, N 1, p. 71–93.
- Anderson A.T., Clayton K.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope thermometry of Mafic igneous rocks. – J. Geol., 1971, vol. 79, N 6, p. 715–729.
- Anonymous, Penrose field conference on ophiolites. – Geotimes, 1972, N 17, p. 24–25.
- Arai S., Fujii T. Petrology of ultramatic rocks from site 3958. – Initial Report DSDP, 1979, vol. 25, p. 587-594.
- Baertschi P. Messung und Deutung relativer Häfiskeiten von δ<sup>18</sup>O und δ<sup>13</sup>C in Karbonat-gesteinen und Mineralien. – Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1957, Bd. 37, N 1/2, S. 73–152.
- Barnes I., O'Neil V.R. The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, Western United States. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1969, vol. 80, N 10, p. 1947–1969.
- Barnes I., O'Neil J.R., Trescases J.J. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. – Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, N 1, p. 144–145.
- Barth T.F.W. Volcanic geology, hot springs and geysers of Iceland. - Carnegie Inst. Washington Publ., 1950, N 587. 174 p.
- Basu A.R., Murthy V.R. Ancient lithospheric lherzolite xenolith in alkali basalt from Baja, California. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1977, vol. 34, N 1, p. 165-166.
- Basu A.R. Trace elements and Sr isotopes in some mantle-derived hydrous minerals and their significance. – Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, N 6a, p. 659-668.
- Beckinsale R.D., Thompson R.N., Durham J.J. Petrogenetic significance of initial  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr ratios in the North Atlantic Tertiary igneous Province in the light of Rb–Sr, K–Ar and  $\delta$   ${}^{18}$ O – abundance studies of the Sargatagaga Intrusive Complex Ubekendt Ejland, West

Greenland. – J. Petrol., 1974, vol. 15, N 3, p. 25–38.

- Bell P.M., Mao H.K. The hypothesis of melting at stress dislocations in the Earth. - Carnegie Inst. Washington Yb., 1972, vol. 71, p. 416-418.
- Belski T., Kaplan R. Light hydrocarbon gases, δ<sup>13</sup>C and origin of organic matter in carbonaceous chondrites. – Geochim. et cosmochim. acta, 1970, vol. 34, N 3, p. 257-278.
- Björnsson S., Arnorsson S., Tomasson J. Economic evaluation of Reykjanes thermal brine area, Iceland. – Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1972, vol. 56, N 12, p. 2380-2391.
- Blattner P., Cooper A.F. Carbon and oxygen isotopic composition of carbonatite dikes and metamorphic country rocks of the Haost Schist Terrain, New Zealand. - Contribs Miner. and Petrol., 1974, vol. 44 N 1, p. 17-27.
- Boato G. The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceons chondrites. – Geochim. et cosmochim. acta, 1954, vol. 6, N 5/6, p. 209-220.
- Boelrijk N.A.J.M. A general formula for "double" isotope dilution analysis. - Chem. Geol., 1968, vol. 3, p. 323-325.
- Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen exchange in the sistem calcite-carbondioxide-graphite-methane-hydrogen-water-vapor. – Geochim. at cosmochim. acta, 1969, vol. 33, N 1, p. 49-64.
- Boudier F., Nicolas A. Structural controls on partial melting in the Lanzo peridotites. Magma genesis. – Ore. Bull., 1977, vol. 96p. 137–139.
- Brooks C., Hart S.R., Hofmann A., James D.E. Rb-Sr mantle isochrons from oceanic regions. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, vol. 32, p. 51-61.
- Brueckner H.K. A crustal origin for eclogites and a mantle origin for garnet peridotites: Sr isotopic evidence from clinopyroxenes. - Contribs Miner. and Petrol., 1977, vol. 60, N 1, p. 1-17.
- Brünn J.H. Conditions de gisement des rocks basigues en Macedoine accidentale. – C.r. Acad. sci. Paris, 1940, vol. 210, p. 735.
- Buiskool Toxopeus J.M.A. Deformations and recrystallization of olivine during mono- and polyphase deformation. A transmission electron microscope study. – Neues Jb. Miner. Abh., 1977, Bd. 129, N 3, S. 233-268.
- Catanzaro E.J., Murphy T.J., Carner E.L., Shields W.R. Absotute isotopic abundance, ratio and atomic weight of terrestrial rubidium. – J. Res. Nat. Bur. Stand. Phys. and Chem., 1969, vol. 73A, p. 511-516.
- Challis G.A. High-temperature contact metamorphism at the Red Hills ultramafic intrusion – Wairau Valley, New Zealand. – J. Petrol., 1965, vol. 6, p. 395–419.
- Church W.R. Ophiolite: its definition, origin as oceanic crust, and mode of emplacement in orogenic belts, with special reference to the Appalachians. – Dep. Energy, Mines. and Resour. Canada Publ., 1972, vol. 42, p. 71–85.
- Clayton R.N., Mayeda T.K. The use of bromine

pentafluoride in the extraction of oxigen from oxides and silicates for isotopic analysis. – Geochim. et cosmochim. acta, 1963, vol. 27, N 1, p. 43-52.

- Clayton R.N., Mayeda T.K. Genetic relations between iron and stony meteorites. Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 40, N 2, p. 168-174.
- Clayton R.N., O'Neil J., Mayeda T.K. Oxygen isotope exchange between quartz and water. – J. Geophys. Res., 1972, vol. 77, p. 3057–3067.
- Coleman R.G. Plate tectonic emplacement of upper mantle peridotites along continental edges. – J. Geophys. Res., 1971, vol. 76, p. 1212–1222.
- Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. – Geochim. et cosmochim. acta, 1953, vol. 3, N 1, p. 53-92.
- Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxid. – Ibid., 1957, vol. 12, p. 133-149.
- Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. -Science, 1961a, vol. 133, p. 1702-1703.
- Craig H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. – Ibid., 1961b, vol. 133, p. 1833–1834.
- Craig H. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. – In: Nuclear Geology on Geothermal Areas /Ed. E. Tongiorgy. Spoletto; Pisa, 1963, p. 17–53.
- Craig H., Gordon L. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. – In: Stable isotopes in oceanografic studies and paleotemperatures. Spoletto, 1965, p. 9–130.
- Craig H., Lupton J.E. Primordial neon, helium and hydrogen in oceanic basalts. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, vol. 31, p. 369–385.
- Dalziel J.W.D., Dott R.H., Winn R.D., Bruhn R.L. Tectonic relations of South Georgia Island to the Southermost Andes. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1975, vol. 86, p. 1034–1040.
- Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. -Tellus, 1964, vol. 16, p. 436-468.
- Dasch E.J., Hedge C.E., Dymond J. Effect of sea water interaction on strontium isotope composition of deep-sea basalts. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 19, N 2, p. 177-183.
- Davidson A., Rex D.C. Age of volcanism and rifting in southwestern Ethiopia. – Nature, 1980, vol. 283, N 5748, p. 657–658.
- Davies H.L. Peridotit-gabbro-basalt complex in eastern Papua: an 'overthrust plate of oceanic mantle and crust. — Austral. Bur. Miner. Resour. Bull., 1971, vol. 128.
- Davies H.L. Crustal structure and emplacement of ophiolite in southeastern Papua, New Guinea. – Colloq. Intern. CNRS Assoc. mafique-ultramafique orogenes, 1981, vol. 272, p. 17-33.
- Deines P. The carbon and oxygen isotopic composition of carbonatites from the Oka carbonatite complex, Quebec, Canada. – Geochim. et cosmochim. acta, 1970, vol. 34, p.1199–1225.
- Deines P., Gold D.P. The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonatites and their Bearing on the isotopic composition of

deep-seated carbon. - Ibid., 1973, vol. 37, N 7, p. 1709-1733.

- Deines P., Wickman F.E. A contribution to the stable carbon isotope geochemisty of iron meteorites. – Geochim. et cosmochim. acta, 1975, vol. 39, N 5, p. 547-557.
- Demaiffe D., Javoy M. <sup>14</sup>O/<sup>16</sup>O Ratios of Anorthosites and Related Rocks from the Rogaland Complex (SW Norvay). Contribs Miner. and Petrol., 1980, vol. 72, N 3, p. 311-317.
- Den Tex E. Origin of ultramafic rocks, their tectonic setting and hystory: a contribution to the discussion of the paper "The origin of ultramafic and ultrabasic rocks", by P.J. Wyllie. – Tectonophysics, 1969, vol. 7, p. 457–488.
- De Paolo D.J., Wasserburg G.J. Petrogenetic mixing models and Nd-Sr isotopic patterns. - Geochim. et cosmochim. acta, 1979a, vol. 43, N 4, p. 615-627.
- De Paolo D.J., Wasserburg G.J. Sm-Nd age of the Stillwater complex and the mantle evolution curve for neodimium. - Geochim. et cosmochim. acta, 1979b, vol. 43, N 7, p. 999-1008.
- De Roever W.R. Sind die alpinotipen Peridotitmassen viellricht tectonisch, verfrachtete Bruchstucke der Peridotitschall. – Geol. Rsch., 1957, B. 46, N 1.
- Dewey J.F., Bird J.M. Mountain belts and the new global tectonics. J. Geophys. Res., 1970, vol. 75, p. 2625–2647.
- De Wit M., Dutch S., Kligfield R., Allen R., Stern Ch. Deformation, serpentinisation and emplacement of a Dunite complex, Gibbs Island, South Shetland Island: possible fracture zone tectonics. – J. Geol., 1972, vol. 85, N 6, p. 3675-3681.
- Dick H.J. Partial melting in the joserphine peridotite I, the effect on mineral composition and its consequence for geobarometry and geothermometry. – Amer. J. Sci., 1977, vol. 277, p. 801-832.
- Dick J.B., Sinton J.M. Compositional layering in alpine peridotites: evidence for pressure solution creep in the mantle. – J. Geol., 1979, vol. 87, N 4, p. 403-416.
- Dmitriev, L. V. Petrochemical study of the basement of the Mid-Indian Ridge. – Initial Reps DSDP, 1974, vol. 21, p. 767-779.
- Dodson M.H. Simplified equations for doublespiked isotopic analysis. Geochim. et cosmochim. acta, 1970, vol. 34, N 11, p. 1241-1244.
- Douglas R.G., Savin S.M. Oxygen and carbon isotope analyses of Tertiary and Cretaceous microfossils from Shatsky rise and other sites in the North Pacific, leg. 32. - Initial Reps DSDP, 1975, vol. 32, p. 509-521.
- Dribus J., Godson W., Hahn K. et al. Comparative petrography of some Alpine ultramafic plutons in Western-North Carolina. - Compass Sigma Gamma Epsilon, 1976, vol. 53, p. 33-45.
- Echeverria L.M. Tertiary Mesozoic komatiites from Gorgona Island, Colombia: field relations and geochemisty. – Contribs Miner. and Petrol., 1980, vol. 73, N 3, p. 253–266.
- Eckerman H., Ubisch H., Wickman F.E. A preliminary investigation into the isotopic composition

of carbon from some alkaline intrusions. – Geochim. et cosmochim. acta, 1952, vol. 2, N 3, p. 207-210.

- Epstein S., Graf D.F., Degens E.T. Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. - In: Isotopic and cosmic chemistry. Amsterdam: North-Holland publ. co., 1964, p. 169-180.
- Epstein S., Sharp R.P., Cow A.J. Six-year record of oxygen and hydrogen isotope variation in South Pole firn. – Geophys. Res., 1965, vol. 70, p. 1809.
- Epstein S., Sharp R.P., Cow A.J. Antarctic ice sheet: Stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implication. – Science, 1970, vol. 168, p. 1570–1572. Epstein S., Taylor H.P. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>30</sup>Si/<sup>28</sup>Si, D/H
- Epstein S., Taylor H.P. <sup>16</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>30</sup>Si/<sup>28</sup>Si, D/H and <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios lunar samples. – In: Proc. 2nd Lunar Sci. Conf. Houston: M.I.T. press, 1971, vol. 2, p. 1421–1441.
- Epstein S., Taylor H.P. jun. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>30</sup>Si/<sup>28</sup>Si, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and D/H studies of Apollo 14 and 15 samples. – Geochim. et cosmochim. acta Suppl., 1972, vol. 2, p. 1429–1454.
- Eslinger E. V., Savin S. M. Oxygen isotope geothermometry of the burial metamorphic rocks of the Precambrian belt supergroup, Glacier National Park, Montana. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, vol. 84, N 8, p. 2549–2560.
- Etienn F. La Iherzolite rubanee de Baldissero-Canavese: These 3-eme Cycle. Nancy, 1971.
- Freund F., Gebras G., Demortier G. Carbon content of high-purity alkaline earth oxyde singla cristals grown by Arc Fusion. – J. Amer. Ceram. Soc., 1978, vol. 61, N 9/10, p. 429-434.
- Friedman I. Water and deuterium in fumice from the 1959-60 eruption fo Kilauea Volcano, Hawaii, U.S. – Geol. Surv. Prof. Pap., 1967, vol. 575 B, p. 120-127.
- Friedman I., Hardcastle K. A new technique for pumping hydrogen gas. – Geochim. et cosmochim. acta, 1970, vol. 34, N 1, p. 125–126.
- Friedman I., Lipman P.W., Obradovich I.D., Gleason I.D. Meteoric waters in Magmas. Science, 1974, vol. 184, N 4141, p. 1069–1072.
- Friedman I., O'Neil J.R. Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest. – Geol. Surv. Prof. Pap., 1977, vol. 440--KK.
- Friedrichsen H., Horteani G. Oxygen and Hydrogen isotope studies on minerals from alpine fissures and their gneissic host rocks, Western Taneru Window (Austria). - Contribs Miner. and Petrol., 1979, vol. 70, N 2, p. 149-152.
- Fuex A.N., Backer D.R. Stable carbon isotopes in selected granitic, mafic and ultramafic igneous rocks. – Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, N 11, p. 2509-2521.
- Garlick G.D. Oxygen, isotope fractionation in igneous rocks. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1966, vol. 1, p. 361-368.
- Garlick G.D., Epstein S. Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks. – Geochim. et cosmochim. acta, 1967, vol. 31, N 2, p. 181–214.

- Godfrey J.D. The deuterium content of hidrous minerals from east-central Sierra Nevada and Yosemite Park. – Ibid., 1962, vol. 36, p. 1215– 1245.
- Graham C.M., Sheppard S.M.F., Heaton T.H.E. Experimental hydrogen isotope studies. Systematics of hydrogen isotope franctionation in system epidote-H<sub>2</sub>O zoisite-H<sub>2</sub>O and ALO (OH)-H<sub>2</sub>O. - Ibid., 1980, vol. 44, N 2, p. 353-363.
- Grant N.K., Powell J.L., Burkholder F.R. The isotopic composition of strontium and oxygen in lavas from St. Helena, South Atlantic. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, vol. 31, p. 209–223.
- Gray J., Cumming G.L. Oxygen and strontium compositions and thorium and uranium contents of basalts from DSDP 37 cores. – Initial Reps DSDP, 1977, vol. 37, p. 607-609.
- Green D.H. The metamorphic aureole of peridotite at the Lizard, Cormwall. – J. Geol., 1964, vol. 72, N 5, p. 543-563.
- Green D.H. High temperature peridotite intrusions. — In: Ultramafic and Related Rocks /Ed. P.I. Wyllie. N.Y.: J. Wiley, 1967, p. 212-222.
- Greenbaum D. Magmatic processes of ocean ridges, evidence from the Troodos Massif, Cyprus. - Nature. Phys. Sci., 1967, vol. 238, p. 18-21.
- Gregory R.T., Taylor H.P. An oxygen isotope profile in a Section of Cretaceous oceanic crust, Samail ophiolite, Oman: Evidence for  $\delta^{18}$ O huffering of the oceanic by deep (> 5 km) Seawater – hydrothermal circulation at Mid-Ocean ridges. – J. Geophys. Res., 1981, vol. 86, p. 2737-2755.
- Hahn K., Heimlich R. Petrology of the dunite exposed at the Mincey Mine, Macon Country, North Carolina. – Southeast Geol., 1977, vol. 19, N 1, p. 39–53.
- Hamlyn P.R., Bonatti E. Petrology of mantle-derived ultramafics from the Owen fracture zone northwest Indian Ocean: implications for nature of the oceanic upper mantle. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1980, vol. 48. N 1, p. 65-79.
- Hart S.R. LIL-Element geochemistry, leg 34 basalts. – Initial Reps DSDP, 1976, vol. 34, p. 283-288.
- Hart S.R., Brooks C. The geochemistry and evolution of early precambrian mantle. - Contribs Miner. and Petrol., 1977, vol. 61, N 2, p. 109-128.
- Hart S.R., Schilling J.G., Powell J.L. Basalts from Iceland and along the Reykjanes rige: Sr isotope geochemistry. – Nature. Phys. Sci., 1973, vol. 246, p. 104-107.
- Hart S.R., Staudigel H. Ocean crust Seawater interaction: sites 417 and 418. – Initial Reps DSDP, 1979, vol. 51/53, pt 2, p. 1169-1176.
- Hawkesworth C.J., O'Nions R.K., Arculus R.J. Nd and Sr isotope geochemistry of Island arc volcanics Grenada, Lesser Antilles. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1979, vol. 45, N 2, p. 237– 248.

- Heaton H.T.E., Sheppard S.M.F Hydrogen and oxygen isotope evidence for sea – water – hydrethermal alteration and ore deposition, Troodos complex, Cyprus. – In: Volcanic processes in ore genesis. L.: Spec. publ. of the Geol. Soc. of London, 1977, N 7, p. 42-57.
- Hedge C.E. Strontium isotopes in basalts from the Pacific ocean basin. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 38, N 1, p. 88-94.
- Hoefs J. Ein Beitrag zur Geochemia des Kohlenstoffs in magmatischen und metamorphen Gesteinen. – Geochim. et cosmochim. acta, 1965, vol. 29, N 5, p. 399-428.
- Hoefs J. Ein Beitrag zur Isotopen-geochemia des Kohlenstoffs in magmatischen Gesteinen. – Contribs Miner. and Petrol., 1973, vol. 41, N 4, p. 277–300.
- Hoefs J., Stalder H.A. Die C-Isotopenzusammensetrung von CO<sub>2</sub> – Haltigen Feüssikeitseinschlussen in kluftquarzen der Zentralalpen. – Schweiz. miner. und petrogr., 1977, Bd. 57, N 3, S. 329-347.
- Hoernes S., Friedrichsen H. Oxygen and hydrogen isotope study of the Polymetamorphic Area of the Northern Otztal Stubai Alps (Tyrol). – Contribs Miner. and Petrol., 1978, vol. 67, N 3, p. 305-316.
- Hopson C.A., Frano S.J., Passagno E.A., Mattinson J.M. Preliminary report and geologic guide to the Jurassic ophiolite near Point Sal, Southern California coast: Prep. for 71 Annu. Meet. Cordilleran Section, GSA, Field Trip, 1975, N 5, p. 384.
- Hulston J.R., McCabe W.J. Mass spectrometric measurements in the thermal areas of New Zealand. Pt 2. Carbon isotopic ratios. - Geochim. et cosmochim. acta, 1962, vol. 26, N 3, p. 399-410.
- Hyndman R.D., Herzen R.P., Erickson A.J., Jolivet J. Heat flow measurments in deep crustal holes on the Mid-Atlantic Ridge. – J. Geophys. Res., 1976, vol. 81, N 23, p. 4053-4060.
- Jackson E.D., Green H.W., Moores E.M. The Vourinos ophiolite, Greece: cyclic units of lineated cumulates overlying harzburgite tectonite. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1975, vol. 86, p. 390– 398.
- Jackson E.D., Thayer T.P. Some criteria for distinguishing between stratiform, concentric and apline peridotite-gabbro complexes. - In: 24th Intern. Geol. Congr. Sect. 2, 1972, p. 289-296.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. The mean age of mantle and crustal reservoirs. - J. Geophys. Res., 1979a, vol. 84, N B13, p. 7411-7427.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Nd and Sr isotopic study of the Bay of Islands Ophiolite complex and the evolution of the source of midocean ridge basalts. – Ibid., 1979b, vol. 84, N B13, p. 7429-7445.
- Jaques A.L., Green D.N. Anhydrous melting of peridotite at O-15 Kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. - Contribs Miner. and Petrol., 1980, vol. 73, N 3, p. 287-310.
- James A.T., Baker D.R. Oxygen isotope exchange between illite and water at 22°C. - Geochim.

et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 2, p. 235-240.

- Javoy M. Stable isotopes and geothermometry. J. Geol. Soc. London, 1977a, vol. 133, p. 609– 636.
- Javoy M. <sup>14</sup>O/<sup>16</sup>O and D/H Ratios in High temperature peridotites. – In: Orogen mafic-ultramafic Assoc. Colloq. Grenoble, 6–11 juin, 1977b, p. 279–287.
- Javoj M., Fourcade S. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O rations in lunar fines and rocks. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1974, vol. 21, p. 377–382.
- Javoy M., Fouillac A.M. Stable isotope ratios in Deep Sea Drilling Project Leg 51 Basalts. --Initial Reps DSDP, vol. 51/53, pt 2, p. 1153-1158.
- Juteau T., Nicolas A., Dubessy J. et al. Structural relationships in the Antalya Ophiolite complex, Turkey: Possible model for an oceanic ridge. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1977, vol. 88, p. 1740– 1748.
- Kamatsu M. Recrystallisation of the high alumina pyroxene peridotite of the Uenzam area in Hidaka province, Hokkaido, Japan. – J. Geol. Soc. Japan, 1975, vol. 81, N 1, p. 11–28.
- Kanenori S., Shinya O., Hideki W., Susumi O. Isotope geochemistry and petrology of African carbonatites. – In: Physics and chemistry of the Earth. Oxford, 1975, vol. 9, p. 735-745.
- Karamata S. Zonality in contact metamorphic rocks around the ultramafic mass of Brezovica (Serbia, Yugoslavia). - In: Intern. Geol. Congr. 23rd. Prague, 1968, Proc. Sec., N 1, p. 197-207.
- Karig D.E. Origin and development of marginal basins in the vestern Pacific. – J. Geophys. Res., 1971, vol. 76, p. 2542–2561.
- Kay A.W., Sun S.-S., Lee-Hu C.N. Rb and Sr isotopes in volcanic rocks from the Aleutian Islands and Pribilof Island, Alaska. - Geochim. et cosmochim, acta, 1978, vol. 42, p. 263-273.
- Knauth I.P., Epstein S. Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular bedded cherts. – Ibid., 1976, vol. 40, N 9, p. 1095-1108.
- Knobel R., Freund F. Löslichkeit von Gasen in fester Phase: Bildung von CO<sub>2</sub> aus atomaren Kohlenstoff und Gittersanerstoff. – Fortschr. Miner., 1980, Bd. 58, Beih. 1, S. 72-73.
- Kobelski B.J., Gold D.P., Deines P. Variations in stable isotope composition for carbon and oxygen in some South African and Lesothan kimberlites. — Kimberlites, Diatremes and Diamonds: Their Geology, Petrology and Geochemistry. — In: Proc. of the Second Intern. Kimberlite Conf., 1979, Wash.: Amer. Geophys. Union, 1981, vol. 1, N 20, p. 252-271.
- Krogh T.E. A low contamination method for hydrotermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. – Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, p. 485-494.
- Krouse H.R., Modzeleski V.E. <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C abundances in components of carbonaceous chondrites and terrestrial samples. – Ibid., 1970, vol. 34, N 4, p. 459–474.

- Kolodny Y., Epstein S. Stable isotope geochemistry of deed sea cherts. – Ibid., 1976, vol. 40, N 10, p. 1195-1209.
- Kuroda Y., Suzuoki T. Hydrogen isotope composition of Deep-Seated water. - Contribs Miner. and Petrol., 1977, vol. 60, N 3, p. 311-315.
- Kyser T.K., O'Neil J.R., Carmichael I.S.E. Oxygen thermometry of Basic Lavas and Mantle Nodules. – Ibid., 1981, vol. 77, p. 11-23.
- Labevrie L. New approach to surface seawater palaeotemperatures using <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios<sup>3</sup> in silia of diatom frustules. – Nature, 1974, vol. 248, N 1, p. 40-41.
- Lang W.B. The origin of some natural carbon divide gases. – J. Geophys. Res., 1959, vol. 64, N 1, p. 51-75.
- Lanphere M.A., Coleman R.G., Hopson C.A. Sr isotope tracer study: of the Samail ophiolite, Oman. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1979, vol. 60, N 46, p. 963.
- Laughlin A.W., Brookins D.G., Gordon J.R. Variations in the initial strontium ratious of a single basalt flow. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1972, vol. 14, p. 79-82.
- Laurent R., Hebert R., Hebert Y. Tectonic setting and petrological features of the Quebec Appalachian ophiolites. – In: Ophiolites of the Canadian Appalachians and Soviet Urals. St John's, 1979, p. 53-77.
- Lawrence I.R., Taylor H.P. Deuterium and oxygen-18 correlation: Clay minerals and hybroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. – Geochim. et cosmochim. acta, 1971, vol. 35, N 10, p. 993-1003.
- Lawrence I.R., Taylor H.P. Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. – Ibid., 1972, vol. 36, N 12, p. 1377-1393.
- Lensch G. Die ultramafic der zone von Jvrea. Ann. Univ. sarav., 1971, Bd. 9, S. 5–146.
- Lipman P.W., Friedman J. Interaction of meteoric Water with Magma: An Oxygen-Isotope Study of Ash-Floor Sheets from Southern Nevada. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1975, vol. 86, N 5, p. 695-702.
- Lister C.R.B. On the thermal balance of a midocean ridge. – Geophys. J., 1972, vol. 26, p. 515-535.
- Loney R., Himmelberg G. Structure of the Vulcan Peak alpine-type peridotite, South-Western Oregon. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1976, vol. 87, N 2, p. 259-224.
- Long L.E. Isotope dilution analysis of common and radiogenic Sr using <sup>84</sup> Sr enriched spike. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1966, vol. 1, N 5, p. 289– 292.
- Longstaffe F.I. The oxygen-isotope geochemistry of archean granitoids. – In: Trondhjemites, dacites and related rocks /Ed. F. Barkner. (Developments in petrology: Vol. 6). Amsterdam etc.: Elsevier Sci. Publ. Co., 1979.
- Longstaffe F.I., Schwarez H.P. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O of Archean clastic metasedimentary rock: a petrogenetic indicator for Archean gneisses? – Geochem. et cosmochim. acta, 1977, vol. 41, N 9, p. 1303– 1312.

- Longstaffe F.I., Smith T.E., Muchlenbachs K. Oxygen isotope evidence for the genesis of Upper Paleizoic granitoids from southern Nova-Scotia. - Canad. J. Earth Sci., 1980, vol. 17, N 1, p. 120-131.
- Lux R.A., Davies G.F., Thomas J.H. Moving lithospheric plates and mantle convection. – Geophys. J. Roy. Astron. Soc., 1979, vol. 57, p. 209– 228.
- MacGregor I.D., Basu A.R. Geological problems in estimating mantle geothermal gradients. – Amer. Miner., 1976, vol. 61, p. 715–724.
- Mac Kenzie D.B. High temperature alpine-tipe peredotite from Venezuela. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1960, vol. 71, p. 303-318.
- Magaritz M., Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope studies of serpentinization in the Troodos ophiolite complex, Cyprus. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1974, vol. 23, N 1, p. 8– 14.
- Magaritz M., Taylor H.P. Oxygen, hydrogen and carbon isotopes studies of the Franciscan formation, Coast Ranges, Califfornia. – Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 2, p. 215– 235.
- Magaritz M., Whitford D.I., James D.E. Oxygen isotopes and the origin of high <sup>\$7</sup>St/<sup>\$6</sup>Sr andesites. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 40, N 2, p. 220-230.
- Malpas J., Stevens R.K., Strong D.F. Amfibolite associated with Neufaundland ophiolite: its classification and tectonic significance. – Geology, 1973, vol. 1, p. 45-47.
- Manzies M., Allen C. Plagioclase-Iherzolite relationships within two eastern Mediterranean ophiolites. – Contribs Miner. and Petrol., 1974, vol. 45, p. 197–213.
- Matsuhisa Y., Houma H., Matsubaya O., Sakai H. Oxygen isotope study of the Cretaceous granitic rocks in Japan. – Ibid., 1972, vol. 37, N 1, p. 65-74.
- Mattinson J.M. Preparation of Hf, HCl, HNO, acids at ultralow lead levels. - Anal. Chem., 1972, vol. 44, p. 1715-1716.
- McCrea, On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. – J. Chem. Phys., 1950, vol. 18, N 6, p. 849-857.
- McCulloch M.T., Wasserburg G.J. Sm-Nd and Rb-Sr chronology of continental crust formation. – Science, 1978, vol. 200, N 4345, p. 1003– 1011.
- McCulloch M., Gregory R.T., Wasserburg G.J., Taylor H.J. A neodimium, strontium, and oxygen isotopic study of the cretaceous Samail ophiolite and implications for the petrogenesis and seawater-hydrothermal alteration of oceanic crust. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1980, vol. 46, N 2, p. 201-211.
- Meijer A. Pb and Sr isotopic data bearing on the origin of volcanic rocks from the Mariana islandarc system. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1976, vol. 87, p. 1358-1369.
- Menzies M.M., Murthy V.R. Sr isotopic composition of clinopyroxenes from some mediterranean alpine lherzolites. – Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 12, p. 1577–1581.

- Menzies M.M., Murthy V.R. Strontium isotope geochemistry of Alpine tectonite lherzolites; data compatible with a mantle origin. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 38, N 2, p. 316– 354.
- Menzies M., Seyfried W.E. Basalt-sea-water interaction: trace element and strontium isotopic variations in experimentally altered glassy basalt. --Ibid., 1979, vol. 44, N 3, p. 463-472.
- Mertzman S.A. Jr. Strontium isotope geochemistry of a low potassium olivine tholeite and two basalt – pyroxene andesite magma series from the Medicine Lake Hidhland, California. – Contribs Miner. and Petrol., 1979, vol. 70, N 1, p. 81-88.
- Moorbath S., Walker G.P.L. Strontium isotope investigation of igneous rocks from Iceland. – Nature, 1965, vol. 207, N 4999, p. 837–841.
- Moores E.M. Petrology and structure of the Vourinous ophiolitic complex, northern Greece. – Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, vol. 118, p. 1-74.
- Moores E.M., Vine F.J. Troodos massif, Cyprus and other ophiolites as oceanic crust evaluation and implications. – Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1971, vol. A 268, p. 443–466.
- Moper K., Garlick G.D. Oxygen isotope fractionation between biogenic silica and ocean water. – Geochim. et cosmochim. acta, 1971, vol. 35, p. 1185-1187.
- Moutte J., Paris J.P. Observations nouvelles sur le grand massif ultramafique du Sud de la Nouvelle-Caledonie. – Bull. Bur. rech. géol. et minières. Sec. 4, 1977, N 1, p. 43-51.
- Muehlenbachs K. Oxygen isotope geochemistry of rocks from DSDP Leg 37. – Canad. J. Earth Sci., 1977, vol. 14, N 4, p. 771–776.
- Muchlenbachs K. The alteration and ageing of the basaltic layer of sea floor: oxygen isotope evidence from DSDP/IPOD Legs 51, 52, 53. – Initial Reps DSDP, 1979, vol. 51/53, pt 2, p. 1159– 1168.
- Muchlenbachs K., Anderson A.T., jun., Sigvaldsson G.E. Low-<sup>18</sup>O basalts from Iceland. – Geochim. et cosmochim. acta, 1974, vol. 28, p. 577– 588.
- Muchlenbachs K., Clayton R.N. Oxygen isotope studies of fresh and meathered submarine basalts. - Canad. J. Earth Sci., 1972, vol. 9, N 2, p. 172-184.
- Muchlenbachs K., Clayton R.N. Oxygen isotope geochemistry of submarine green stones. – Ibid., 1972, vol. 9, N 5, p. 471–478.
- Muehlenbachs K., Clayton R.N. Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. – J. Geophys. Res., 1976, vol. 81, N 23, p. 4365-4369.
- Muchlenbachs K., Sidurdsson H. Tertiary low.<sup>1</sup> <sup>0</sup> O basalts from N.W. Iceland. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1977, vol. 58, N 6, p. 5–29.
- Murata K., Friedman I., Gleason J.P. Oxygen isotope relations between diagenetic silica minerals in Monterey Shall, Tamblor range, California. – Amer. J. Sci., 1977, vol. 277, N 3, p. 259–272.
- Myashiro A. Classification, characteristics and origin of ophiolites. J. Geol., 1975, vol. 83, p. 249–281.

- Myashiro A. The Troodos ophiolitic complex was probably formed in an island arc. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 19, p. 218-224.
- Mysen B.O. Experimental determination of some geochimical parameters relating to conditions of equilibration of peridotite in the Upper mantle. – Amer. Miner., 1976, vol. 61, N 7/8.
- Mysen B.O. Experimental determination of nickel partition coefficients between liquid, pargasite and garnet peridotite minerals and concentration limits of behavior according to Henry's law at high pressure and temperature. – Amer. J. Sci., 1978, vol. 278, N 2.
- Naughton J.J., Terada K. Effect of eruption of Hawaiian volcances on the composition and carbon isotope content of associated volcanic and fumarolic gases. – Science, 1954, vol. 120, p. 580.
- Nicolas A., Bouchez J.I., Boudier F., Mercier J.C. Textures, textures and fabrics due to solid-state flow in some European Iherzolites. – Tectonophysics, 1971, vol. 12, p. 55–86.
- Nicolas A., Bouchez J.L., Boudier F. Interpretation cinematique des deformation plastiques dans le massif de lherzolite de Lanzo. – Ibid., 1972, vol. 14, p. 143–171.
- Nicolas A., Boudier F. Kinematic interpretation of folds in alpine-type peridotites. – Tectonophysics, 1975, vol. 25, N 3/4, p. 233-260.
- Nicolas A., Jackson E.D. Pepartition en deux provinces des peridotites des chaines alpines longeant la mediterranée: implacations geotectoniques. – Bull. Suis. Miner. Petrol., 1972, vol. 52, p. 479– 495.
- Nicolas A., Poirier J.P. Crystalline plasticity and solid-state flow in metamorphic rocks. N.Y.: Wiley. Intersci., 1976. 444 p.
- Nier A.O., Gulbransen E.A. Variations in the relative abudance of the carbon isotopes. - J. Amer. Chem. Soc., 1939, vol. 61, p. 697.
- Oberheusen G., Knobel R., Wengler H. et al. Löslichkeit von Gasen in fester Phase: Bildung von Kolbenwasserstoffen aus atomaren Kohbenstoff und Wasserstoff. – Fortschr. Miner., 1980, Bd. 58, Beih. 1, S. 102–103.
- Oman Ophiolite. Journ. Geophys. Res., 1981, vol. 86, N B 4, p. 2495-2782.
- O Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. - Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 5547-5558.
- O'Neil J.R., Ghent E.L. Stable isotope study of coexisting metamorphic minerals from Esplanade Range British Columbia. - Bull. Geol. Soc. Amer. 1975, vol. 86, N 12, p. 1708-1712.
- O'Neil J.R., Hedge C.E., Jackson E.D. Isotopic investigation of xenolits and host basalts from the Honolulu volcanic series. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1970, vol. 8, N 3, p. 253-257.
- O'Neil J.R., Taylor H.P. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. – Amer. Miner., 1967, vol. 52, N 9/10, p. 1414-1437.
- O'Neil J.R., Taylor H.R. Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. - J. Geophys. Res., 1969, vol. 74, p. 6012-6022.
- O'Nions R.K., Pankhurst P.J. Secular variation in the Sr-isotope composition of Icelandic volca-

nic rocks. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 21, p. 13-21.

- O'Nions R.K., Pankhurst R.J. Sr isotope and rare element geochemistry of DSDP Leg 37 basalts. – Ibid., 1976, vol. 31, p. 255–261.
- O'Nions R.K., Hamilton P.J., Evensen N.M. Variation in <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratious in oceanic basalts. – Ibid., 1977, vol. 34, N 1, p. 13-22.
- Ophiolites: Proc. Intern. Ophiolite Symp. Cyprus 1979/ Ed. A. Panayitou. Min. Agr. and Natur. Res. Geol. Surv. Dep. Nicosia, 1980.
- Packham G., Falvey D. An hypothesis for the formation of marginal seas in the Western Pacific. – Tectonophysics, 1971, vol. 11, N 2, p. 79– 109.
- Palmasson G. On heat flow in Iceland in relation on the Mid-Atlantic ridge. – In: Iceland and midèoceans ridges. Vis. Icl. Björnsson. Reykjavik., 1967, p. 111–127.
- Pamič J., Majer V. Ultramafic rocks of the Dinaride central ophiolite zone in Yuloslavia. – J. Geol., 1977, vol. 85, p. 553–569.
- Pankhurst R.J. Strontium isotope evidence for mantle events in the continental lithosphere. – J. Geol. Soc., 1977, vol. 134, N 2, p. 255–268.
- Perfit M.R., Lawrence J.R. Oxygen isotopic evidence for meteoric water interaction with the Captains Bay pluton Aleutian Islands. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1979, vol. 45, N 1, p. 16-22.
- Pineau F., Javoj M., Bottinga J. <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic ridge and their bearing on the problem of isotopic composition of deepseated carbon. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, vol. 29, N 2, p. 413-421.
- Piperov N.B., Penchev N.P. A study on gas inclusions in minevals. Analysis of the gases from micro-inclusions in allanite. – Geochum. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, p. 2075–2097.
- Prinzhofer A., Nicolas A., Cassard D. et al. Structures in the New Caledonia peridotites-gabbros: implications for oceanic mantle and crust. – Tectonophysics, 1980, vol. 69, p. 85–112.
- Ramberg H. Temperature changes associated with adiabatic decompression in geological processes. – Nature (L.), 1971, vol. 234, p. 539-540.
- Ramberg H. Mantle diapirism and its tectonic and magmagenetic consequences. – Phys. Earth and Planet. Inter., 1972, vol. 5, p. 45–60.
- Reuter J.H., Epstein S., Taylor H.P. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios of some chondritic meteorites and terrestrial ultramafic rocks. – Geochim. et cosmochim. acta, 1965, vol. 29, N 5, p. 481–488.
- Richard P., Allegre C.J. Neodymium and strontium isotope study of ophiolite and orogenic lherzolite petrogenesis. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1980, vol. 47, N 1, p. 65-74.
- Ripley E.M., Oumoto H. Oxygen and hydrogen isotopic studies of ore deposition and metamorphism at the Roul mine, Peru. – Geochim. et cosmochim. acta, 1979, vol. 43, N 10, p. 1633– 1643.

176

- Rodgers K.A. Ultramafic and related rocks from southern New Caledonia. – Bull. Bur. rech. géol. et minières. Sér. 4, 1976, N 1, p. 33-55.
- Russell R.D. A solution in closed form for the isotopic dilution analysis of Sr. - Chem. Geol., 1977, vol. 20, N 4, p. 307-314.
- Sackett W.M., Chung H.M. Experimental confirmation of the lack of carbon isotope exchange between methane and carbon oxides at high temperatures. – Geochim. et cosmochim. acta, 1979, vol. 43, N 2, p. 273-276.
- Sakai H., Tsutsumi M. D/H fractionation factors between serpentine and water at 100° to 500°C and 2000 bar water pressure, and D/H ratios natural serpentines. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 40, N 2, p. 231-242.
- Satake H., Matsuda J. Strontium and hydrogen isotope geochemistry of fresh and metabasalt dredged from the Mid-Atlantic ridge. – Contribs Miner. and Petrol., 1979, vol. 70, N 2, p. 153– 157.
- Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. - Geochim. et cosmochim. acta, 1970a, vol. 34, N 1, p. 25-42.
- Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. - Ibid., 1970b, vol. 34, N 1, p. 43-63.
- Schwarcz H.P., Clayton R.N., Mayeda T. Oxygen isotopic studies of calcareous and pelitie metamorphic rocks, New England. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1970, vol. 81, N 8, p. 2299-2316.
- Seyfried W.E., Dibble W.E. Seawater-peridotite interaction at 300°C and 500 bars: implications for the origin of oceanic serpentinites. – Geochim. et cosmochim. acta, 1980, vol. 44, N 2.
- Sharma T., Clayton R.N. Measurement of <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O varios of total oxygen of carbonates. Ibid., 1965, vol. 29, N 12, p. 1347–1354.
- Shaw H.R. Rheology of basalt in the melting range. - J. Petrol., 1969, N.10, p. 510-535.
- Shaw H.R. Mantle convection and volcanic periodicity in the Pacific, evidence for Hawaii. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, vol. 84, p. 1505– 1526.
- Sheppard S.M.F. Isotopic evidence for the origins of water during metamorphic processes in oceanic crust and ophiolite complexes. – In: Orogen mafic ultramafic Assoc. Colloq. Grenoble, 6– 11 juin, 1977, p. 135–147.
- Sheppard S.M.F., Epstein S. D/H and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1970, vol. 9, N 3, p. 232–239.
- Sheppard S.M.F., Dawson J.B. Hydrogen, carbon and oxygen isotopic studies of megacrist and matrix minerals from Lesothan and South African kimberlites. – In: Physics and Chemistry of the Earth. Progress Series, Oxford: Pergamon Press, 1975, vol. 9, N 48, p. 747-764.
- Spooner E.T.C. The strontium isotopic composition of seawater, and seawater-oceanic crust interaction. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, vol. 31, N 1, p. 167-174.
- Spooner E.T.C., Beckinsale R.D., Fyfe W.S., Sme-

wing J.D. <sup>16</sup>O enriched ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria (Italy), Pindos (Greece) and Troodos (Cyprus). – Contribs Miner. and Petrol., 1974, vol. 47, N 1, p. 41–62.

- Spooner E.T.C., Beckinsale R.D., England P.C., Senior A. Hydration, <sup>18</sup>O enrichment and oxidation during ocean floor hydrothermal metamorphism of ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria, Italy. Geochim. et cosmochim. acta, 1977a, vol. 41, N 7, p. 857–871.
- Spooner E.T.C., Chapman H.J., Smewing J.D. Strontium isotopic contamination and oxydation during ocean floor hydrothermal metamorphism of the Ophiolitic rocks of the Troodos Massif, Cuprus. – Ibid., 1977b, vol. 41, N 7, p. 873– 890.
- Stakes D.S., O'Neil S.R. Mineralogy and stable isotope geochemistry of hydrothermaly altered oceanic rocks. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1982, vol. 57, p. 283-304.
- Steck A., Treche J.C. Carte géologique de l'antiforme peridotitique de Finero avec des observations sur les phases de formation et de recristallisation. – Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1976, Bd. 56, N 3,. S. 501-512.
- Steinmann G. Geologische Beobachtungen in den Alpen (II). Die Schardtsche Überfaultungstheorie und die geologische Bedeutung der Tiefseeabsatze und der ophiolithischen Massengesteine. – Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg, 1906, Bd. 16, S. 1-49.
- Stolper E. A phase diagram for mid-ocean ridge basalts: Preliminary results and implications for petrogenesis. - Contribs Miner. and Petrol., 1980, vol. 74, N 1, p. 13-27.
- Sun S.-S., Bor-ming J. Lead and strontium isotopes in postglacial basalts from Iceland. - Nature, 1975, vol. 255, N 5509, p. 527-530.
- Sun S. S., Hanson G.N. Evolution of the mantle: geochemical evidence from alkali basalt. – Geology, 1975, vol. 3, N 6, p. 297–302.
- Sun S.S., Nesbitt R.W., Sharaskin A.Ja. Geochemical characteristics of mid-ocean ridge basalts. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1979, vol. 44, N 1, p. 119-138.
- Surendre P., Schilling J.G. \*7 Sr/\*6 Sr, K, Rb, Cs, Ba and Sr variations along the Galapagos spreading center. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1980, vol. 61, N 17, p. 404.
- Suwa K.S.O., Wada H., Osaki S. Isotope geochemistry and petrology of African carbonatites. – In: Physics and Chemistry of the Earth. Progress Series. Oxford: Pergamon press, 1975, vol. 9, N 48, p. 735-746.
- Suzuoki T., Epstein S. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. – Geochim. et cosmochim. Acta, 1976, vol. 40, p. 1229-1240.
- Talkington R.W., Jameson R.A. The geology of the St. Anthony Complex, Northwestern Newfaundland. – A note. In: Ophiolites of the Canadian Appalachians and Soviet Urals. St. John's, 1979, p. 43-52.
- Tatsumoto M. Isotopic composition of lead in oceanic basalts and its implication to mantle evolu-
tion. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 38, N 1, p. 63-87.

- Taylor H.P. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. Contribs Miner. and Petrol., 1968, vol. 19, N 1, p. 1-71.
- Taylor H.P. Oxygen isotope studies of anorthosites, with special reference to the origin of bodies in the Adirondak mauntains. Origin of Anorhhosites. - N.Y. State Mus. and Sci. Serv. Mem., 1970, vol. 18, p. 111-134.
- Taylor H.P. Water-rock interactions and origin of H<sub>2</sub>O in granitic batholiths. J. Geol. Soc. London, 1977a, vol. 133, N 6, p. 509–558.
- Taylor H.P. Stable isotope studies of Spreading centers and their bearing on the origin of granophyres and plagiogranites. - In: Orogen mafic ultramafic Assoc. Colloq. Grenoble, 6-11 juin, 1977b, p. 149-165.
- Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 38, N 1, p. 177-210.
- Taylor H.P., Coleman R.G. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratious in coexisting minerals in glaucophan-bearing metamorphic rocks. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1967, vol. 79, N 12, p. 1727–1756.
- Taylor H.P., Coleman R.G. Oxygen isotopic evidence for meteoric – Hydrothermal alteration of the Jabal at Tire igneous complex, Saudi Arabia. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1977, vol. 58, N 6, p. 516.
- Taylor H.P., Duke M.B., Silver L.T., Epstein S. Oxygen isotope studies of minerals in stony meteorites. – Geochim. et cosmochim. acta, 1965, vol. 29, N S, p. 489-512.
- Taylor H.P., Epstein S. Relationship between <sup>18</sup>O/ <sup>16</sup>O ratious in coexisting minerals in igneous and metamorphic rocks, part I: Principles and experimental results. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1962a, vol. 73, N 4, p. 461–480.
- Taylor H.P., Epstein S. Relationship between <sup>10</sup>O/<sup>16</sup>O ratious in rocks and coexisting minerals in igneous and metamorphic rocks, pt 2: Applications to petrologic problems. – Ibid., 1962b, vol. 73, N 6, p. 675–694.
- Taylor H.P., Epstein S. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratious in rocks and coexisting minerals of the Skeargaard instrusion. – J. Petrol., 1963, vol. 4, N 1, p. 51– 74.
- Taylor H.P., Epstein S. Oxygen and silicon isotope ratios of lunar rock 12013. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1970, vol. 9, N 2, p. 208– 210.
- Taylor H.P., Epstein S. <sup>10</sup>O/<sup>16</sup>O ratious of Apollo II lunar rocks and minerals. – Geochim. et cosmochim. acta, 1970, Suppl. I, vol. 2, p. 1613– 1623.
- Taylor H.P., Epstein S. Oxygen and silicon isotope ratios of the Luna 20 soil. – Ibid., 1973, vol. 37, N 4, p. B2, p. 1107–1109.
- Taylor H.P., Frechen J.J., Degens E.T. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher Ice District, West Germany and the AlnöDistrict, Sweden. - Ibid., 1967, vol. 31, N 3, p. 407-430.

Taylor H.P., Turi B. High <sup>18</sup>O igneous rock from

the Tuscau magmatic province, Italy. - Conrtibs Miner. and Petrol., 1976, vol. 55, N 1, p. 33-54.

- Thayer T.P. Some critical differences between aplin type and stratiform peridotit-gabbro complexes. – In: Intern. Geol. Congr. 21st Sess. Copenhagen, 1960, vol. 13, p. 247-249.
- Thayer T.P. Principal features and origin of podiform chromite deposits and some observations on the Guleman-Soridag district, Turkey. - Econ. Geol., 1964, vol. 59, p. 1497-1524.
- Thayer T.P. Syncrystallisation and subsolidus deformation in ophiolitic periodotite and gabbro. – Amer. J. Sci., 1980, vol. 280a, N 1, p. 269– 283.
- Toksöz M.N., Bird P. Formation and evolution of marginal basins and continental plateaus, Maurice Eving Series I. Island arc Deep Sea Trenches and Back-Akc Basins/ Ed M. Talvani, W.C. Pitman. Amer. Geophys. Union., 1977, p. 379-393.
- Tomlinson R.H., Das Gupta A.K. The use of isotope dilution in determination of geologic age of minerals. - Canad. J. Chem., 1953, vol. 31, p. 909-914.
- Turi B., Taylor H.P. Oxygen isotope studies of potassic volcanic rocks of the Roman province, Central Italy. – Contribs Miner. and Petrol., 1976, vol. 55, N 1, p. 1–31.
- Ultramafic and Related Rocks/Ed. P.I. Willie. N.Y.: Wiley, 1967.
- Urey H.C. The thermodinamic properties of isotopic substances. - J. Chem. Soc., 1947, vol. 29, p. 562-581.
- Vogel D.E., Garlick G.D. Oxygen isotope ratios in metamorphic eclogites. - Contribs Miner. and Petrol., 1970, vol. 28, N 3, p. 183-191.
- Walters L.J., Claypool G.E., Choquette P.W. Reaction rates and δ<sup>18</sup>O variation for the carbonate phosphoric acid preparation method. Geochim. et cosmochim. acta, 1972, vol. 36, N 2, p. 129–140.
- Webster R.K. Mass spectrometric isotope dilution analysis. – In: Methods in Geochemistry/Eds. A.A. Smalesá. L.R. Wager. N.Y.: Intersci. Publ. Inc., 1960, p. 202-246.
- Wenner D.B., Taylor H.P. Temperature of serpentinization of ultramafic rocks based on <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O fractionation between coexisting serpentine and magnetite. – Contribs Miner. and Petrol., 1971, vol. 32, N 3, p. 165–185.
- Wenner D.B., Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. – Amer. J. Sci., 1973, vol. 273, N 3, p. 207–239.
- Wenner D.B., Taylor H.P. D/H and <sup>1 \*</sup>O/<sup>16</sup>O studies of serpentinization of ultramafic rocks. – Geochim. et cosmochim. acta, 1974, vol. 38, N 8, p. 1255-1286.
- White D.E., Barnes I., O'Neil J.R. Thermal and mineral waters of nonmeteoric origin, California Coast Ranges. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, vol. 84, p. 547–560.
- White W.M., Schilling J.G. The nature and origin of geochemical.variation in Mid-Atlantic Ridge

basalts from Central North Atlantic. – Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, N 10, p. 1501–1516.

- Whitford D.J. Strontium isotopic studies of the volcanic rocks of the Saunda ars, Indonesia, and their petrogenetic implications. Ibid., 1975, vol. 39, N 9, p. 1287-1302.
- Whitford D.J., Compston W., Nicholls I.A., Abbatt M.J. Geochemitsry of late Cenozoic lavas from Eastern Indonesia: role of subducted sediments in petrogenesis. – Geology, 1977, vol. 5, N 9, p. 571–575.
- Wickman F.E. The cycle of carbon and stable carbon isotopes. – Geochim. et cosmochim. acta, 1956, vol. 9, N 3, p. 136-153.
- Williams H., Talkington R. W. Distribution and tectonic setting of ophiolites and ophiolitic melanges in the Appalachian Orogen. – In: Ophiolites of the Canadian Appalachians and Soviet Urals. St. Jhon's, 1979, p. 3–19.
- Wood D.A., Gibson I.L., Thompson R.N. Elemental mobility during zeolite facies metamorphism of the tertiary basalts of Eastern Iceland. - Contribs Miner. and Petrol., 1976, vol. 55, N 3, p. 241-254.

- Yamaguchi M., Armstrong R.L., Russell R.D., Slawson W.F. Strontium and Lead isotopic investigations of igneous rocks from the Mid-Atlantic Ridge: DSDP, Leg 37. – Initial Reps DSDP, 1977, vol. 37, p. 613-616.
- Yen H.-W., Savin S.M. The extent of oxygen isotope exchange between clay minerals and sea water. – Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 7, p. 743-748.
- Yen H.-W., Savin S.M. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: O-isotope evidence. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1977, vol. 88, N 9, p. 1321–1330.
- Yen H.-W., Epstein S. Hydrogen isotope exchange between clay minerals and sea water. – Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, N 1, p. 140– 143.
- Yurkovich S.P. The Corundum Hill dunite, Macon Country, North Carolina. – Southeast Geol., 1977, vol. 19, N 1, p. 55–68.
- Zindler A., Hart S.R., Frey F.A. Nd and Sr isotope ratious and rare Earth element abundances in Reykjanes peninsula basalts: evidence for mantle heterogeneity beneath Iceland. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1979, vol. 45, N 2, p. 249-262.

## СОДЕРЖАНИЕ

	2
предноловие	

## Часть первая

## ГЕОЛОГИЯ ОФИОЛИТОВ И ИХ ИЗОТОПНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Глава I	
Некоторые проблемы в изучении офиолитов (А.А. Савельев)	5
Понятие офиолитовой ассоциации	5
Характеристика членов ассоциации	7
Тектонизированные перидотиты	7
Жильная серия дунитов. пироксенитов, хромитов и габброидов среди перидотитов	10
Расслоенный ультрабазит-таббровый комплекс.	12
Комплекс субинтрузий и лав ультраосновного, основного и кислого состава	16
Породы основного и ультраосновного состава	16
Породы кислого состава	18
	26
Структура и истрологии офислитов воикаро-сынынского массава (1.1. Савелеева)	20
Структурное положение офиолитов	26
Геологическое строение разреза офиолитов	28
Эволюция минеральных парагенезисов, структура и петрология пород офиолитовой ассо-	•••
циации	32
Ультраосновные тектониты	32
Породы полосчатой серии	49
Диабазы	52
Тоналиты	52
Глава III	
Геохимия изотопов стронция в породах офиолитовых ассоциаций складчатых поясов кон-	
тичентов и океанических базальтов (В.И. Виноградов, М.И. Буякайте)	53
Обзор проблемы.	53
Офиолиты массива Троодос.	54
Офиолиты массива Бей-оф-Айленис.	56
Офиолиты аллохтона Семайл	61
Лериолитовые массивы Запалного Срепиземноморыя	62'
Изотопный состав стронция в современных океанических базальтах	64
Взаимодействие океанических базальтов с морской водой	65
Толенты океанических хребтов	69
Вулканиты океанических островов	69
Смещение мантийного и корового материала	70
Изотопный состав стронция в породах Войкаро-Сынынского массива	76
Ультраосновные породы	79
Основные породы	82
Тоналиты	84
Frank IV	
і лара і у Малані кислараля и валараля как инликатары усларий праблезарения глубинных па.	
потоны каклорода в водорода как явдякаторы усковна прообразования тлубинных по-	86
pod (D.1. Intrpostruu)	00
Оозор проолемы.	80
магматические породы мантикного происхождения	00
Изверженные породы, контаминированные осадочным веществом	8/
Природные воды и их взаимодействие с изверженными породами	.89
Гидротермальные изменения в породах океанического дна	91
Вторичные преобразования пород офиолитовых комплексов	92
Изотопный состав кислорода и водорода в породах Войкаро-Сыныйнского массива	96

### Глава V

Глава VJ

Изотопный состав углерода в породах	глубинного	(предположительно	мантийного) проис-	
хождения (В.Н. Кулешов)	• • • • • • • •		• • • • • • • • • • • • • •	107
Углеродное вещество кимберлитов	• • • • • • • •		• • • • • • • • • • • • • •	107
Алмазы	•••••		• • • • • • • • • • • • • •	107
Карбонатное вещество кимберлитов				109
Карбонатиты	• • • • • • • •		• • • • • • • • • • • • •	111
Интрузивные карбонатиты	• • • • • • • •			111
Эффузивные карбонатиты	• • • • • • • •		• • • • • • • • • • • • •	112
Углерод в магматических породах	• • • • • • •			114
Карбонатный углерод	•••••		• • • • • • • • • • • • • •	114
Рассеянный некарбонатный углерод.	• • • • • • • •			115
Углерод вулканических газов.				117
Изотопный состав углерода в породах В	юйкаро-Сын	ыннского масснва		118
Карбонатные породы				118
Углерод газово-жидких включений.	• • • • • • • •			119

#### Часть вторая

### АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рубидий и стронций (М.И. Буякайте, В.И. Виноградов) 125
Метод изотопного разбавления
Уравнения изотопного разбавления для стронция
Расчет коэффициента дискриминации масс
Расчет содержания рубиция
Опорные и трасерные растворы
Выбор соотношений между трасером и образцом при изотопном разбавлении
Ошибка измерения содержания рубидия 131
Ошибка измерения содержания стронция 134
Химическая обработка проб 136
Разложение проб
Хроматографическое выделение рубидия и стронция
Методы очистки применяемых реактивов
Изотопный анализ рубиция и строиция 143
Общая конструкция масс-спектрометра МАТ-260
Основные характеристики прибора
Глава VII.
Метолика вылеления кислорола и волорола из гориых порол лля изотопиого анализа
(Б.Г. Покровский).
выделение водорода из природных вод и гидроксклющержащих минералов
Глава VIII
Выделение углерода из пород для изотопного анализа (В.Н. Кулешов)
Выделение углеродных соединений из силикатных пород для изотопного анализа углерода 150
Разложение карбонатов для подготовки проб к изотопному анализу углерода и кислорода 159

Заключение	163
Литература	165

# CONTENTS

oduction	;
	۰.

### Part one

## GEOLOGY OF OPHIOLITES AND THEIR ISOTOPIC FEATURES

Chapter I	
Some problems in studying ophiolites (A.A. Savelyev)	5
The notion of ophiolitic assemblage	• 5
Description of assemblage members	7
Tectonised peridotites	7
Veined series of dunites, pyroxenites, chromites and gabbro among peridotites	10
Layered ultrabasite-gabbro complex	12
Complex of ultrabasic, basic and acid subintrusions and lavas	16
Basic and ultrabasic rocks	16
Acid rocks	18
Chapter II	
Structure and petrology of ophiolites of the Voikar-Syninsky massif (G.N. Savelyeva)	26
Structural environment of ophiolites	26
Geological structure of ophiolitic sequence	28
Evolution of mineral parageneses, structure and petrology of rocks of an ophiolitic assemblage	32
Ultrabasic tectonites	32
Layered series rocks.	49
Diabases	52
Tonalites	52
Chanter III	
st isotopes reachemistry in the racks of anhiolitic assemblages in the folded belts of continents	
The horizon baselite ( $V \mid Vinogradov \mid M \mid Ruinkaite$ )	53
	50
Onbiolities of Troodes massif	53
Onhiolites of Ray of Ielande massif	56
Onbiolites of allochthone of Samail	61
I herzolite massife of the West Mediterranean	62
Isotonic composition of strontium in recent oceanic baselts.	64
Interaction between oceanic basalts and sea water	65
Tholeijtes of oceanic ridges	69
Volcanites of oceanic ridges	69
Interaction of mantle and crust material	70
Isotopic composition of strontium in the rocks of the Voikar-Syninsty massif	76
Ultrabasic rocks	79
Basic rocks	82
Tonalites	84
Chanter IV	
H and O isotopes as indicators of environments during transformation of deep rocks (B.G. Pok-	
rovsky)	86
Review of the problem	86
Magmatic rocks of mantle origin	86
Sediments and igneous rocks contaminated by sedimentary matter.	87
Natural waters and their interaction with igneous rocks	89
Hydrothermal alterations of oceanic bottom rocks	91
Secondary transformation of ophiolitic assemblage rocks	92
Isotopic composition of oxygene in the rocks of the Voikar-Syninsky massif	96

Chapter V Isotopic composition of carbon in the re	ocks of abyssal	(presumably mantle)	origin (V.N. Kuleshov) . 107
Gerbonic matter of kimberlites			
Diemonds			
Carbonat matter of kimberlites	· · · · · · · · ·	<i></i>	109
Carbonatites	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •		111
Intrusive carbonatites			
Effusive carbonatites			
Carbon in magmatic rocks	• • • • • • • •		
Carbonate carbon	• • • • • • • • •		
Dispersed non-carbonate carbon			
Carbon of volcanic gases			
Carbon isotopic composition in the rock	ts of the Voika	ur-Syninsky massif	
Carbonate rocks			
Carbon of gas-liquiud inclusions	<i>.</i>		•••••••••••••••••••

### Part two

## ANALYTICAE METHODS OF ISOTOPIC INVESTIGATIONS

Chapter VI	
Rubidium and strontium (M.I. Bujakaite, V.I. Vinogradov)	5
Method of isotopic dilution	5
Equation of isotopic dilution for strontium	5
Calculation of mass discrimination coefficeent	7
Calculation of rubidium content	9
Stock and trace solutions	0
Tracer-sample ratios during isotopic dilution	1
Precision of Rb content measurements	1
Precision of Sr content measurements 13	4
Chemical treatment of samples	6
Decomposition of samples	7
Chromatographic extraction of Rb and Sr	8
Purification of reagents	2
Isotopic analysis of Rb and Sr	3
General design of mass-spectrometer MAT-260	3
Main parameters of the instrument	5
Chapter VII	
Extraction of oxygen and hydrogen from rocks for isotopic analysis (B.G. Pokrovsky) 15	1
Oxygen separation from silicates	1
Hydrogen senaration from natural waters and hydroxyl-containing minerals	â
	Ť
Chapter VIII	
Extraction of carbon from silicate rocks for isotopic carbon analysis (V.N. Kuleshov)	6
Extraction of carbon compounds from silicate rocks for isotopic carbon analysis	6
Decomposition of carbonates for preparing of samples for isotopic carbon and oxygen analysis 159	9
Conclusion	3
Bibliography	5

### ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ В ОФИОЛИТАХ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

### Труды, вып. 376

Утверждено к печати ордена Трудового Красного Знамени Геологическим институтом АН СССР

Редактор Л.А. Антоненко Редактор издательства Л.С. Тапельзон Художник А.А. Кущенко Художественный редактор И.Ю. Нестерова Технический редактор Н.М. Бурова Корректор Т.И. Шеповалова

#### ИБ № 27506

Подписано к печати 06.04.83. Т – 05581 Формат 70х100 1/16. Бумага офсетная № 1 Печать офсетная. Усл.печ.л. 15,0 Усл.кр.-отт. 15,3. Уч.-изд.л. 17,8 Тираж 600 экз. Тип.зак. 187. Цена 2 р. 70 к.

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